

改性纳米多孔铜在超级电容器中的应用

王莹, 王鹏, 宋文学

(西安航空学院, 陕西 西安 710077)

摘要: 超级电容器是一类电化学能量储存装置, 被广泛应用于混合动力汽车、新能源收集转换、大功率工程机械和移动电子设备等领域。超级电容器的电极材料要求具备有效可控的多孔结构和比表面积, 合理的孔径分布以及良好的导电性和易成型。纳米多孔铜是一类具有高导电性、高比表面积、孔径可控以及良好电容特性的多孔材料, 可作为超级电容器的集流体负载更多的活性物质, 进而大大提高超级电容器的能量密度。此外, 改性纳米多孔铜可增强多孔铜基底的物化稳定性并且保留了更多活性位点, 为超级电容器的电极可控设计提供了一定的思路。

关键词: 超级电容器; 纳米多孔铜; 电极; 改性

中图分类号: TB383; TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-1022-07

随着全球人口急剧增加, 生态环境逐渐恶化, 资源日益贫乏, 以环保和可再生为特质的新能源越来越得到各国政府和专家学者们的重视^[1,2]。超级电容器是应运而生的一类适合快速储存-释放能量的电化学能量储存装置的统称, 这些装置具有接近于电池的能量密度^[3,4]。由于超级电容器充放电过程始终是物理过程, 故而安全可靠, 性能稳定, 被视为本世纪最有希望的新型绿色能源。

超级电容器分为双电层电容器、赝电容器和混合型超级电容器, 其核心部件是电极。双电层电容器的电极主要由碳基材料组成, 例如活性炭^[3]、碳纳米管^[5,6]、石墨烯等^[7,8]; 赝电容器则以过渡族金属氧化物或导电聚合物为电极材料; 对于混合型超级电容器, 一极采用传统的电池电极并通过电化学反应来储存和转化能量, 另一极则通过双电层来储存能量, 可获得远大于普通超级电容器的能量密度^[9]。

超级电容器要求电极材料必须具备有效可控的多孔结构和比表面积, 合理的孔径分布以及良好的导电性和易成型, 目前广泛使用的电极材料是碳基电极材料。常用的碳材料有活性炭、碳纳米管、石墨烯等。其中, 活性炭的制备来源丰富且孔隙结构发达, 有微孔(<2 nm), 介孔(2~50 nm), 大孔(>50 nm), 但只有孔径在 2 nm 以上的多孔才能保证电解液离子的自由进出, 孔径太大会增加内阻, 造成导电性下降进而影响电容器的能量密度。因此, 控制孔径分布和孔结构是活性炭材料的首要问题。此外, 活性炭纤维具有

良好的导电性但表观密度太低导致比电容不高。碳纳米管(CNTs)分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs), 由于具有独特的孔结构, 优异的电子性能, 良好的机械和化学稳定性, 已经被广泛应用于储能元件的电极材料。相比活性炭, 碳纳米管比表面积较小(一般<500 m²/g), 若要提高其能量密度, 需要进行化学活化或者采用复杂的制备工艺来改善。此外, 碳纳米管的制备提纯非常困难, 生产成本很高, 因此限制了其实际应用。石墨烯是一类具有高导电导热、高电子迁移速度及优异的光学、力学、磁学等性能的电极材料, 在柔性电池、显示屏、感光元件等领域具有极大的应用潜力^[10-13]。然而, 由于石墨烯片容易发生层叠而不能达到理论上的高比表面积^[14], 因此学者们仍在致力于开发出更优秀的碳电极材料。

与传统多孔金属不同, 纳米多孔金属是一类新型轻量化多孔材料, 纳米级的孔径使其在催化、传感、燃料电池等方面具有广泛的应用价值^[15-17]。目前来说, 多孔材料的制备方法包括: 粉体烧结法^[18]、模板法^[19]、去合金化^[20-22]、溶胶-凝胶法^[23]等。与多孔碳电极材料相比, 可控的工艺过程使其可调节的纳米孔径范围更宽, 同时具备了作为集电极的接触电阻小, 导电性、成型性好的特点, 非常适宜作为超级电容器电极的支撑材料, 具有广阔的发展前景。本文将简要阐述纳米多孔铜的发展进程及电化学特性, 并对改性纳米多孔铜在超级电容器中的应用价值进行初步探索。

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 西安航空学院机电技术研究所科研基金(JDKYJJ2017)

作者简介: 王莹, 女, 1979年生, 博士, 讲师, 西安航空学院机械工程学院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-84253390, E-mail: ying.gongzuo@163.com

1 纳米多孔铜的发展进程

纳米多孔金属的发展起源需要追溯到印加文明时期,人们采用损耗镀金工艺开始。当时的人们,在制造一些金的饰品时,会将金银铜等合金放置于一些腐蚀性的溶液中,通过腐蚀去掉合金表面中的活泼组分,例如:银、铜,再经过一些抛光处理,得到具有漂亮的黄金色泽的工艺品,其中的黄金组分可高达90%以上^[24]。在20世纪20年代,美国科学家Raney首先发现,在碱性溶液中腐蚀镍铝合金或镍铝合金粉末可得到具有高催化活性的粉末型泡沫镍(Raney Nickel)^[25]。这种方法后来又被拓展用于制作雷尼铜、雷尼钴等催化剂。Hayes等^[26]在2006年通过Mn-Cu合金获得了均匀整体的纳米多孔铜(Nanoporous copper, NPC)。在2009年,有人^[27]通过Cu-Al合金获得了单片式纳米多孔铜。至此,关于纳米多孔铜的研究大量涌现,由于纳米多孔铜不仅具有良好的导电性并且兼具了多孔材料质轻、比表面积大以及独特的纳米效应,在增强拉曼光谱^[28]、鲁棒性^[29]、电催化还原^[30]、热交换^[31]、锂离子电池^[32]等领域有着突出的应用价值。

2 纳米多孔铜电极的制备方法

目前,制备纳米多孔铜最常用的方法为:电沉积法^[30,33]和脱合金法(电化学脱合金^[29]或化学去合金^[28,31,32])。2003年,Shin^[33]等人利用阴极析出的氢气气泡作为“模板”进行电沉积铜,利用金属离子在氢气气泡之间的孔隙中被还原可形成多孔沉积层的原理,快速简便地制备出三维多孔金属薄膜,将其作为沉积模板,为制备燃料电池、固体-气体传感器等功能材料提供了新的思路。此外,氢气气泡生成的纳米多孔铜金属电极在可充锂电池^[34]、催化还原甲醇^[35]等方面也展现出良好的性能,得益于其自身的高导电及高比表面积特性。不过,用氢气气泡模板法获得的三维多孔铜薄膜需要沉积于铜片基底上,制备时需要考虑电流密度和温度、电解质和添加剂等因素^[35]。此外,电极的储存和在循环使用后的稳定性也需要进一步的考虑。

脱合金法可简便、有效地获得孔径可调、孔隙分布均匀的纳米多孔铜。梁淑华课题组^[36-38]以活泼原子占比高于50%的Cu-Zn和Cu-Al合金为前驱体,获得了孔径在40~600 nm,孔径可调,孔隙分布可控的纳米多孔铜。孔径的大小由前驱体合金的成分和组织决定^[38],而孔隙分布受腐蚀液pH值的影响,呈现出多样化,但同种去合金条件下获得的孔径都能符合正态分布。

由于纳米多孔金属的高比表面积、高导电性和催化活性,作为各类催化剂已逐渐被人们熟知。然而,

将其作为电极衬底材料,合成新的复合电极应用于超级电容器方面的研究仍处于起步阶段。时至今日,科研工作者们通过直接脱合金法或结合化学(电化学)沉积、水热、极化等方法开发出了一些可以应用于超级电容器的纳米多孔金属复合电极,包括:纳米多孔金^[39]、银^[40]、铜^[41]以及纳米多孔铜钛^[42]、镍铜^[43]、镍锰合金^[44]等。值得注意的是,以纳米多孔金属作为复合电极衬底材料时,除了应负载更多的电活性物质之外,还应具备良好的循环稳定性。而采用脱合金法获得的纳米多孔铜,内部结构中存在着脆性和性能不足等问题,在今后的工作中应考虑如何将其优化以最大化地满足电极的使用需求。

综上所述,若想充分发挥出纳米多孔铜有效可控的多孔结构及自身优势,提高其在超级电容器中的应用潜力,还需对电极的改性工艺进行深入地研究。

3 纳米多孔铜在超级电容器中的应用

3.1 电极微观形貌对超级电容器性能的影响

从零维到多维,电极活性材料的微观形貌对超级电容器的传质效果和综合性能起着决定性的作用。以单层石墨烯为例,Liu等^[45]发现了石墨烯的弯曲形态比扁平形态能更有效地防止石墨烯片层和片层之间的重新堆叠,因此电解液更容易进入其孔隙内部。

同时,一些特殊的一维和二维结构可使电极活性材料的性能得到提升。刘文博等^[46,47]采用三维纳米多孔铜为基片,通过原位生长获得了三维纳米多孔铜/一维氧化亚铜纳米线网络型和三维纳米多孔铜/二维氧化亚铜纳米片阵列型锂离子电池负极,当负极材料中的氧化亚铜为二维纳米片时,较一维纳米线具有更高的首次放电比容量(2.4~3.2 mAh/cm²),2种锂离子电池负极均具有良好的循环充放电性能。Ni(OH)₂、Co₃O₄与石墨烯的复合材料作电极,由于具有独特的纳米片结构使得超级电容器在使用过程中显示出更加优异的性能^[48,49]。Huang等^[50]采用氨水络合沉积法在泡沫镍集流体上生长出了片状CuO阵列,并通过银镜反应对CuO/泡沫镍进行了Ag改性。结果表明,Ag的修饰改善了电子在集流体和活性材料之间的传输路径,提高了CuO的利用率,进而提高了电极的电化学活性和比电容。

近年来,一些新颖的三维纳米结构活性材料引起了人们的关注。Meher等^[51]通过水热法合成纳米松果状NiO电极,其比电容为337 F/g。Yuan等^[52]以回流法合成的NiO层状纳米花,在1 A/g电流密度下比电容达710 F/g。He等^[53]在碱性环境中采用一步表面氧化法,于泡沫铜基底上原位获得了菊花状CuO纳米结

构, 拥有 1641.4 mF/cm^2 的高电容以及良好的倍率性能和循环寿命。这些金属氧化物电极材料具有赝电容, 本身比表面积较大、电活性位多, 所以电解液离子传输性能好, 导电集流体上电子传输速度快, 进而提高了能量密度。同时, 这些独特的纳米结构使电极的循环稳定性也得到大幅提升。

3.2 纳米多孔铜的电化学活性

上述不同微观形貌中最后两个例子都涉及到了超级电容器的另一关键部件: 集流体。集流体的主要功能是承载电极材料, 并成为单个电极储存与释放电荷的唯一通道。目前实验室较为常见的集流体有泡沫镍、泡沫铜、不锈钢网等, 而商业超级电容器多采用铝箔和铜箔等材料。以泡沫铜、泡沫镍等作为集流体时, 由于其具有大量的多孔通道可以方便双电层的电荷传递, 并且其与极化电极的接触电阻小, 电化学稳定性和导电性好, 因此具有广泛的使用性。但由于泡

沫金属存在的孔都在微米级以上, 导致对电活性物质的负载量较低, 这也是影响超级电容器能量密度的主要问题之一。根据目前的研究表明, 尽管超级电容器的充放电速度快, 功率密度高, 循环寿命远大于传统电池和二次电池, 但其能量密度远不能和锂离子电池、镍氢电池这样的二次电池相比。为此, 在提高超级电容器能量密度的道路上, 科研工作者们做出了不少努力^[54-56]。

图 1 为王莹等人^[38]所开发的块体纳米多孔铜电极, 其宏观尺寸可以根据需要进行调节, 一般厚度在 3 mm 以内, 纳米孔径的范围可根据合金配比以及脱合金工艺的不同控制在几十纳米至几百纳米。较多孔碳电极材料可调节的孔径范围更宽, 并且调控工艺相对简便, 同时具备了作为集流体材料接触电阻小、导电性好、成型性好的特点, 非常适宜作为超级电容器电极的支撑材料, 具有广阔的发展前景。

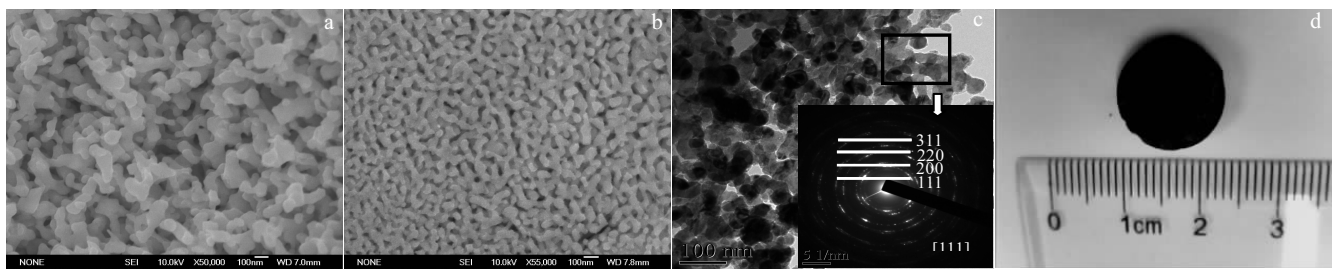


图 1 孔径可调的块体纳米多孔铜微观及宏观形貌

Fig.1 Microcosmic and macroscopic morphologies of bulk nanoporous copper with tunable aperture: $\text{Cu}_{45}\text{Al}_{15}$ (a) and $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{60}$ (b) alloys were obtained by dealloying NPC; (c) TEM image of NPC; (d) macroscopic morphology of NPC^[38]

为了进一步分析 NPC 的电容特性, 王莹等^[38]采用循环伏安测试和交流阻抗测试分析了 NPC 的电化学行为。由 NPC 的 Nyquist 图(图 2)可知, 在 NaOH 或 H_2SO_4 体系中, NPC 高频区的半圆弧形欧姆极化电阻在 40Ω 左右, 欧姆电阻主要由电解液电阻、活性材料内阻、电解液与活性材料及集流体的接触电阻 3 部分组成, 这个阻值较碳电极材料略高, 这主要是因为具有高比表面积的 NPC 中存在更多的多孔通道和腐蚀缺陷, 使得电子在传输过程中发生散射的几率大大增加, 所以尽管导电性有所损失, 但在碱性环境中对 CH_3OH 溶液的电氧化活性却大大高于致密的铜电极^[38]。以上结果表明, NPC 具有典型多孔电极的电容特性, 并且电解液在 NPC 孔道中具有较小的扩散阻力。

3.3 改性纳米多孔铜在超级电容器中的应用

前文中提到, 电极活性物质微观形貌对超级电容

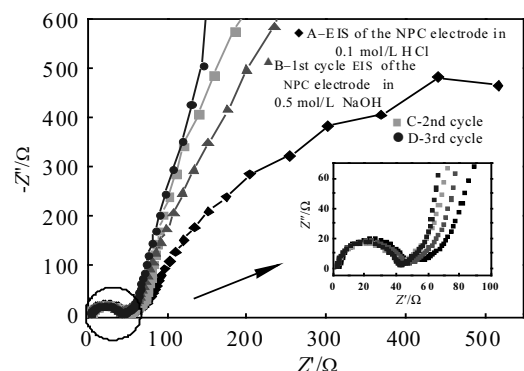


图 2 纳米多孔铜电极在 0.5 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig.2 EIS spectroscopy of nanoporous copper electrodes in 0.5 mol/L NaOH and 0.1 mol/L HCl solutions^[38]

器的传质效果起着决定性影响^[45-53]。而纳米多孔金属由于其制备工艺的限制，不可避免的存在大量的内部缺陷甚至裂纹，严重时还会导致穿晶裂纹。因此，通过改性方法提高 NPC 的物化稳定性成为当务之急。Wang 等^[37]对多孔铜进行表面改性时发现，采用复合腐蚀液 HCl+CuCl₂ 对 Cu-Al 合金进行去合金时，在一步法生成 NPC 的同时，多孔铜的表面还包覆着二维铜树枝晶，并且铜枝晶中包含有微量的 Cu₂O，反应过程如图 3。

这些二维分枝结构，一维长度从几微米到十几微米不等，主枝和次枝夹角均为 60°(图 4a)，具有较高的比表面积和低电阻，对甲醇的电氧化电流密度可达 17.8 mA，较光滑铜电极的电流密度提高了 18 倍，并且将甲醇的氧化还原最大电压从 1.1 V 增大到 1.5 V (图 4b)。由于 DC/NPC 复合电极具有特殊的孔道及二维树枝结构，可为法拉第氧化还原反应提供大量的反应位点，因此缩短了离子的扩散路径并提高了电解液的渗透效率。此外，一次枝晶和二次枝晶的尺寸具有可控性，由原始合金中活泼金属原子的占比和腐蚀液中的 Cl⁻离子浓度决定。

影响超级电容器性能的因素还包括电极的循环稳定性。传统电极制备时采用涂布法，不仅在集流体、导电组元、活性物质内部和界面处引入大量电荷传输电阻，而且无法有效地解决在充放电过程中活性物质的稳定性问题，严重制约了超级电容器的发展。将材料薄膜化是提高循环稳定性的有效方法^[57]。在 Cu 箔上通过 CVD 技术生长一层单壁碳纳米管，然后再溅射一层约 500 nm 非晶硅薄膜，在 0.1C 下 40 次循环后容量保持率为 82%^[58]。Liu 等^[59]将非晶 SnO₂ 纳米膜用于锂离子电池负极材料，发现在 1000 个循环周期后仍具有较高的比容量(854 mAh/g)。

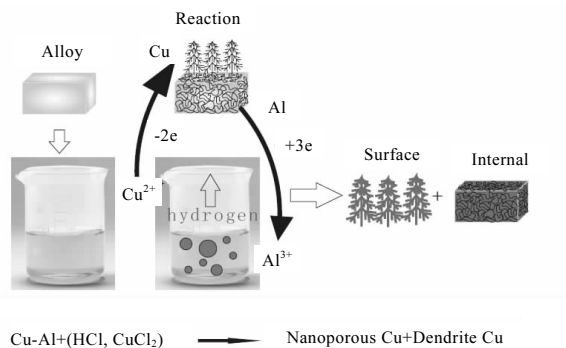


图 3 NPC 包覆枝晶 Cu 反应示意图

Fig.3 Reaction schematic of dendrite Cu (DC) covered by NPC^[37]

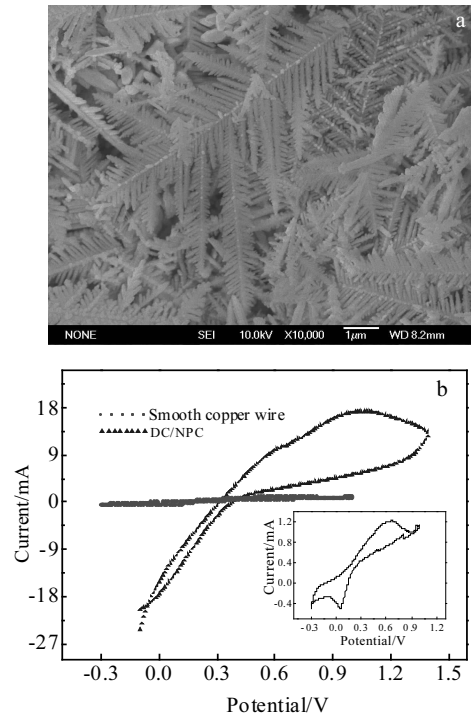


图 4 DC/NPC 复合电极微观形貌及循环伏安(CV)曲线

Fig.4 SEM morphology (a) and cyclic voltammetric curves (b) of DC/NPC composite electrode (insert diagram is CV curve of smooth copper electrode)

此外，由于 NPC 内部存在大量的腐蚀缺陷尤其是在一些晶界位置的起皱和断裂将会大大影响 NPC 作为块体电极的循环稳定性。同时，为了不破坏 NPC 自身的高比表面积以及导电性，Wang 和 Yang 等^[60, 61]对 NPC 进行了表面化学沉积铜和镍的改性研究。结果表明，沉积后的 NPC 基体在不同程度上均有了力学强度、耐腐蚀以及热稳定性的提高。并且，相同的条件沉积一次可使纳米多孔铜的孔径收缩，孔壁增厚，在此基础上再次沉积可获得一种三明治型纳米多孔铜 (Cu/NPC/Cu)，见图 5a。这种夹芯结构在经过热处理后其断裂方式已经从脆性断裂转变为韧性断裂(图 5b 箭头处)，表明其力学性能大幅度提高，此外，该夹芯结构体现出稳定的循环伏安特性和热稳定性^[60]。

根据以上的所有分析，如果能够利用 NPC 自身的多孔特性以及表面活性，再获得一定量诸如碳活性物质、金属氧化物或者导电聚合物等，将有望大大提高 NPC 电极材料的电容特性。查阅文献可知，除了传统的将活性物质通过涂布法和电极基底组装之外，以铜或不锈钢为基底获得电容活性物质比较成熟的做法包括：采用 CVD 技术在 Cu 基底上获得碳纳米管^[58,62,63]；

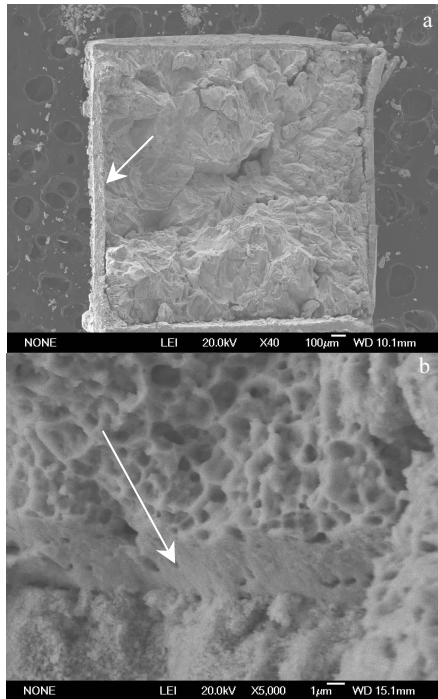


图 5 三明治型 NPC 微观形貌及热处理后界面高倍照片

Fig.5 SEM morphology (a) of sandwich-NPC and high magnification (b) of its interface after heat treatment^[60,61]

采用化学沉积法在铜箔表面获得 CuO 纳米结构^[64]；采用磁控溅射在不锈钢基片上获得氧化铜薄膜电极^[65]等。除此之外，当然也包括前文中提到的在泡沫镍和泡沫铜上通过表面氧化法和络合沉积法获得电极活性材料^[50, 53]。文献[40,41]报道了纳米多孔银和纳米多孔铜负载活性物质 MnO₂ 的方法，即通过水合肼还原气氛化学沉积法和化学沉淀法获得复合电极，最高比电容分别可达 384 和 231 F/g。以上的这些方法为获得具备良好电容特性的纳米多孔铜复合电极提供了许多思路。

4 结 语

以纳米多孔铜作为活性物质基底材料，将能有效利用其高导电性、高比表面积和高孔隙率的特点以及良好的电容特性。此外，改性后的纳米多孔铜，还可以作为薄膜电极使用，例如 Cu/NPC/Cu 电极，具有优异的力学强度以及良好的耐蚀性和热稳定性。因此，无论是从微观结构的可控性还是孔径、孔隙的可调性以及良好的导电传质效果来看，均显示出 NPC 作为超级电容器电极材料的优势之处。

参考文献 References

- [1] Nocera D G. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(1): 13
- [2] Chen Shiyi. *Economic Research Journal*[J], 2009(4): 41
- [3] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(7): 1777
- [4] Miller J R, Simon P. *Science*[J], 2008, 321(5889): 651
- [5] Barisci J N, Wallace G, Chattopadhyay D *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 150(9): 299
- [6] Chen J H, Li W Z, Wang D Z *et al. Carbon*[J], 2002, 40(8): 1193
- [7] Du X, Guo P, Song H H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(16): 4812
- [8] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W *et al. Nano Letters*[J], 2008, 8(10): 3498
- [9] Liu Haijing(刘海晶), Xia Yongyao(夏永姚). *Progress in Chemistry(化学进展)*[J], 2011, 23(2-3): 595
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al. Science*[J], 2004, 306(5696): 666
- [11] Geim A K. *Science*[J], 2009, 324(5934): 1530
- [12] Bae S, Kim H, Lee Y *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2010, 5(8): 574
- [13] Kim K S, Zhao Y, Jang H *et al. Nature*[J], 2009, 457(7230): 706
- [14] Wittstock A, Zielasek V, Biener J *et al. Science*[J], 2010, 327(5963): 319
- [15] Ranjbar S, Shahrokhian S, Nurmohammadi F. *Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2018, 255: 1536
- [16] Wang R, Liu J, Liu P *et al. Nano Research*[J], 2014, 7(11): 1569
- [17] Nagle L C, Rohan J F. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(16): 10319
- [18] Zhang Wenyan(张文彦), Xi Zhengping(奚正平), Fang Ming(方明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(7): 1129
- [19] Li Mingyu(李明愉), Zeng Qingxuan(曾庆轩), Zhang Huijun(张慧君) *et al. Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*[J], 2014, 22(1): 82
- [20] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A *et al. Nature*[J], 2001, 410(6827): 450
- [21] Ding Y, Erlebacher J. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(26): 7772
- [22] Zhang Z H, Wang Y, Qi Z *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(29): 12629
- [23] Hua Z H, Deng Y, Li K N *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2012, 7(1): 129
- [24] Ding Yi(丁轶). *Journal of Shandong University, Natural*

- Science*(山东大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 46(10):121
- [25] Raney M. *US Patent*, 1671345 [P]. 1928
- [26] Hayes J R, Hodge A M, Biener J *et al. Journal of Materials Research*[J], 2015, 21(10): 2611
- [27] Qi Z, Zhao C H, Wang X G *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(16): 6694
- [28] Chen L Y, Yu J S, Fujita T *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2010, 19(8): 1221
- [29] Wang Y M, Zhang W, Inoue A. *Materials Science & Engineering B*[J], 2012, 177(7): 532
- [30] Feng Q J, Liu S Q, Wang X Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(12): 5005
- [31] Luo X K, Li R, Liu Z Q *et al. Materials Letters*[J], 2012, 76(6): 96
- [32] Xu X Y, Han M G, Ma J Y *et al. Rsc Advances*[J], 2015, 5(88): 71 760
- [33] Shin H C, Dong J, Liu M. *Advanced Materials*[J], 2003, 15(19): 1610
- [34] Shin H C, Liu M. *Advanced Functional Materials*[J], 2005, 15(4): 582
- [35] Sun Yafeng(孙雅峰), Niu Zhenjiang(牛振江), Cen Shuqiong(岑树琼) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2006, 12(2): 177
- [36] Mao R, Liang S, Wang X *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 60(3): 231
- [37] Wang Y, Liang S H, Yang Q *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 387: 805
- [38] Wang Ying(王莹), Liang Shuhua(梁淑华), Yang Qing(杨卿). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1204
- [39] Zeng Z, Zhou H, Long X *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 632: 376
- [40] Li R, Liu X, Wang H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 182: 224
- [41] Liu J Y, Zhou J, Liu L *et al. Journal of Hebei University of Technology*[J], 2015, 44(4): 72
- [42] Liu Jie(刘洁), Liu Xuyan(刘旭燕), Liu Fang(刘芳) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2015, 29(12): 913
- [43] Liu P, Qin K Q, Wen S W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 283: 970
- [44] Kang J, Hirata A, Qiu H J *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(2): 269
- [45] Liu C, Yu Z, Neff D *et al. Nano Letters*[J], 2010, 10(12): 4863
- [46] Liu Wenbo(刘文博), Chen Long(陈龙), Li Ning(李宁) *et al. Chinese Patent*(中国专利), 106207090A [P]. 2016
- [47] Liu Wenbo(刘文博), Chen Long(陈龙), Li Ning(李宁). *Chinese Patent* (中国专利), 106229462A[P]. 2016
- [48] Wang H, Casalongue H S, Liang Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(21): 7472
- [49] Liang Y, Li Y, Wang H *et al. Nature Materials*[J], 2011, 10(10): 780
- [50] Huang J C, Wu H, Cao D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 75(4): 208
- [51] Meher S K, Justin P, Rao G R. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(28): 8388
- [52] Yuan C, Zhang X, Su L *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(32): 5772
- [53] He D, Xing S, Sun B *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 210: 639
- [54] An C H, Liu X Z, Gao Z *et al. Science China Materials*[J], 2017, 60(3): 217
- [55] Wang W, Guo S, Lee I *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4(12): 4452
- [56] Wang R, Liu P, Lang J *et al. Energy Storage Materials*[J], 2016, 6: 53
- [57] Datta M K, Maranchi J, Chung S J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(13): 4717
- [58] Rong J, Masarapu C, Ni J *et al. Acs Nano*[J], 2010, 4(8) : 4683
- [59] Liu X H, Zhang J, Si W P *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(1): 282
- [60] Wang Y, Liang S H, Yang Q. *RSC Advances*[J], 2016, 6: 115175
- [61] Yang Q, Liang S H, Wang J *et al. Science China Technological Sciences*[J], 2013, 56(5): 1147
- [62] Kang J L, Li J J, Du X W *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2008, 475(1-2): 136
- [63] Jeong N, Jwa E, Kim C *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 423: 283
- [64] Ye J Y, Li Z, Dai Z *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(8): 4237
- [65] Liu Zhen(刘震), Wu Feng(吴锋), Wang Fang(王芳). *Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38(7): 1149

Initial Application Exploration of Modified Nanoporous Copper in Supercapacitors

Wang Ying, Wang Peng, Song Wenxue

(Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: Supercapacitors are widely used as an energy storing device in a wide range of communication, transportation and daily life, including hybrid electric vehicles, new energy collection and conversion, high-power construction machinery, mobile electronic equipment, and so forth. The electrode materials of supercapacitor require effective, controllable porous structure, specific surface area, a reasonable pore size distribution, good electrical conductivity and easy molding. Nanoporous copper is a kind of porous material with high conductivity, high specific surface area, controllable aperture and good capacitance. It can be used as a current collector loading more active materials for supercapacitor, thus greatly improving the energy density of supercapacitor. In addition, the modified nanoporous copper can enhance the physical and chemical stabilities of porous copper substrate and retain more active sites. It offers a kind of idea for controllable electrode design of supercapacitors.

Key words: supercapacitor; nanoporous copper; electrode; modification

Corresponding author: Wang Ying, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, P. R. China, Tel: 0086-29-84253390, E-mail: ying.gongzuo@163.com