

研究简报

多壁碳纳米管阵列及其聚吡咯复合电极的电容性能研究

陈巧玲, 薛宽宏, 陶菲菲, 沈伟, 尹寿银, 徐雯

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

高功率和高能量密度的超大容量电容器可以作为未来电动车辆的辅助电源, 计算机的备用电源, 导弹、火箭、燃料电池的启动电源, 临时照明电源, 与太阳能电池、蓄电池配合使用可作为航标指示灯的免维护电源等. 这类电容器的功率密度远远高于电池, 而能量密度又远高于传统的电容器, 同时具有寿命长、对环境无污染等优点. 碳纳米管因其很大的有效比表面积、良好的导电性和优良的表面惰性被认为是超级电容器的理想候选材料^[1,2]. 目前, 以碳素材料为基础的复合电极^[3,4]显示出了更卓越的电容性能. 本文报道多壁碳纳米管(MWNTs)阵列及其聚吡咯(Ppy)复合电极的电容性能研究.

1 实验

关于多孔阳极氧化铝(AAO)模板的制备我们已在他处报道^[5]. 本文所用的AAO是在0.3 mol/L草酸中用电化学氧化方法制得. MWNTs阵列以AAO为模板, 金属钴为催化剂, 由乙炔高温裂解而得. 将沉积了碳纳米管阵列的AAO的一面用离子溅射仪喷镀一层金, 形成集电极, 引出导线, 再将镀金的一面用高分子树脂密封, 然后将此电极在1 mol/L硫酸中于60℃浸渍20 h溶解AAO, 致使MWNTs裸露, 由此制得MWNTs阵列电极. 电极导电部分的形状是直径为6 mm的圆. Ppy是用脉冲式电化学氧化方法^[6]沉积在上述碳纳米管的表面, 电解质为含0.025 mol/L吡咯的0.1 mol/L高氯酸锂水溶液.

电极的形貌用扫描电子显微镜表征, 仪器为JEOL-5610LV(日本电子公司). 电化学性质的测量采用三电极体系, 螺旋状铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 支持电解质为0.5 mol/L高氯酸锂水溶液, 仪器为Potentiostat/Galvanostat Model 273(美国EG&G公司).

2 结果与讨论

图1(a)为已去除AAO模板后的MWNTs阵列电极的SEM照片. 由图1可见, 沉积在AAO中的MWNTs是平行、连续的, 几乎全部裸露在外, 且直径非常均匀, 约为100 nm. 碳管的长度由AAO模板的厚度所决定, 约为0.2 mm, 长径比为2 000左右. 图1(b)为复合了Ppy的MWNTs, 之所以采用脉冲式电化学氧化的方法, 目的是让碳管内的活性物质消耗完后能借助于扩散而得到补充, 以保证在碳管的内、外壁均能覆盖一薄层Ppy. 由图1可见, 碳管的表面变得比较粗糙, 但基本均匀, 说明这种聚合方法是可行的.

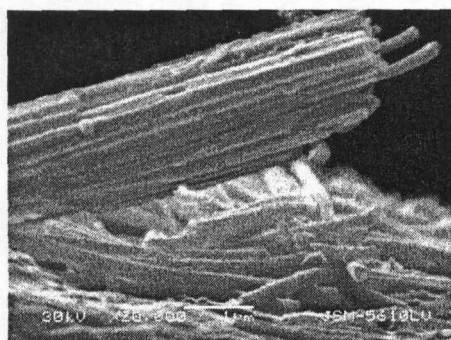
电极的电容量可采用恒电流法、循环伏安法和交流阻抗法等多种方法测量. 当采用恒电流法测量时, 可根据 $C = I\Delta t / \Delta V$ 来计算, 其中 I 为电流强度, Δt 为放电时间, ΔV 为此段时间内的电压降. 实验

收稿日期: 2002-12-02.

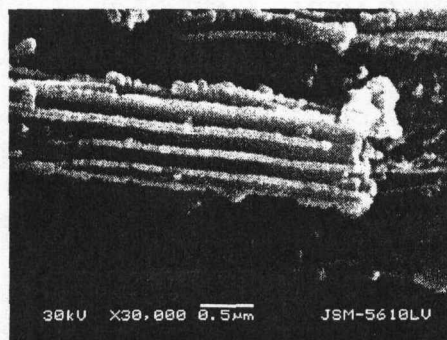
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29973014).

作者简介: 陈巧玲, 女, 1979-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事应用电化学的学习与研究.

通讯联系人: 薛宽宏, 1941-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 硕士生导师, 主要从事物理化学的教学与研究.



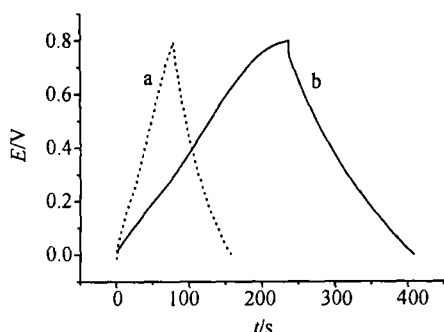
(a) 纯MWNTs



(b) 复合Ppy的MWNTs

图1 SEM照片

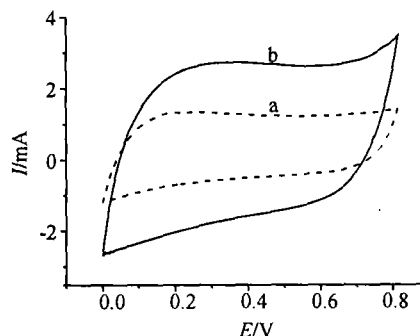
中电极的面积为镀的金面积,约为 0.28 cm^2 . 由图2可知,MWNTs阵列电极的比电容为 0.38 F/cm^2 ,比清洁石墨表面的双电层电容量 $20 \mu\text{F/cm}^2$ 高出近 19 000 倍. 复合 Ppy 的 MWNTs 阵列电极的比电容为 0.84 F/cm^2 ,是纯 MWNTs 阵列电极电容的 2.2 倍.



(a) 纯 MWNTs 阵列电极,

(b) 复合 Ppy 的 MWNTs 阵列电极 (电流为 1 mA)

图2 恒电流充放电图



(a) 纯 MWNTs 阵列电极,

(b) 复合 Ppy 的 MWNTs 阵列电极 (扫速 ν 为 10 mV/s)

图3 循环伏安图

图3显示了纯 MWNTs 和复合 Ppy 的 MWNTs 两电极在 10 mV/s 扫速下的循环伏安行为. 纯 MWNTs 阵列电极的循环伏安图呈矩形,没有氧化还原峰出现,显示出了典型的双电层电容行为. 复合 Ppy 的 MWNTs 阵列电极的电流较纯 MWNTs 阵列电极高出许多. 利用公式 $C = I/\nu$ 求算出的该两电极电容量分别为 0.35 F/cm^2 和 0.85 F/cm^2 ,与恒电流法测量出的数值基本吻合. 此外我们还用交流阻抗法对该两电极的电容量进行了测量,所得结果亦基本一致.

近年来,应用碳纳米管作超级电容器的研究工作十分引人注目^[1-3],但在已报告的研究工作中所用的都是相互缠绕的无序碳管,这种情况下的电容量基本上只能利用碳管的外表面. 而本文中所报告的碳纳米管其根部是有序排列的,即使在 AAO 被溶解除去后发生了倒伏,但其有序性仍能基本维持(见图1(a)),所以碳管的内、外表面均能充分利用. 在复合 Ppy 后,Ppy 以其网状结构覆盖于 MWNTs 阵列的内、外壁,从而更进一步增大了 MWNTs 阵列的比表面积;同时,高氯酸根离子在一定电位下可在其网状结构中发生快速可逆的掺杂与去掺杂,产生法拉第准电容,但由于去掺杂电位在 -0.1 V (vs. SCE) 左右,故此作用在图3中尚未完全显示出来. 总的来说,Ppy 膜因其网状结构而产生的双电层电容及其部分法拉第准电容的贡献使复合电极的比电容较纯 MWNTs 阵列电极有了显著提高.

3 结论

以多孔氧化铝为模板制备出的多壁碳纳米管阵列电极比电容达到 0.38 F/cm^2 ;用脉冲式电化学氧

化的方法可以在 MWNTs 阵列表面形成一层较均匀的 Ppy, 此复合 Ppy 的 MWNTs 阵列电极的比电容可达到 0.84 F/cm^2 , 比前者显示出了更佳效果. 这两种电极对于超级电容器的研制都具有很高的应用价值.

[参考文献]

- [1] Ray H Baughman, Anvar A Zakhidov, Walt A de Heer. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications[J]. Science, 2002, 297:787~792.
- [2] R Z Ma, J Liang, B Q Wei, *et al.* Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes[J]. Journal of Power Source, 1999, 84:126~129.
- [3] Kay Hyeok An, Kwan Ku Jeon, Jeong Ku Heo, *et al.* High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanacomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanobube and Polypyrrole[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(8):A1058~A1062.
- [4] A Laforgue, P Simon, J F Fauvarque, *et al.* Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(10):A1130~A1134.
- [5] 潘谷平, 薛宽宏, 孙冬梅, 等. 有序 Ni 纳米线的制备及其磁滞回线[J]. 化学物理学报, 1999, 12(6):675~680.
- [6] M Mastragostino, C Arbizzai, R Paraventi, *et al.* Polymer Selection and Cell Design for Electric-Vehicle Supercapacitors[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(2):407~412.

[责任编辑:孙德泉]