

# 纳米电容器的组建及电化学性能

刘 玲, 周 琴, 贾能勤, 江志裕\*

(复旦大学化学系, 上海 200433)

**摘要:** 用逐层组合法在阳极氧化铝模板的纳米孔内制备纳米电容器, 其组成为电化学聚合 PPy/电沉积  $\text{TiO}_2$  多孔隔膜/化学聚合 PPy. 该纳米电容器显示了典型的电化学超电容性质, 且具有良好的充放电性能.

**关键词:** 纳米电容器; 阳极氧化铝膜; 电化学超电容器; 聚吡咯

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

现代技术对纳米尺度功能器件的需求越来越迫切, 这必然要求发展能为 MEMS 和纳米电子线路提供能源的纳米电池或纳米电容器. 目前, 有关纳米材料的研究大多集中在制作各种金属或化合物的纳米线、管以及纳米异结材料线等方面<sup>[3~6]</sup>, 以求为在孔内自下而上装配纳米器件提供充分的实验依据.

而在纳米材料制备的方法中, 阵列纳米孔模板法具有突出的优越性, 因而发展较快<sup>[1]</sup>. 其中又以阳极氧化铝 (AAO) 膜模板法较为常用<sup>[2]</sup>, 它是制备均匀有序纳米电子材料的理想无机模板, 便于制作高度集成、低造价的纳米器件.

关于电化学电容器的微型化, 研究者们分别使用了多种技术, 如电子束蒸发、化学气相沉积、激光沉积技术等等. 但这些技术只能组建出微米级电容器, 即直径在微米级, 厚度是纳米级的电容器<sup>[7]</sup>. 本文结合氧化铝膜模板技术, 在阳极氧化铝膜的纳米孔内自下而上制备准一维纳米电化学电容器, 即直径是纳米级, 长度是微米级的电容器. 其中, 选用导电聚合物聚吡咯 (PPy) 作正、负电极的电极材料. 聚吡咯可用电化学法和化学方法合成<sup>[8~10]</sup>. 阳极充电时, 聚吡咯成为高导电的氧化态 (阴离子掺杂); 放电时, 阴离子脱出, 聚合物还原成中性态 (脱掺杂态). 由于该过程可逆, 而且聚吡咯的双电层电容值也较高, 因而可用作电池或电化学超电容

器的电极材料. 本工作研制的纳米电化学电容器乃与微电子纳米能源前期性的探索研究相关.

## 1 实验部分

阳极氧化铝膜模板按文献 [11, 12] 中两步氧化法制备. 将制成的 Al/AAO 模板浸入饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液, 使模板上的铝基底经置换反应而溶解, 得到半透明的多孔氧化铝模板膜. 然后再浸入 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 以溶去膜内的阻挡层, 即得通孔的多孔 AAO 膜. 采用气相沉积法在通孔 AAO 膜的一侧施镀一层金属 Ni 使成导电基底, 次用银导电胶将金属 Ni 丝粘结在该模板的 Ni 基底上. 再于镀 Ni 面上涂聚合物层以密封绝缘, 从而制成 Ni/AAO 电极.

用三步法组建纳米电容器. 1) 以 Ni/AAO 模板为研究电极, 铂丝为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极, 在含有 0.1 mol/L 吡咯和 0.2 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的溶液中, 于恒定电位 0.8 V (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 下于 AAO 纳米孔内电沉积聚吡咯, 得聚吡咯 AAO 电极. 孔内聚吡咯段的长度约为 AAO 孔长的 1/3. 2) 按照文献 [13], 在孔内电沉积  $\text{TiO}_2$  隔膜. 将含 15%  $\text{TiCl}_3$  的溶液用 4 倍的重蒸馏水稀释, 在氮气保护下缓慢滴加到经除氧的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10%) 溶液. 加液时需不断搅拌以使局部产生的沉淀溶解, 调节溶液的 pH 值



图 1 在阳极氧化铝模板上沉积的  $\text{TiO}_2$  的 TEM 图

a) 未加 CMC, b) 加了 CMC, c) 图 b 局部选区的电子衍射图

Fig 1 TEM image of  $\text{TiO}_2$  in the pores of AAO after electro-deposition

a) without CMC, b) with CMC, c) selected-area electron diffraction (SAED)

约在 2~2.5 之间. 电沉积用三电极体系, 研究电极为上述聚吡咯 AAO 电极, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 SCE, 于恒电位 0.1 V (vs SCE) 下电沉积. 此时即在孔内的聚吡咯层上生成  $\text{Ti}(\text{O})$  聚合物. 电解之后, 将电极清洗并在红外灯下加热, 使管内的  $\text{Ti}(\text{O})$  聚合物转变为  $\text{TiO}_2$ , 成为很薄的二氧化钛隔膜层. 实验前可在  $\text{TiCl}_3$  溶液中添加少量的羧甲基纤维素钠 (CMC), 以改进电沉积  $\text{TiO}_2$  层结构的疏密程度, 从而改善隔膜层的性能. 3) 将以上两步制得的样品置于 2.2 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液中浸渍数十分钟, 清洗表面后烘干. 再浸入含 0.1 mol/L 吡咯, 0.2 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的溶液, 使吡咯在管内被氧化成聚吡咯. 重复操作一次, 清洗后即得具有  $\text{PPy}/\text{TiO}_2$  膜 /PPy 结构的纳米电化学电容器.

上述电化学实验以及纳米电容器充放电曲线测定均使用 CHI 660 电化学工作站. 吡咯 (Aldrich) 经预先蒸馏提纯, 其余试剂均为分析纯. 溶液用二次蒸馏水配制.

## 2 结果与讨论

SEM 实验表明, 由本文制得的 AAO 模板, 其孔的分布均匀, 孔径约为 80 nm (图略). 图 1a 是 Ni/AAO 模板经直接电沉积  $\text{TiO}_2$  后的透射电镜 (TEM) 照片. 如图, 对未添加 CMC 的  $\text{TiCl}_3$  溶液, 电沉积后模板的纳米管形貌依然清晰, 而且管中沉积的二氧化钛也比较致密. 但此  $\text{TiO}_2$  层的电阻很大, 不宜作电池的隔膜.

而当电解液中添加了 CMC 时, 则电沉积的二氧化钛 (图 1b) 已成颗粒状, 隔膜层结构变得疏松,

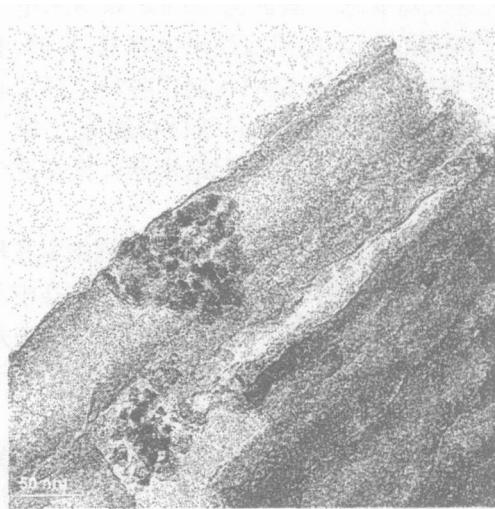


图 2 纳米  $\text{PPy}/\text{TiO}_2/\text{PPy}$  电容器的 TEM 图

Fig 2 TEM of nano  $\text{PPy}/\text{TiO}_2/\text{PPy}$  capacitor

有利于离子的传输. 图 1c 是图 1b 局部二氧化钛颗粒的电子衍射图. 图中显示出多层成圈的亮点, 表明它是多晶结构. 图 2 为由 Ni/AAO 模板组装的纳米  $\text{PPy}/\text{TiO}_2/\text{PPy}$  电容器的 TEM 照片. 该电容器的直径约为 80 nm, 其两端为聚吡咯电极, 中间是颗粒状的  $\text{TiO}_2$  隔膜. 经注入微量的 0.2 mol/L  $\text{LiClO}_4$  电解液后, 即可进行充放电. 充放电实验如文献 [14] 所述, 该电容器的两端电极分别为 Ni-PPy/ $\text{TiO}_2$ /PPy 的 Ni 端和 PPy 端, 后者与一根 STM 钨针尖或 Pt 针尖探头相接触. 图 3 示出该纳米电容器的充放电曲线, 其中, 图 3a 以 STM 钨针尖作探头, 以 1 nA 电流在 0~1.4 V 区间进行充放, 充、放电的时间均为 5 s. 据图可得其电容仅约 3.5 nF. STM

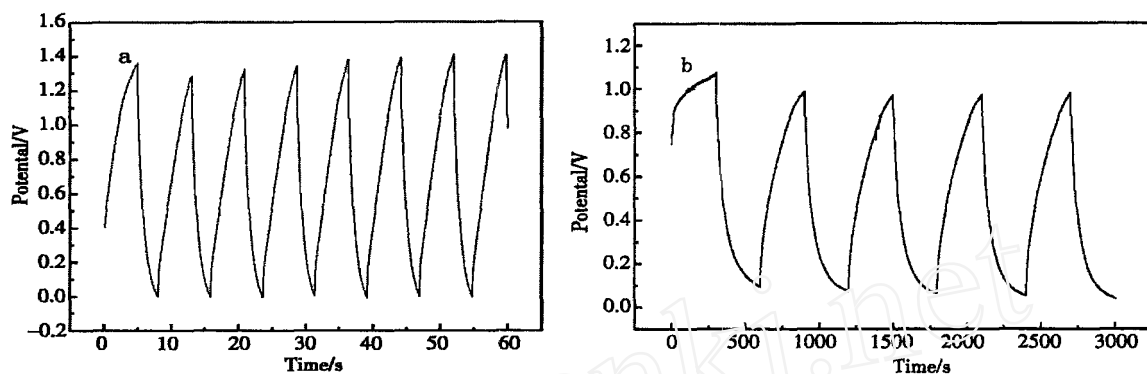


图 3 纳米电容器的充放电曲线 a) STM 针尖 1 nA 5 s, b) Pt 针尖 5 nA 300 s

Fig 3 Charge-discharge cyclic curves of nano capacitors using STM tip, 1 nA 5 s(a), Pt tip, 5 nA 300 s (b)

针尖与模板的接触面直径约为 150 nm,因每个电容器的直径是 80 nm,而 AAO 模板孔与孔之间的距离约为 50 nm,由此推断该针尖只接触了 1~3 个纳米电容器. 图 3b 是以 Pt 针尖作探头,以 5 nA 电流,在 0~1.0 V 区间充放电,充、放时间均为 300 s 据图算得相应的电容约为 150 nF. 该 Pt 针尖直径约为 1  $\mu$ m,根据 AAO 模板的孔率推断,它可同时接触几十个纳米电容器,所以总电容值就比使用 STM 针尖的大得多. 以上表明,由本文组装的纳米电容器是成功的,它具有良好的充放电性能. 可在制备纳米微机械和纳米电子线路系统的化学电源研究中应用.

## 参考文献 (References):

- [1] He H, Tao N J. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology [M]. USA: American Scientific Publishers, 2003. X: 1-18.
- [2] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268: 1466.
- [3] Foss C A, Homyak G L, Stockert J A, et al. Template-synthesized nanoscopic gold particle: optical spectra and the effects of particle size and shape[J]. J. Phys Chem, 1994, 98: 2963.
- [4] ZHAO Jian (赵坚), GAO Quan-yong (高泉涌), YANG Yong (杨勇), et al. Template synthesis of nano-structured electrode materials and its electrochemical performance [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2000, 6(4): 393.
- [5] XIANG Juan (向娟), TAN Jing-hua (田景华), NI Zi-mian (倪子绵), et al. Template synthesis of highly ordered monocrystalline metal nanowire arrays by two-step AC electrodeposition [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2004, 10(1): 9.
- [6] Li X, Zhang X, Li H. Preparation and characterization of pyrrole/aniline copolymer nanofibrils using the template-synthesis Method [J]. J. Appl Polym. Sci, 2001, 81: 3002.
- [7] Sung J H, Kim S J, Lee K H. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes [J]. J. Power Sources, 2003, 124: 343.
- [8] Xie H, Yan M, Jiang Z. Transition of polypyrrole from electroactive to electroinactive state investigated by use of in situ FTIR spectroscopy [J]. Electrochim Acta, 1997, 42: 2361.
- [9] Noh K A, Kim D W, Jin C S, et al. Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder [J]. J. Power Sources, 2003, 124: 593.
- [10] Zhang Q, Zhou X, Yang H. Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foam in aqueous solution [J]. J. Power Sources, 2004, 125: 141.
- [11] Sawitowski T, Miquel Y, Heimann A, et al. Optical properties of quasi one-dimensional chains of gold nanoparticles [J]. Adv. Funct. Mater, 2001, 11: 435.
- [12] Li A P, Mller F, Bimer A, et al. Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic Alumina [J]. Adv. Mater, 1999, 11: 483.
- [13] Kavan L, O'Regan B, Kay A, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub> (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl<sub>3</sub> [J]. J. Electroanal Chem, 1993, 346: 291.

- [ 14 ] CUI Xiao-li (崔晓丽), JIANG Zhi-yu (江志裕). The Influence of membrane resistance on the electrochemical behavior of gold electrode modified by self-assembled monolayer [ J ]. Electrochemistry ( Chinese ), 2001, 7 ( 3 ) : 270.

## Fabrication of Nano Capacitor and its Electrical Properties

LU Ling, ZHOU Qin, JIA Neng-qin, JIANG Zhi-yu \*

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

**Abstract:** A step-by-step assembling method was developed for preparing nano capacitors using anodic aluminum oxide (AAO) membrane as templates. The nano capacitor consisted of three parts: electrochemically polymerized PPy electrode / electrochemically precipitated porous  $\text{TiO}_2$  separator / chemically polymerized PPy electrode, and demonstrated the charge/discharge behavior as a typical electrochemical supercapacitor with good cyclic ability.

**Key words:** Nano capacitor, Anodic aluminum oxide (AAO) membrane, Electrochemical supercapacitor, PPy