

碳纳米管阵列电极的构建及电化学研究

高泉涌, 张 静, 杨 勇*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文提出一种改进的氧化铝模板法制备碳纳米管阵列电极: 首先结合气相化学沉积和磁控溅射在氧化铝模板中制得碳纳米管阵列电极, 然后用 HF 溶液将沉积了碳纳米管的氧化铝模板阻挡层除去, 控制溶出时间即可得到不同溶出长度的碳纳米管阵列电极。循环伏安测试表明, 锂离子在该阵列电极中的嵌入脱出反应主要发生在碳纳米管的端口处。此外, 还应用固定频率交流阻抗法, 研究了不同溶出时间的碳纳米管阵列电极的电容性质。

关键词: 氧化铝模板; 碳纳米管; 阵列电极; 循环伏安法; 交流阻抗法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

纳米阵列电极结构特殊, 它以多根纳米线或纳米管矗立在电极集流体表面, 具有很大的比表面积, 对活性物质反应灵敏, 既可用于微量物质的检测, 又适合于大电流充放电的电化学体系, 是其在电化学电容器^[1~3]、电化学电源^[4]和电化学传感器^[5]等方面展示了良好的应用前景, 相关研究越来越引起人们的重视。制备纳米材料和纳米阵列电极的方法很多, 其中氧化铝模板法已经得到了广泛的应用^[6,7]。用模板法制备的碳纳米管以其独特的结构和物理化学性质、特别是其嵌锂性质而受到广泛的关注^[8,9]。然而, 有关锂离子在碳纳米管中的嵌入脱出途径至今还没有确切的结论。

本文应用氧化铝模板法制备碳纳米管阵列电极并研究锂离子在碳纳米管阵列电极中嵌入脱出及其电容特性的电化学行为。由于阵列电极的有序性和可控性, 控制不同浸泡时间可制得溶出长度不同的碳纳米管阵列电极。作者认为, 这是一个很好的研究锂离子电池负极材料嵌锂行为的模型体系。

1 实 验

1.1 阵列电极的制备

铝片经抛光, 在 0.3 mol/L 的草酸溶液中阳极氧化, 制得多孔氧化铝模板, 再于其上电化学沉积

金属催化剂钴。然后将沉积了钴的氧化铝模板从铝基底剥离, 放入管式炉中, 通乙炔气体使在氧化铝模板的孔洞中形成碳纳米管^[10~12]。再用 20% HF 溶液溶去沉积了碳纳米管的氧化铝模板阻挡层。控制不同浸渍时间 (各为 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min), 即可得到不同溶出长度的碳纳米管阵列电极。将阵列电极多孔层的一面溅射一层金属集流体 Ni, 用于进行后续的电化学实验。

1.2 循环伏安实验

阵列电极的面积均为 0.25 cm², 采用三电极系统, 对电极和参比电极均为锂片。电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC + DMC (50 : 50, by mass%)。由于含碳纳米管的多孔氧化铝容易破碎, 给电解池的组装和后续的电化学实验造成困难, 对此, 本文改进了组装方法: 将阵列电极集流体的一面水平贴在一个带有螺纹的圆柱电极上, 阵列电极与电解液的接触面由旋转螺纹调节, 其与电解液的接触面为水平面, 电极表面积可准确估算, 且在循环伏安或其它电化学测试中也都没有发生断裂。仪器为 Princeton Applied Research 263A 恒电位/恒电流测试仪 (EG&G 公司)。

1.3 交流阻抗测试

应用固定频率电位扫描法, 测定不同溶出时间

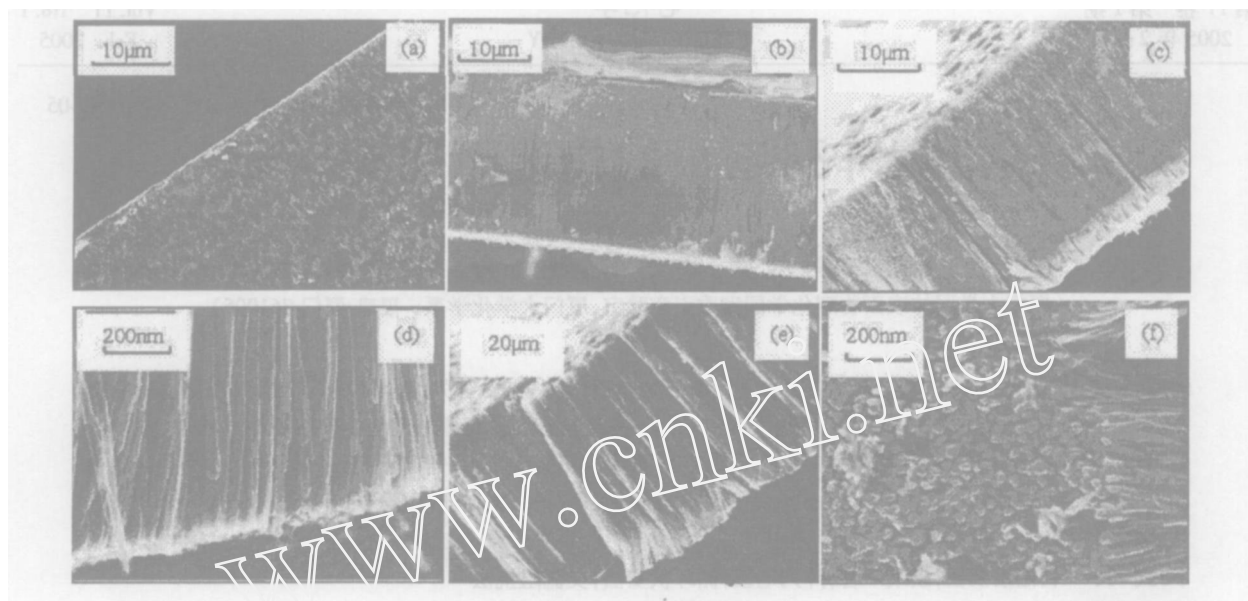


图 1 含有碳纳米管的氧化铝模板于 20% HF 溶液中溶解不同时间后的 SEM 照片 (各图像下端为溶出端)

Fig 1 SEM images of AAO template with carbon nanotubes after different immersing time in 20% HF solution (the bottom part on the each image is the solute part)

immersing time/min: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 15 (a part of location), f) 20 (a part of location)

的碳纳米管阵列电极于电压扫描时的电容变化. 仪器为 PG301 电化学工作站 (荷兰 Autolab), 频率 1 000 Hz, 电位扫描范围为 1.5 ~ 0.05 V.

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管阵列电极的 SEM 形貌

图 1 为含有碳纳米管的氧化铝模板于 20% HF 溶液中不同溶出时间的 SEM 照片. 可以看到, 随着溶解时间的延长, 阵列电极的长度增加. 即如图 1, 浸泡 5 min (a), 模板仍然很紧密、无明显变化. 浸泡 10 min (b), 浸泡端开始变得疏松. 浸泡 15 min, 则阻挡层彻底溶去 (c), 露出阵列电极. 浸泡 20 min 溶出端长度明显增加 (d), 整个模板变得疏松. 至 25 min, 整个模板坍塌, 无法用于后续电化学测试.

2.2 循环伏安特性

图 2 示出上述碳纳米管阵列电极于 20% HF 溶液中经不同时间处理后的循环伏安测试结果. 如图, 曲线 a 并不显示氧化还原峰, 而参照图 1 可知, 此时该氧化铝模板 (在 HF 溶液中浸泡 5 min) 的阻挡层还没有溶去, 即碳纳米管还包在氧化铝孔洞中并未露出. 浸泡 10 min, 伏安曲线 (b) 仅在 1.0 V 左右出现一个小峰包, 说明该阻挡层已部分溶去,

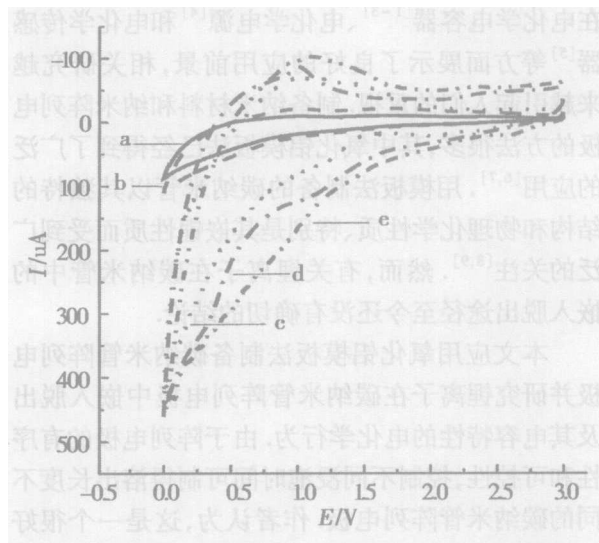


图 2 碳纳米管阵列电极于 20% HF 溶液中不同溶出时间循环伏安曲线

Fig 2 The cyclic voltammogram of carbon nanotube array electrodes after different immersing time in 20% HF solution immersing time/min: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 22

有锂离子从少量露出的碳纳米管管口中嵌入脱出, 但环绕碳纳米管管壁四周的氧化铝模板还很致密, 锂离子无法从碳纳米管的管壁上进出. 浸泡 15

min, 阻挡层已经完全溶去, 碳纳米管也从多孔氧化铝中全部露出, 相应的循环伏安曲线 (c) 出现了很明显的氧化峰. 说明有大量的锂离子在碳纳米管上发生嵌入脱出反应, 嵌入脱出位置可能是通过碳纳米管的孔洞, 或者是在碳纳米管的管壁上, 也可能两者兼之. 浸泡时间 20 min, 露出的碳纳米管阵列电极长度增加很多, 虽然可供嵌入脱出的管壁面积也同时增加, 但相应的循环伏安曲线 (d) 于 1.0 V 处出现的氧化峰电流却变化不明显. 延长浸泡时间如 22 min, 结果亦然 (曲线 e). 综上, 并结合图 2 氧化铝模板 SEM 形貌随溶出时间的变化, 推测在碳纳米管阵列电极上, 锂离子的嵌入脱出过程主要是发生在碳纳米管的端口处, 而不是在管壁上进行的. 否则, 其伏安曲线的峰值电流应随溶出时间的增加而线性增加.

2 3 锂离子嵌入过程设想

锂离子在碳纳米管阵列电极中的嵌入过程设想如图 3 所示, 即: 阻挡层存在时, 碳纳米管包裹在氧化铝孔洞中, 锂离子无可嵌入脱出之路, 而当阻

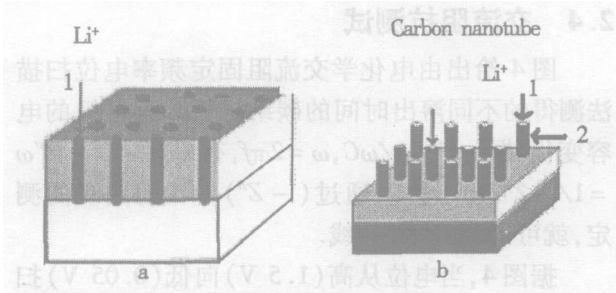


图 3 碳纳米管阵列电极锂离子嵌入过程示意
Fig 3 Scheme of intercalation of lithium ions into carbon nanotube array electrodes

挡层刚被溶去 (图 3a), 露出了碳纳米管, 锂离子便从碳纳米管的端口 (1) 处, 或者通过孔洞直接进行嵌入脱出. 阻挡层进一步溶解 (图 3b), 碳纳米管露出的长度增加, 部分的管壁从氧化铝模板暴露出, 此时锂离子在碳纳米管阵列电极中的嵌入脱出位置可以在端口 (1) 处, 或者管壁 (2) 上进行. 随着阵列电极在 HF 溶液中浸泡时间的延长, 碳纳米管露出的长度越来越长, 锂离子嵌入和脱出的就越容易.

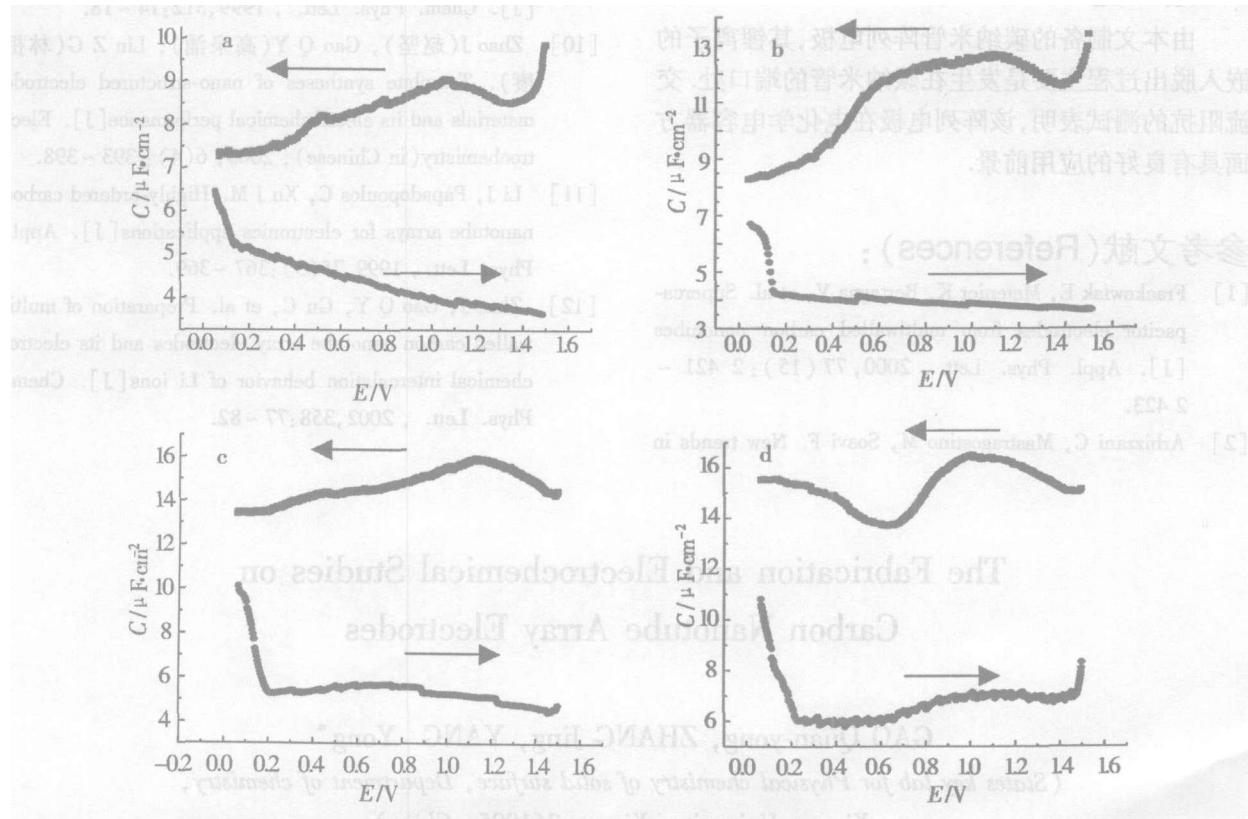


图 4 不同溶出时间碳纳米管阵列电极的电容曲线
Fig 4 Capacitance-Potential curves of carbon naotubes array electrodes after different immersing time/min: a) 10, b) 15, c) 20, d) 22

2.4 交流阻抗测试

图 4 给出由电化学交流阻固定频率电位扫描法测得的不同溶出时间的碳纳米管阵列电极的电容变化. 据 $-Z = 1/C$, $\omega = 2\pi f$, 有 $C = -1/(-Z\omega) = 1/(-Z\omega)$ 这样, 通过 $(-Z) \sim E$ 的曲线的测定, 就可得到 $C \sim E$ 曲线.

据图 4, 当电位从高 (1.5 V) 向低 (0.05 V) 扫描时, 各 $C \sim E$ 曲线于 1.0 V 附近均有一明显的峰形, 说明此处有锂离子的还原 (嵌入) 反应发生, 因此导致体系电容的变化. 其总电容充电电流除了双电层电容充电电流外, 还包括锂离子嵌入过程法拉第电流的贡献. 随着阵列电极溶出时间 ($a \sim d$) 的增加, 峰高略有上升. 而从低电位 0.05 V 向高电位 1.5 V 扫描, 则没有明显的峰形出现. N. Barisci 等^[5]的研究表明, 用单壁碳纳米管膜电极测出的电容值为 $5 \sim 10 \text{ mF/cm}^2$. 而石墨平板电极的电容约为 5 mF/cm^2 , 均低于本文实验测定值. 其原因可能是碳纳米管的非晶态结构与石墨的晶态结构的差异以及阵列电极的比表面积非常大所致.

3 结 论

由本文制备的碳纳米管阵列电极, 其锂离子的嵌入脱出过程主要是发生在碳纳米管的端口处. 交流阻抗的测试表明, 该阵列电极在电化学电容器方面具有良好的应用前景.

参考文献 (References):

- [1] Frackowiak E, Metenier K, Bertagna V, et al. Supercapacitor electrodes from multivalled carbon nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77 (15): 2 421 ~ 2 423.
- [2] Arbizzani C, Mastragostino M, Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2001, 100: 164 ~ 170.
- [3] Mar Z, Liang J. Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. Journal of Power Sources, 1999, 84 (1): 126 ~ 129.
- [4] Che G L, Lakshmi B B, Fisher ER, et al. Carbon nanotube membrane for electrochemical energy storage and production [J]. Nature, 1998, 393: 6 683.
- [5] Joseph, Barisci N, Gordon G, et al. Electrochemical properties of single-wall carbon nanotube electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150 (9): 409 ~ 415.
- [6] John C, Hulteen, Charles R M. A general template-based method for the preparation of nanomaterials [J]. J. Mater Chem, 1997, 7 (7): 1 075 ~ 1 087.
- [7] Feiyue L, Lan Z, Robert M M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide [J]. Chem. Mater, 1998, 10: 2 470 ~ 2 480.
- [8] Hongjie D. Carbon nanotubes: opportunities and challenges [J]. Surface Science, 2002, 500: 218 ~ 241.
- [9] Maurin G, Bousquet Ch, Henn F. Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes [J]. Chem. Phys Lett, 1999, 312: 14 ~ 18.
- [10] Zhao J (赵坚), Gao Q Y (高泉涌), Lin Z G (林祖赓). Template syntheses of nano-structured electrode materials and its electrochemical performance [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2000, 6 (4): 393 ~ 398.
- [11] Li J, Papadopoulos C, Xu J M. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75 (3): 367 ~ 369.
- [12] Zhao J, Gao Q Y, Gu C, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions [J]. Chem. Phys Lett, 2002, 358: 77 ~ 82.

The Fabrication and Electrochemical Studies on Carbon Nanotube Array Electrodes

GAO Quan-yong, ZHANG Jing, YANG Yong*

(State key lab for Physical chemistry of solid surface, Department of chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: An improved technique for fabrication of carbon nanotube array electrodes has been proposed in this

work Firstly, carbon nanotubes (CNs) array electrodes were prepared by combination of Chemical Vapor Deposition (CVD) method and sputtering techniques in anodized aluminum oxide (AAO) membrane. The CNs/AAO was immersed into HF solution to remove the barrier layer. Controlling the immersing time, the CNs array electrodes with different length contacted with electrolyte can be prepared. The morphology of CNs array electrodes was observed by SEM. The electrochemical properties of CNs array electrodes were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Cyclic voltammetric curves of CNs array electrodes showed that the peak at about 1.0 V is increasing by the prolonging of the immersing time. But it changes slightly when the immersing time is more than 15 min. It was anticipated that the main intercalation behavior of Li-ions in carbon nanotubes happens through the holes of ends of carbon nanotubes. The results of dynamic capacitance-potential curves showed that there is an anodic peak at about 1.0 V which is corresponding to the Li^+ intercalation process. It indicates a possible application of CNs array electrodes can be explored as electrochemical super-capacitors in Li-ion battery electrolytes.

Key words: AAO template, Carbon nanotubes, Array electrodes, Cyclic voltammetry, Electrochemical impedance spectroscopy