

超级电容器用聚吡咯纳米粒子的比容量衰减机理研究*

卫艳丽 董泽华** 杨汝佳

(华中科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

摘 要 基于化学氧化聚合法制备了粒径约为 40 nm 的掺杂对甲苯磺酸(TSA)的聚吡咯(PPy)复合纳米粒子.采用 XRD、EDS、SEM 和 TEM 研究了产物的结构和形貌特征,并用循环伏安、恒流充放电等方法测试了纳米粒子的电化学性能.结果表明 PPy/TSA 具有良好的快速充放电能力,在 10 mA/cm² 时比容量达到 268 Fg⁻¹,但在 1000 次循环后发现其比容量下降了 25.5%.用 CV 测试了 PPy/TSA 电极在第一次循环和第 1000 次循环的伏安曲线图,发现经过 1000 次循环后 PPy/TSA 电极的氧化峰逐渐消失,并且非法拉第电流减小.交流阻抗测试表明,PPy/TSA 纳米粒子在反复充放电循环后,其界面电荷传递电阻增加,高频段双层电容值降低,但低频段的赝电容值却有所增加.通过比表面积测量发现,聚合物链的反复氧化-还原过程还可导致平均孔径减小、比表面积下降.红外和拉曼光谱也证实 PPy 纳米粒子在充放电过程中会发生降解,生成一种含氧的醌式结构,这表明聚合物电极材料比容量的下降可能与 PPy 主链的不可逆氧化和结构碎片化有关.

关键词 超级电容器, 聚吡咯, 氧化聚合, 比表面积, 容量衰减

大容量、长循环寿命的超级电容器在汽车和电子工业中已越来越受到人们青睐.用于超级电容器电极的材料有各种碳材料、金属氧化物和导电聚合物^[1].尤其是导电聚合物,自从 1970 年合成出导电聚乙炔薄膜后,科学家就对导电聚合物产生了浓厚的兴趣,其中具有代表性的聚吡咯(PPy)、聚苯胺、聚噻吩及其衍生物因为具有良好的环境稳定性,易于制备和掺杂,无毒害等优点而被广泛用作电容器电极材料^[2].目前人们大都认为是在多次的循环充放电过程中,聚合物长链的膨胀/收缩使得聚合物的结构遭到破坏^[3],但是循环前后聚合物在电解液中的各种电化学参数的变化和容量下降的机理研究未见详细报道.

本文采用导电 PPy 为电极材料,通过化学氧化聚合法制备了一种电化学性能较好的掺杂态 PPy 纳米粒子^[4].通过扫描电镜、透射电镜、循环伏安、恒电流充放电等对产物的形貌和电化学电容行为进行了表征.重点针对 PPy 电极在恒电流充放电过程中的电容下降问题,借助比表面积测定、交流阻抗(EIS)、红外和拉曼光谱等手段,研究了影响 PPy 纳米粒子比容量稳定性的主要因素.

1 实验部分

1.1 掺杂对甲苯磺酸 PPy 的制备与表征

对甲苯磺酸(TSA),水合氯化铁,无水乙醇,无水硫酸钠等实验试剂均为分析纯;吡咯为国药集团化学试剂有限公司提供;溶液配制均采用 18 MΩ 的超纯水.吡咯使用前减压蒸馏,在氮气保护下放于冰箱中冷藏待用,采用静态化学氧化法制备聚吡咯.首先将 2.41 g 对甲苯磺酸(TSA)在 25 mL 去离子水中超声混合 1 h,使其均匀分散在水中,然后将反应容器转入冰水浴中,待温度降到 0℃后,在搅拌条件下加入 1 mL 吡咯,随后将 1.84 g 的水合氯化铁溶于 25 mL 超纯水中,作为氧化剂直接倒入反应容器中,停止搅拌,整个装置在 0℃静态反应 24 h.抽滤,并用大量甲醇和去离子水清洗,最后将得到的黑色产物在真空 65℃干燥 12 h.

PPy 纳米粒子的晶态分析采用 X'pert PRO (PANalytical, B. V) XRD 进行;其形貌则分别以 Sirion200 场发射电镜(FEI, Netherlands))和 Tecnai G220 透射电镜(FEI, Netherlands)分析;PPy 材料降解前后的比表面积及孔隙度测量在 TriStar 3000 (Micromeritics, USA)型自动物理吸附仪进行,测试前样品在 80℃脱气 12 h,然后在

* 2011-07-07 收稿,2011-09-07 修稿;** 通讯联系人,E-mail: zehua.dong@gmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11224

液氮温度 77.2 K 进行吸脱附实验, PPy 降解前后的红外和拉曼测试在 VERTEX 70 (Bruker, Germany) 上进行。

1.2 TSA 掺杂 PPy 复合电极制备

按照 85:10:5 的质量比例, 取上述合成产物、超导乙炔黑和聚四氟乙烯。首先将产物和超导乙炔黑研磨均匀, 再滴加聚四氟乙烯乳液, 继续研磨均匀, 然后将此混合物均匀涂覆在预先处理过的泡沫镍上 (长沙力元新材料公司), 涂覆面积约为 1 cm^2 , 烘干后在 18 MPa 的压力下采用 FT-IR 压片机 (Shimadzu, Japan) 进行压片成型, 组成 PPy/TSA 复合电极。最后, 把压好的电极在真空 60°C 下干燥 12 h。

1.3 电化学性能测试

将所制备的 PPy/TSA 复合电极作为工作电极浸入 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.8$) 溶液中, 并采用常规三电极体系进行电化学测试, 对电极为 Pt 片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。循环伏安 (CV) 测试电压范围为 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$; 电化学阻抗 (EIS) 在 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 频率范围内进行, 交流信号幅值为 5 mV 。恒电流充放电在 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ 电压区间内进行。电化学测试均采用 CS350 电化学工作站进行 (CorrTest, China)。

2 结果与讨论

2.1 PPy/TSA 的结构和组成分析

对所合成纳米粒子的晶态特征进行 XRD 分析, 结果如图 1。在 $2\theta = 14^\circ$ 到 30° 出现了一个宽峰, 这是 PPy 的特征峰, 与文献报道一致^[5]。在这个宽峰中包括两个小的尖峰, 分别在 $2\theta = 22^\circ$ 和 27° , 说明掺杂态的 PPy 大部分以非晶态或微晶态存在^[6]。

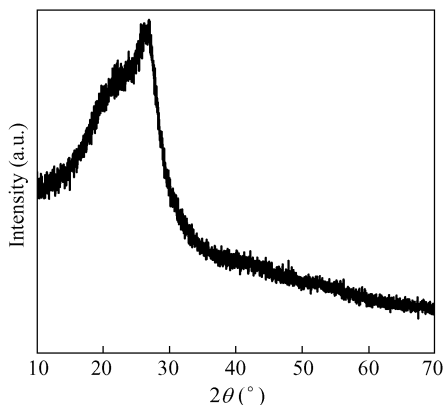


Fig. 1 XRD spectrum of PPy/TSA nanoparticles

2.2 PPy/TSA 的形貌分析

图 2 为 PPy/TSA 的微观形貌以及相应的能量散射 X 射线谱 (EDS) 分析结果。图 2(a) 显示, 采用静态原位化学氧化法合成的 PPy/TSA 为不规则的球状小颗粒, 颗粒与颗粒间发生了部分团聚, 形成了三维网络结构。在透射电镜中观察到产物为实心的球状颗粒 (没有空心结构), 平均粒径大约为 40 nm , 如图 2(b)。球状颗粒有助于增大比表面积并且加快电解液在电极微孔内的传递和扩散^[7], 从而有助于改善电容器的高倍率性能。图 2(c) 是经过 1000 次循环后的 PPy/TSA 纳米粒子的形貌。由于 PPy 在不断充放电过程中, PPy 主链反复发生氧化/还原反应, 导致 PPy 主链降解, 电极材料逐渐由球状颗粒变成了块体和颗粒混合的形状。PPy 复合电极循环后的能谱 (EDS) 分析结果见图 2(d), 其取样位置则位于图 2(c) 圆弧内。可见 1000 次循环后, PPy 纳米粒子的外形有明显改变, 由原先的链球状结构转变为不规则的片状结构, 并有明显溶蚀痕迹。片状结构中含有 C (66.62 at%)、O (21 at%)、N (5.3 at%)、S (2.01 at%)、Cl (0.05 at%), 显然 N 来自 PPy, 而 Cl 来自氧化剂 FeCl_3 , S 和 O 则来自掺杂剂 TSA。EDS 分析表明 TSA 和部分氧化剂 FeCl_3 已经掺杂到 PPy 孔隙中。这些掺杂离子减小了 PPy 共轭结构中存在的 π 键分子轨道的能级差, 从而提高了 PPy 的导电率。同时, 在能谱 (EDS) 中检测出的 O:S 比远大于 3:1, 表明大部分的氧可能来自于 PPy 的氧化降解产物, 而不是仅仅来自于 TSA 中的磺酸基。

2.3 比表面积测试

图 3 是 PPy/TSA 复合电极在 1000 次恒电流充放电循环前后的比表面积及孔径分布图。根据 BET 公式计算出 PPy/TSA 复合电极在循环前的比表面积为 $45.57 \text{ m}^2/\text{g}$, 循环后的比表面积为 $38.79 \text{ m}^2/\text{g}$ 。样品的氮气吸脱附曲线为典型的 IV 型等温线, 同时, 不论在循环前还是循环后等温线均出现有 H_1 型迟滞环, 这是介孔材料等温曲线的特征^[8]。介孔材料在吸附和脱附氮气时, 由于毛细凝聚作用显著, 相同的吸附量下, 氮气脱附的压力小于氮气吸附的压力, 因此等温线上在相对压力 $0.6 \sim 0.9$ 时会出现迟滞环 (图 3(a))。此外, 1000 次充放电循环前 PPy/TSA 电极的等温吸脱附曲线在相对分压约 0.9 出现了迟滞环, 而循环后其相对分压减小到了约 0.5 处, 反复的充放电

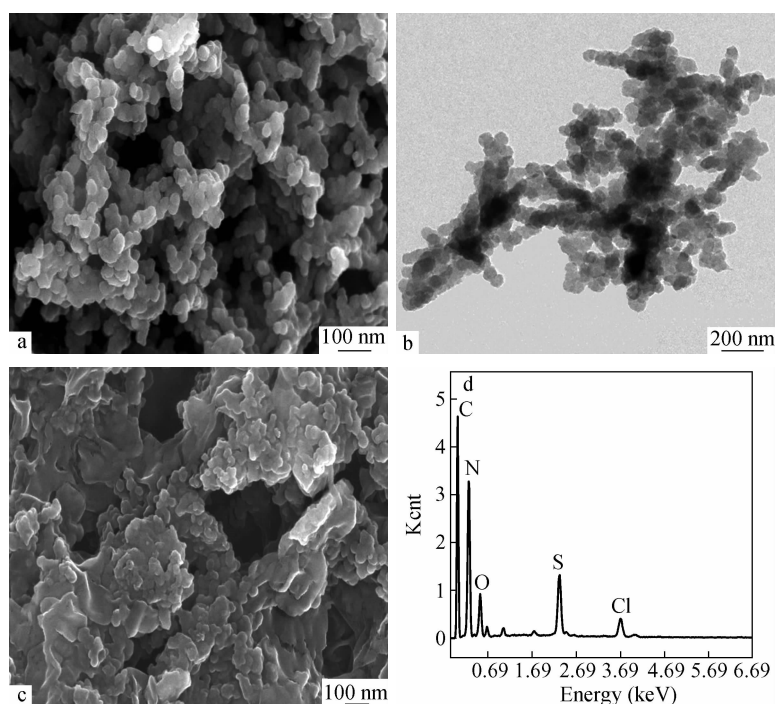


Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images of PPy/TSA nanoparticles, (c) SEM image of PPy/TSA electrode after 1000 charge-discharge cycles, (d) EDS spectrum of PPy/TSA electrode after 1000 charge-discharge cycles corresponding to the circle-noted site in Fig. 2(c)

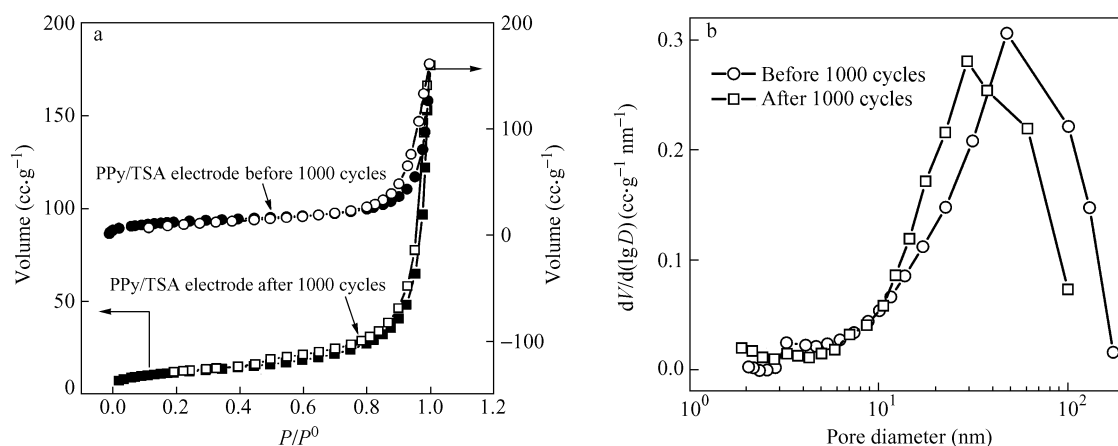


Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for PPy/TSA electrode before and after 1000 charge-discharge cycles

(PPy/TSA 主链的氧化还原) 过程使得 PPy/TSA 发生降解, 导致 PPy/TSA 中的某些大孔坍塌, 坍塌下来的小颗粒堆积在一起, 形成了颗粒间的介孔间隙, 因此, 循环后的聚合物孔径变小. 图 3b 的孔径分布图也表明, 1000 次循环前, PPy/TSA 电极的最可几孔径在约 47.3 nm, 循环后最可几孔径减小到约 29.2 nm. 一般认为, 较大的孔径有利于带电粒子在电极材料中的快速传递, 而孔径的减小显然会阻碍粒子在孔隙内的扩散, 导致电极材料高倍率下比容量下降.

2.4 循环伏安测试

图 4 为 PPy/TSA 电极在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的循环伏安 (CV) 曲线. 在 -0.4 ~ 0.6 V 范围内, CV 曲线均呈现出较理想的电容矩形特征, 这是双电层充电的非法拉第电流所形成的. 从图 4 可以看出, 在约 0.3 V 处存在一个明显的氧化峰 (还原峰的位置在 -0.6 V), 这是掺杂态的 PPy 发生氧化反应所形成的, 这一部分氧化还原反应产生的法拉第电流, 作为材料的赝电容参与存储电荷, 可见 PPy/TSA 同时依靠双电层电容和赝电

容来储能. 从图 4 中还可以看出, 随着扫速增加, 氧化峰越来越明显, 不过当扫速增至 200 mV/s 时, CV 曲线基本保持矩形, 这可能与材料良好的导电率有关. 当扫描电位方向改变时, 电流表现出了快速响应特征, 说明所制备的 PPy/TSA 电极在充放电过程中具有快速的充放电速率.

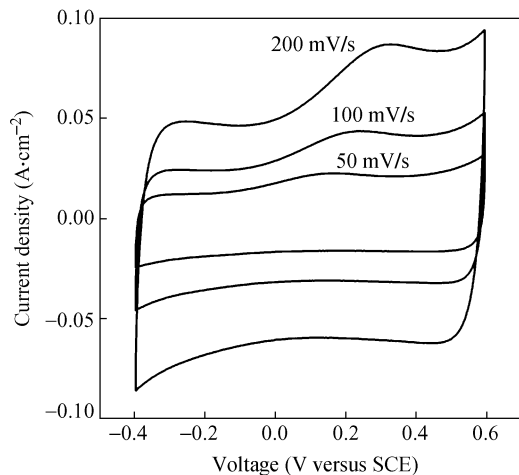


Fig. 4 Cyclic voltammograms of PPy/TSA electrode at different scan rates

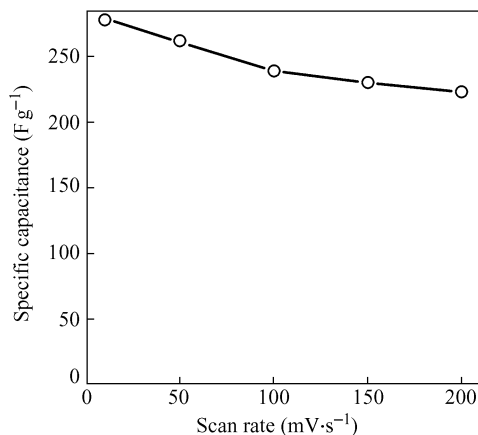


Fig. 5 Change of specific capacitance of PPy/TSA electrode with potential scan rate

图 5 显示了 PPy/TSA 比电容随电位扫描速率的衰减特征, 可见当扫描速度从 20 mV/s 增加到 200 mV/s , 材料的比电容仅减少了 10.7% , 这是因为在循环充放电前, 电极材料的孔径分布较为均匀, 孔径也较大 (图 3(b)), 因而电荷在电极材料中能够沿着 PPy/TSA 主链快速传递, 使电容器具有较好的大电流充放电特性.

2.5 恒电流充放电和循环稳定性测试

在不同电流密度下对 PPy/TSA 电极进行恒流充放电测试, 结果如图 6. 可见在 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$

范围内, 充电曲线和放电曲线有较理想的对称性, 说明化学氧化法制备的 PPy/TSA 电极在 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 中的充电和放电是较为可逆的.

由公式 $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$ 可以计算出 PPy/TSA 电极

的比电容量, 其中 I 是充电电流, Δt 是放电的时间, ΔV 是放 (充) 电电势差, m 是材料质量. 计算表明, 在 10 mA/cm^2 电流密度下 PPy/TSA 电极的比容量为 270 F/g , 该值尽管相对于有机电解质体系不算大, 但与其它电极材料在水系电解液中的比容量是相当的.

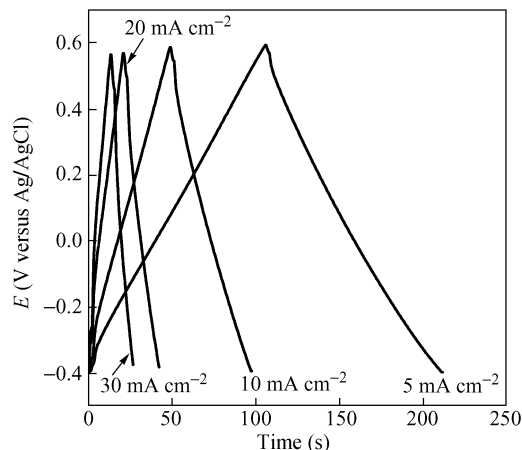


Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge curves of PPy/TSA electrode at various constant current densities

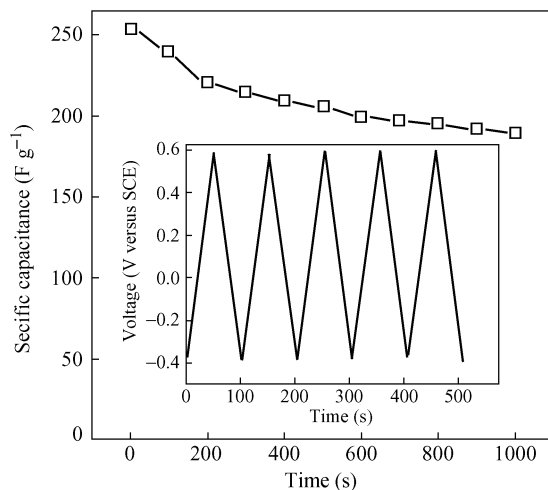


Fig. 7 Specific capacitance of PPy/TSA electrode as function of cycle number

Inset is the charge-discharge curve at 10 mA/cm^2

在 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 中采用 10 mA/cm^2 电流对 PPy/TSA 电极进行循环寿命测试, 结果如图 7. 经过 1000 次充放电循环后, PPy/TSA 电极

的比容量下降了约 25.5%. 比电容在最初的 200 次下降较快,这是因为在长时间充放电过程中,掺杂态的 PPy 会发生聚合物链的膨胀/收缩^[9],导致聚吡咯的主链破坏,电极材料内的部分孔隙遭到破坏和隔断,阻碍了带电粒子在孔隙内的传递,使得材料的比电容快速下降. 这说明 PPy 作为超级电容器材料时,其稳定性还需大幅提高.

2.6 循环前后的 EIS 测试

一般多孔材料的 EIS 主要由高频部分的半圆环和低频部分的直线组成,其中高频区阻抗的实部反应了带电粒子在孔隙内扩散的难易程度,低频段的直线则反映了 PPy/TSA 电极的赝电容性能^[10]. 图 8 是 PPy/TSA 电极在 1000 次循环前后的 Nyquist 图,可知经过 1000 次循环后,PPy/TSA 电极在低频区的直线比循环前的直线偏离虚轴更远,即循环后 PPy/TSA 电极的赝电容下降. 根据其阻抗谱特征,构建了一个等效电路并进行 EIS 解析,考虑到电极表面电流的不均匀性,图 9 中的电容 C_{dl} 以常相位角元件(CPE)表示,其阻抗可表示为: $Z_{CPE} = 1/Y(j\omega)^{-n}$,其中 Y_0 具有电容量纲, ω 为角频率, n 为无量纲数,取值为 0 ~ 1,代表弥散系数, n 越大,代表电极表面的电流分布越均匀,基于图 9 的拟合结果如表 1.

表 1 显示,经过 1000 次循环后,发生了如下变化:PPy 电极的等效串联电阻 R_s 、电荷传递电阻 R_{ct1} 和 R_{ct2} 均明显增大;而高频区的界面双电层电容 C_{dl1} 减小,由 PPy/TSA 氧化还原形成的赝电容

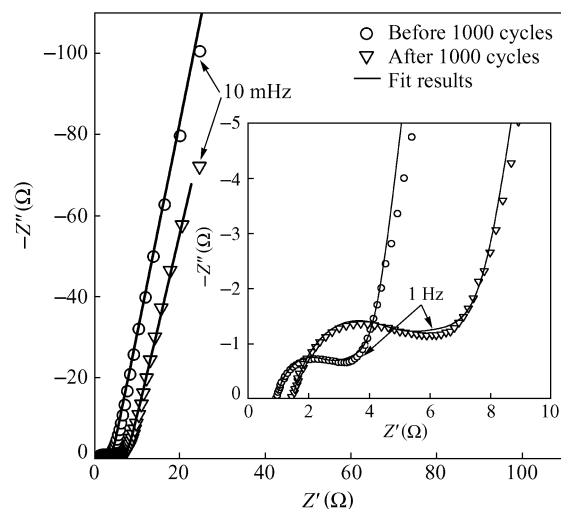


Fig. 8 Nyquist plots for PPy/TSA electrode in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution before/after 1000 cycles

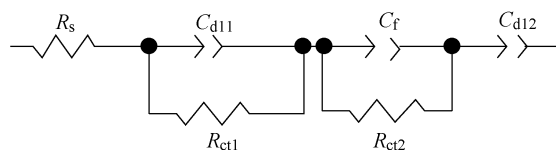


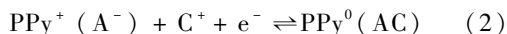
Fig. 9 Equivalent circuit used to fit impedance spectra

R_s : equivalent serial resistance, C_{dl1} , R_{ct1} are the double layer capacitance of superficial layer and the charge transfer resistance of PPy/TSA electrode, C_f : faradic capacitance of PPy/TSA electrode, R_{ct2} is the faradic resistance corresponding to the PPy redox reaction; C_{dl2} is the double layer capacitance of the deep pores in the electrode.

Table 1 Equivalent circuit parameters for PPy/TSA electrode in 0.5M Na_2SO_4 solution electrode before and after 1000 charge-discharge cycles

	R_s (Ω)	$C_{dl1}-Y_0$ (F)	$C_{dl1}-n$	R_{ct1} (Ω)	C_f-Y_0 (F)	C_f-n	R_{ct2} (Ω)	$C_{dl2}-Y_0$ (F)	$C_{dl2}-n$
Before	0.9360	0.0013	0.8046	1.5490	0.0369	0.6201	1.7710	0.1008	0.8801
After	1.4580	0.0010	0.7913	3.0230	0.0304	0.5954	3.4140	0.1563	0.8608

C_f 减小;深孔处的双电层电容 C_{dl2} 也有所减小. 这是因为在充放电过程中,掺杂态的 PPy 不断发生如下反应^[2]



PPy⁺(A⁻)代表对甲苯磺酸掺杂的氧化态聚吡咯, C⁺为电解液中的阳离子, PPy⁰为本征态的聚吡咯. 反应中伴随着离子的嵌入/脱出, PPy/TSA 主链不断发生膨胀/收缩,这一方面使得电荷传递过程中的扩散过程受阻,同时由于部分微孔发生形变,导致孔径分布和电极表面电流不均匀化,因此低频区的赝电容弥散系数 C_f-n 下降(从 0.6201 降至 0.5954). 另一方面,这种反复的氧

化/还原还会导致活性孔被挤兑,孔径变小(如图 3(b)),当电荷在电极材料中传递的时候,荷电离子通过这些小孔时阻力明显增加,导致循环后的 R_{ct1} 显著增加. 活性孔的破坏不但阻碍了电荷的传递,而且使材料的比表面积减小,如图 3(b). 经过 1000 次循环后,PPy/TSA 电极出现了不规则的块状结构(图 2(c)),比表面积也小于循环前的 PPy/TSA 电极(图 3(a));此外,中性溶液中 PPy/TSA 在进行充放电的时候会发生降解,随着降解产物的堆积,PPy/TSA 的氧化还原反应受到阻碍. 因此,循环后 PPy/TSA 产生的赝电容减小,氧化还原反应电阻 R_{ct2} 增大;在 Nyquist 图的高频区,

由于频率较高,粒子扩散路径较短,因此主要反映多孔材料中界面或浅层区的双电层电容大小^[11];而在 Nyquist 图的低频区,则反映出多孔材料深孔处的双电层电容以及电极发生氧化还原反应所形成的赝电容;1000 次循环后, C_{dl} 从 1300 μF 减至 1000 μF ,表明有利于高倍率充放电的浅层比表面积有所下降. 随着充放电循环的进行,一方面 PPy/TSA 的降解导致纳米粒子深层区的部分盲孔或介孔被打通,从而可以为电解液浸润,使材料深层区域的比表面积可以被有效的利用;另一方面随着充放电过程的进行,PPy/TSA 不断降解,电化学可逆性遭到破坏,导致 PPy/TSA 电极在电解液中发生氧化还原反应所产生的赝电容不断减小.

2.7 循环前后的 CV 曲线

为了进一步了解 PPy/TSA 在循环充放电过程中容量减小的原因,将 PPy/TSA 在 50 mV/s 下第一次 CV 图和第 1000 次 CV 图进行了对比,如图 10. 在第一次循环内,PPy/TSA 主要是以双电层和赝电容储能,在约 0.3 V 处可以看到一个明显的氧化峰,但是经过 1000 次循环后,氧化峰消失,循环曲线近似于一个矩形,即此时 PPy/TSA 主要是以双电层的形式储能. 我们认为氧化峰的消失和 PPy 的降解有关. 在不断充放电过程中,溶液中的 OH^- 会进攻 PPy/TSA 的主链,PPy/TSA 释放质子,生成一种醌式结构^[12],而这种醌式结构不能被进一步氧化,随着充放电的进行,醌式结构不断的堆积,导致能参与氧化还原反应的 PPy/TSA 含量不断降低,因此,其氧化峰逐渐减小直至消失,氧化还原电流也不断减小. 此外,循环后的 PPy/TSA 电极比表面积也大幅降低(如图 3),图 10 中的 CV 曲线也显示,循环后的充放电电流明显比循环前的要小,表明其比电容有明显下降.

2.8 Raman 及红外光谱分析

为了进一步对聚吡咯在充放电过程中比容量下降的原因进行研究,我们将循环前后的 PPy/TSA 电极进行了拉曼和红外图谱的对比分析.

图 11 是 PPy/TSA 电极 1000 次循环前后拉曼光谱,电极循环前后在 930、1046、1237、1384、1594 cm^{-1} 都出现了相同的谱峰,这些峰都是聚吡咯的拉曼特征散射峰,可以观察到循环后峰强度较大,说明电极在充电循环后,产物结构发生了变化,分子振动更为剧烈,极化率增大,因此,拉曼光谱中峰强度增强^[12]. 并且,循环后 PPy/TSA 电极在 971 cm^{-1} 的峰分裂为 967 cm^{-1} 和 985 cm^{-1} 处

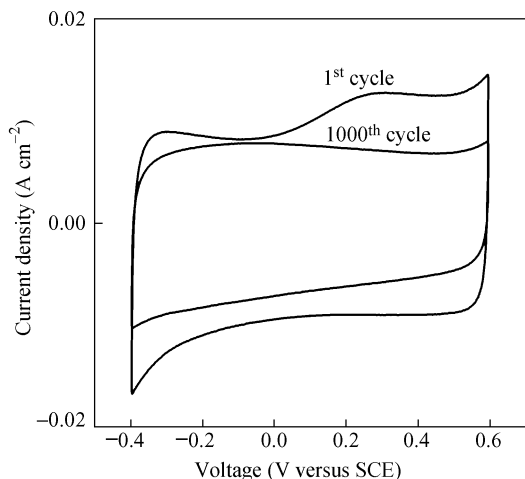


Fig. 10 CV diagrams of PPy/TSA electrode in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution at 50 mV/s before/after 1000 charge-discharge cycles

的两个小峰,这两个峰对应着 C—H 面外变形振动,即 PPy/TSA 电极在循环后发生了环内的形变,而且在 1346 cm^{-1} 和 1492 cm^{-1} 处也出现了两个小峰^[13],其中 1346 cm^{-1} 处的峰为 C—C 伸缩振动峰,1492 cm^{-1} 处的峰是 C—N 的伸缩振动峰,这些峰的出现说明 PPy/TSA 电极经过多次充放电循环后,发生了部分降解,导致 PPy 聚合物链状结构变化和复合材料的碎片化.

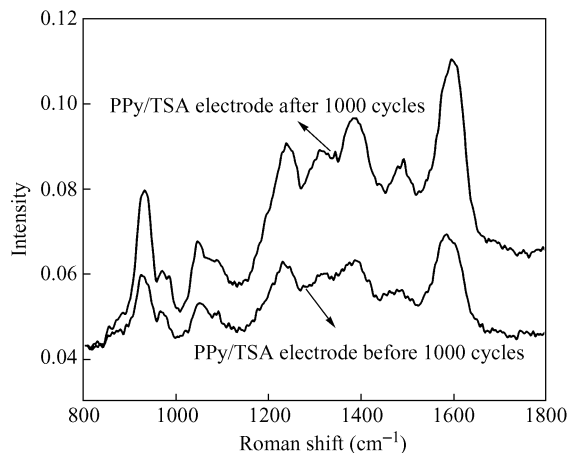


Fig. 11 Raman spectra of PPy/TSA electrode before/after 1000 charge-discharge cycles

红外光谱中,1000 次循环充放电后 PPy/TSA 电极的主要 IR 吸收峰发生了红移^[14],并且经过 1000 次充放电循环后,在 1710 cm^{-1} 和 1306 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,为 C=O 的特征吸收峰^[15],而 1176 cm^{-1} 处的峰分解为 1216 cm^{-1} 和 1160 cm^{-1} ,这是由于电解液中的 OH^- 进攻聚吡

咯骨架,聚吡咯发生去质子化作用,生成一种含醌式结构的产物^[16],这个结果和图 2(d)中 PPy/TSA 电极材料循环后的 EDS 检测结果一致(高 O 含量). IR 分析表明,PPy/TSA 电极经过充放电循环后,生成的醌式结构使电极的充放电可逆性遭到破坏. 为了提高 PPy 作为超级电容器材料的耐久性,我们将在后续工作中通过与各种碳材料的复合来防止 PPy 的氧化降解.

3 结论

采用原位化学氧化聚合法制备了掺杂对甲苯磺酸的 PPy,通过 SEM 和 TEM 观察到产物为球状纳米颗粒. 在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的 CV 测

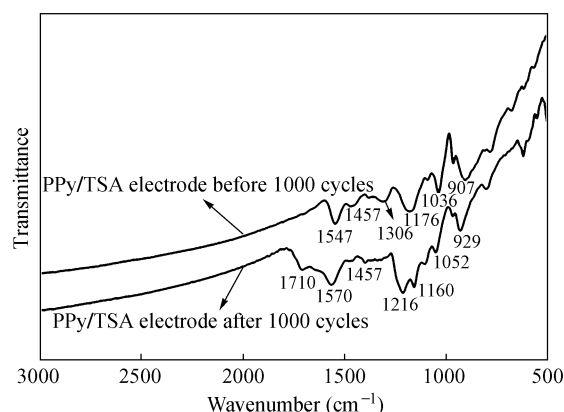


Fig. 12 FTIR spectra of PPy/TSA electrode before/after 1000 charge-discharge cycles

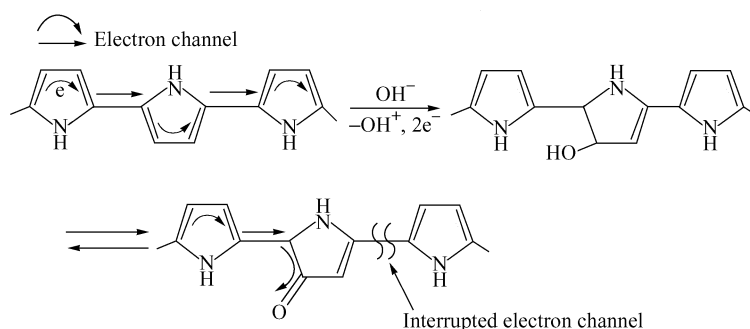


Fig. 13 Schematic degradation of PPy nanoparticles during charge-discharge cycles

试中,当扫描速率从 10 mA/cm² 增加到 100 mA/cm² 时,PPy/TSA 的比容量仅减小了 10.7%,表明所合成的 PPy/TSA 具有快速可逆的充放电特征. 然而 1000 次充放电循环后,PPy/TSA 电极的比容量下降了 25.5%,说明 PPy 电极的循环寿命不高.

PPy/TSA 电极在反复充放电循环后,由于聚合物主链的膨胀/收缩或氧化还原引起 PPy/TSA 的化学降解,使其比表面积逐渐减小,导致高频区的双电层电容量衰减. PPy 的降解还可导致孔坍塌,加剧了电极材料中孔径分布的不均匀性,并使

孔径变小,最终导致电极内部传递阻力增加和等效串联电阻增大. 拉曼和红外光谱法也证实 PPy/TSA 电极在多次充放电过程中发生了明显的降解,生成了一种含氧的醌式结构产物,此产物的化学活性较低,损害了氧化还原反应的可逆性,导致 PPy/TSA 电极在充放电循环中容量减小,稳定性降低.

致 谢 感谢华中科技大学化学与化工学院谭碧恩教授在样品比表面测试,以及华中科技大学分析测试中心在微观形貌方面所提供的帮助.

REFERENCES

- Winter M, Brodd R J. Chem Rev, 2004, 104(10): 4245 ~ 4269
- Jurewicz K, Delpeux S, Bertagna V, Beguin F, Frackowiak E. Chem Phys Lett, 2001, 7(13): 36 ~ 40
- Kotz R, Carlen M. Electrochim Acta, 2000, 45(15-6): 2483 ~ 2498
- Park J H, Ko J M, Park O O, Kim D W. J Power Sources, 2002, 105(1): 20 ~ 25
- Mi H Y, Zhang X G, Ye X G, Yang S D. J Power Sources, 2008, 176(1): 403 ~ 409
- Li X, Wan M X, Wei Y, Shen J Y, Chen Z J. J Phys Chem B, 2006, 110(30): 14623 ~ 14626
- Lee S I, Mitani S, Park C W, Yoon S H, Korai Y, Mochida I. J Power Sources, 2005, 139(1-2): 379 ~ 383
- Sharma R K, Karakoti A, Seal S, Zhai L. J Power Sources, 2010, 195(4): 1256 ~ 1262

- 9 Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Beguin F. *J Power Sources*, 2006, 153(2): 413 ~ 418
- 10 Pell W G, Conway B E, Marincic N. *J Electroanal Chem*, 2000, 491(4): 9 ~ 21
- 11 Andy Rudge J D, Ian Raistrick. *J. Power Sources*, 1994, 47(1-2): 89 ~ 498
- 12 Ferrari A C, Robertson J. *Phys Rev B: Condens Matter*, 2000, 61(20): 14095 ~ 14107
- 13 Ghosh S, Bowmaker G A, Cooney R P, Seakins J M. *Synth Met*, 1998, 95(1): 63 ~ 67
- 14 Tian Bin(田斌), Hu Ming(胡明), Yan Shi(阎实), Zhang Zhisheng(张之圣). *Polymer Materials Science And Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2005, 21: 125 ~ 127
- 15 Li Y F, Qian R Y. *Electrochim Acta*, 2000, 45(11): 1727 ~ 1731
- 16 Olsson H, Stromme M, Sjodin M, Nyholm L. *Electrochem Commun*, 2011, 1 ~ 3

INVESTIGATION ON THE CAPACITY GETRAGATION OF POLYPYRROLR ELECTRODE AS SUPERCAPACITOR

Yan-li Wei, Ze-hua Dong, Ru-jia Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Polypyrrole nanoparticles were prepared by unstirred oxidation polymerization with TSA as dopant, the structure and morphologies of PPy/TSA nanoparticles were examined by X-Ray Powder Diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Results showed that the diameter of the sphere-like PPy/TSA nanoparticles was *ca.* 40 nm. The electrochemical performances of PPy/TSA were examined by the cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge tests, the results indicated that PPy/TSA nanoparticles were characterized by promising reversible capacitance and had high rate-capability. Their specific capacitance was 270 F g^{-1} at charging current of 10 mA cm^{-2} . However, the specific capacitance decreased by *ca.* 25.5% after 1000 charging/discharging cycles. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the repeated charge/discharge process could increase the charge transfer resistance, and reduce the high-frequency capacity of PPy/TSA nanoparticles due to the decrease of pore diameter and specific area of the nanoparticles. In contrast, the capacity at low-frequency increased after 1000 cycles. Raman and infrared spectra proved that the deterioration of specific capacity of PPy/TSA nanoparticles was ascribed to the chemical degradation of the PPy/TSA owing to the repeated redox processes of PPy/TSA molecules.

Keywords Supercapacitor, Polypyrrole, Oxidation polymerization, Specific surface area, Capacity deterioration