

导电聚合物超级电容器电极材料

涂亮亮，贾春阳

(电子科技大学，电子薄膜与集成器件国家重点实验室，微电子与固体电子学院，成都610054)

摘要：导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩)作为超级电容器电极材料的研究引起了人们广泛的兴趣，该类材料制备的超级电容器具有成本低、容量高、充放电时间短、环境友好和安全性高等优点。本文综述了近年来基于导电聚合物及其与无机材料(碳材料/金属氧化物材料)复合所得电极材料在超级电容器中的应用进展，指出具有纳米结构导电聚合物材料及导电聚合物与无机纳米材料的复合是超级电容器电极材料研究的重要发展方向。

1引言

电化学超级电容器^[1,2](electrochemical supercapacitors, ES)也叫超级电容器(supercapacitors)，是介于电池和传统电容器之间、能快速充放电、

基于电极/溶液界面电化学过程的储能元件。自从1957年

Becker^[3]

申请了第一个超级电容器专利后，便在世界范围内掀起了超级电容器的研究热潮，然而直到1978年由Panasonic/Matsushita公司开发的超级电容器产品才在市场上出现^[4]

。由于具有高的能量密度、较长的循环使用寿命、环境友好和安全性高等优点^[5,6]

，超级电容器可以广泛应用于

交通、移动通信、信息技术、航空航天和国防科技等领域^[7-10]

。随着对超级电容器电极材料和器件结构的深入研究，研究者认识到要提高电容器的综合性能，关键在于寻找合适的电容器电极材料。

目前

，超级电容器

的电极材料可分为三类：多

孔碳材料(活性炭、碳纤维、碳纳米管等)，金属氧化物(R

uO₂、IrO₂等)以及导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物)(表1)^[11]。

表1 导电聚合物的理论比容量

Table 1 Theoretical specific capacitance of different conducting polymers

conducting polymer	molar mass (g/mol)	doping degree	maximum working voltage (V)	specific capacitance (F/g)
polyaniline	93	0.50	0.7	750
polypyrrole	67	0.33	0.8	620
polythiophene	84	0.33	0.8	485
PEDOT	142	0.33	1.2	210

多孔碳材料和金属氧化物作为电容器电极的研究已有较多的报道^[12-18]

，而

导电聚合

物作为电容器电极

的研究相对起步较晚。由于该类材料

具有成本低、比容高、充放电时间短等优点^[19, 20]

，近年来成为超级电容器电极材料研究的热点。本文对超级电容器的工作原理及近些年导电聚合物在电容器电极材料的研究成果做了简要总结，阐述了该类材料在超级电容器的应用前景及价值。

2 超级电容器储能机理

超级电容器可以按电极材料进行分类，但是更普遍的是按储能机理分类。超级电容器按照储能机理可分为两类：(1)

(1) 电化学双层电容器(图1)^[21]

，其能量的储存主要由离子和电子在电解液和电极表面分离形成双电层来完成^[22]

，常用电极材料有多孔碳材料；(2) 法拉第准电容电容器(图2)^[21]

，其能量的储存主要是由特定电压下电极材料的快速法拉第反应来完成^[22]

，常用电极材料有金属氧化物和导电聚合物。由于法拉第准电容器是通过法拉第反应和双电层共同作用达到高储能特性，因此相比双电层电容器具有较大的电容量^[23]

，大容量的电容器更趋于使用法拉第准电容器。目前用于这类超级电容器电极材料的金属氧化物多为稀有金属铌和钽，虽然这些材料能提供大容量的电容但却因资源稀缺而受限。因此以聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物为代表的导电聚合物电极材料越来越多地引起了人们的关注。

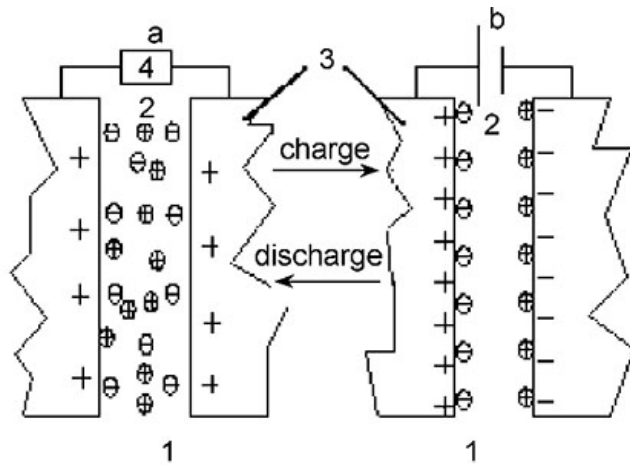


图 1 双电层电容器原理图解:1. 双电层,2. 电解液,3. 极化电极,4. 负载^[21]

Fig. 1 The operation mechanism of the electric double-layer capacitor: 1. electric double-layer, 2. electrolyte, 3. polarization electrode, 4. load^[21]

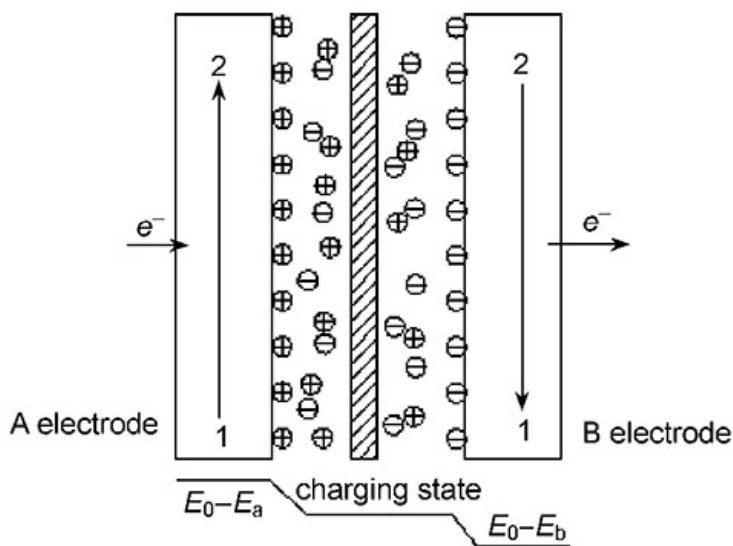


图 2 法拉第准电容器充电状态电位分布图。 $E_0 - E_a$: 充电状态正极电位, $E_0 - E_b$: 充电状态负极电位^[21]

Fig. 2 Profile of the potential across a Faradaic pseudo-capacitor in the charging state. $E_0 - E_a$: anode potential of charging state, $E_0 - E_b$: cathode potential of charging state^[21]

3聚苯胺类电极材料

聚苯胺自被发现适当掺杂可以导电后受到研究者的广泛关注。由于具有成本低、易聚合、稳定性好、易掺杂、高比容量等^[24-26]优点，聚苯胺在超级电容器中被广泛用于电极材料。

Wang等^[27]

通过电化学方法在柔

性基片上制备了聚苯胺，并将其作为电极

进行电容性能表征：在1mol/LH₂SO₄

溶液中测试其比容量为233F/g，比体积容量为135F/cm³

，该方法制备的电极为制备柔性电容器提供了可行性思路；由于柔性电容器在柔性锂电池、化学传感器和太阳电池等领域的大量需求，因而该方法有望进一步拓展电容器的应用。

Subramania等^[28]通过化学氧化聚合（电流密度2mA/cm²

）得到了柠檬酸掺杂的聚苯胺(柠檬酸与聚苯胺配比是1:1)纳米纤维，所得纤维平均直径约为80—100nm(图3)，其比容量随着直径的减小而有所增加；在1mol/LH₂SO₄溶液中扫描速率为5mV/s时其比容量达298F/g，该方法所制备的电极材料在能量存储器件中存在潜在应用价值。Ryu等^[29]

通过化学氧化聚合分别制备了HCl、LiPF₆掺杂的聚苯胺材料，虽然两种物质掺杂所需时间不同，但机理相似，所得颗粒大小分别为90nm、160nm(图4)；经过层压(压力为40kgf/cm²，温度为120℃)方法制备成电容器电极，在1mol/LEt₄NBF₄乙腈溶液中测试其电容性能，发现不同充放电电流密度下得到的比容量对电流密度依赖性很强；两种掺杂方式制备的电极经5000次充放电测试后其比容量衰减约21%，因而这两种电极均有较好的稳定性。

Gupta等^[30]

通过电化学方法在不锈钢(1cm×1cm)基板上制备了聚苯胺纳米线，其直径为30—60nm，在基板上沉积的厚度约20μm，为相互交错的多孔结构；在1mol/LH₂SO₄

中测试其电容性能，当循环扫描速率分别为10mV/s和200mV/s时其比容量分别为775F/g和562F/g；虽然不同扫描速率下比容量降低了25%，但比同等扫描速率条件下报道的金属氧化物(下降50%—80%)电极材料要好很多，经过500次、1500次

充放电后

测试其比容量衰减

分别约8%、9%，因此该方法制备的纳

米结构聚苯胺具有高的稳定性。Raman等^[31]

利用不同脉冲电压(0.9

V和1.0V，图5)制备了颗粒大小为20—40nm聚

苯胺纳米颗粒；在1mol/LH₂SO₄

中进行电容性能表征，不同扫描速率对两种脉冲电压下制备的电极进行循环伏安测试，发现两种电极的稳定性均较好，但是两种电压下得到的聚苯胺比容量相差较大，分别为81F/g(0.9V)和166F/g(1.0V)，该方法为开发电极材料提供了一种新的思路。

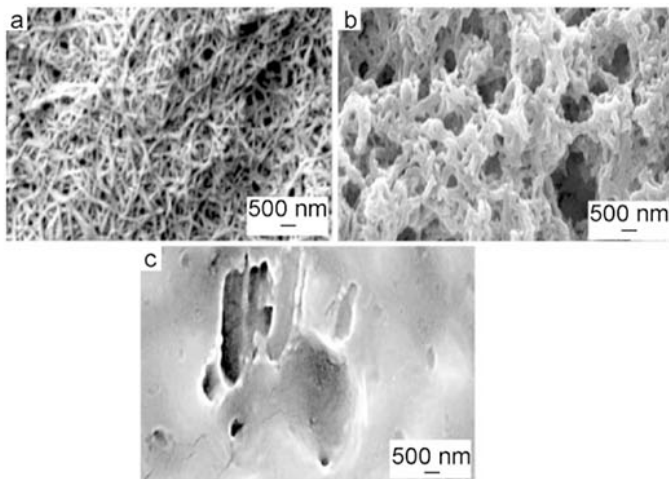


图3 不同电流密度下制备的聚苯胺扫描电镜形貌: (a) $2\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) $4\text{mA}/\text{cm}^2$, (c) $6\text{mA}/\text{cm}^2$ [28]

Fig.3 SEM images of polyaniline prepared by the different current density: (a) $2\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) $4\text{mA}/\text{cm}^2$, (c) $6\text{mA}/\text{cm}^2$ [28]

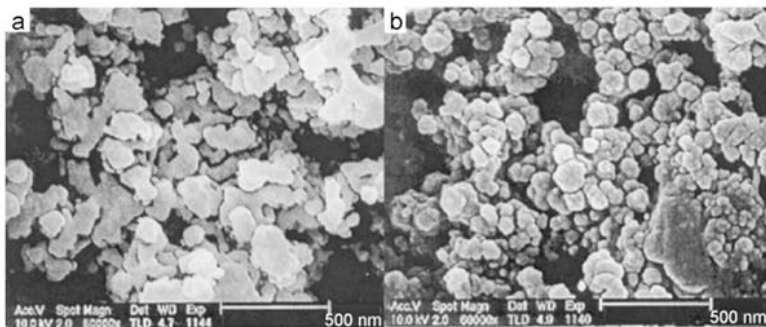


图4 两种掺杂形式的聚苯胺扫描电镜形貌: (a) LiPF_6 掺杂, (b) HCl 掺杂 [29]

Fig.4 SEM images of polyaniline doped by LiPF_6 (a) and HCl (b) [29]

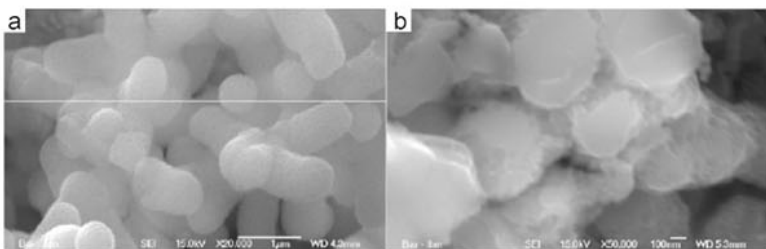


图5 不同脉冲电压下制备的聚苯胺扫描电镜形貌: (a) 0.9V, (b) 1.0V [31]

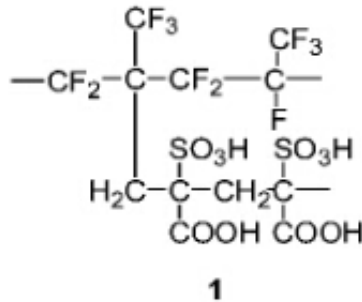
Fig.5 SEM images of polyaniline prepared by different pulsed potential: (a) 0.9V, (b) 1.0V [31]

Sivaraman等 [32]

通过化学氧化聚合制备了聚苯胺电极，并组

成聚苯胺电极//FEP-g-AA-SO₃H//聚苯胺电极的三层结构，其中FEP-g-AA-SO₃

H(1)为固态电解质；通过测试发现该固态电容器经1500次的充放电后比容量衰减约为20%，因而该方式组装的电容器具有较高的稳定性，给便携式固态电容器发展提供思路。



聚苯胺是目前研究比较热的

导电聚合物材料，在电容器电极材料领域的研究成果较多^[25, 26]

。纳米结构与体材料相比具有比表面积较大、成本低等优点。因此，纳米结构聚苯胺电极材料在电容器这种希望拥有高比表面积电极材料的器件中有着独特的结构优势。目前，对于电容器中电极材料的研究几乎都是围绕着聚苯胺纳米结构的制备方法以及其电容性能的研究。为了得到理想比容量的聚苯胺电极材料，研究者正在尝试不同方式制备聚苯胺纳米结构，相应的研究成果将会给研究者带来更多的惊喜，势必会在开发超级电容器中发挥重要作用。

4聚吡咯类电极材料

聚吡咯也是一类用途很广的导电聚合物材料，由于具有高的电导率、良好的环境适应性、较好的氧化还原性、易在多种有机溶液和水溶液中制备^[33, 34]，成为超级电容器电极材料研究的焦点之一。聚吡咯类材料一般通过化学氧化聚合和电化学聚合得到，两种方式制备的电极材料电容性能相差较大。一般而言，电化学聚合较简单，研究也比较多，但电容性能较差。

Kim等^[35]通过电化学聚合分别制备了聚吡咯-LiClO₄

、聚吡咯-Nafion(高氟化树脂)掺杂电极材料；在1mol/LNa₂SO₄

中测试电容性能，发现LiClO₄

和Nafion掺杂的聚吡咯比容量分别为355F/g和344F/g，但是经Nafion掺杂的聚吡咯在3000次充放电测试后其比容量能保持90%，经LiClO₄

掺杂的聚吡咯在同等条件下充放电测试后比容量仅能保持70%，所以Nafion掺杂的聚吡咯材料更适合在超级电容器中充当电极材料。

Sharma等 [36]

通过脉冲电化学方法制备了多孔聚吡咯电极，聚吡咯的表面形貌与所给脉冲信号有密切关系，脉冲信号较短时所得材料比较好，信号较长时会使聚吡咯的缺陷增加；在0.5mo

l/LH₂SO₄

溶液中测试电容性能，发现比容量高达400F/g，比能量密度达250Wh/g，并且经10000次充放电测试其比容量衰减很小，该方法制备的电极能为电容器电极的研究提

供较好的方向。Ramya等^[37]

在不锈钢基板上通过电化学聚合制备了聚吡咯材料电极，对该电极材料结构表征发现其颗粒大小约500nm；然后采用循环伏安、充放电及交流阻抗测试给出了其等效电路图，并且经1000次充放电测试其比容量约保持在100F/g；电容器等效电路图的给出有利于电容器器件效率的评估，为电容器的实际应用提供了更加详细的参数指标。

Sun等 [38]通过电化学聚合在NaCl、NaClO₄溶液中分别以Ni膜为衬底制备了Cl⁻、ClO₄⁻

掺杂的聚吡咯膜

，探讨了两种不同阴离子掺杂聚

吡咯的电容性能：在1mol/LNaCl溶液中测试，得到Cl⁻掺杂的聚吡咯比ClO₄⁻

掺杂比容量要高(离子半径较小更易于充放电离子的注入与抽取),但可逆性能和稳定性较差,综合考虑性能较好的是 ClO_4^- 掺杂的聚吡咯;对该电极进一步考察发现,经过800次充放电测试其比容量衰减很小,可以作为电容器电极材料。

聚吡咯类材料在电容器中主要应用的是聚吡咯,有关其衍生物的研究报道较少。对于聚吡咯而言,研究集中在以吡咯为成分的有机-无机复合物中。通过复合的方式对单一聚吡咯性能进行改善,能制备出电容性能较好的电极材料。因此,聚吡咯复合材料的制备及其在电极中的应用已渐渐成为研究的趋势。

5 聚噻吩类电极材料

聚噻吩类用于超级电容器电极材料主要是通过对噻吩进行一定的修饰再制备成相应的电极材料。

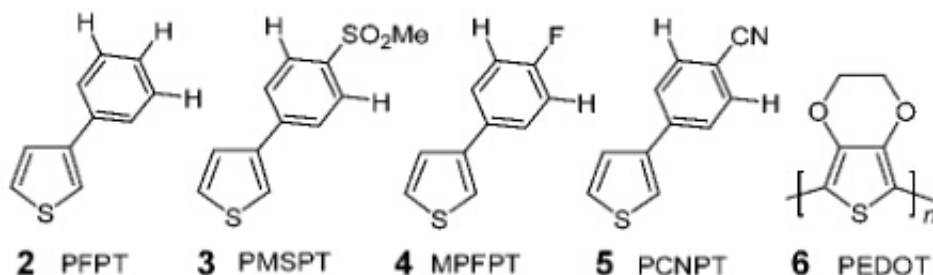
Biso等^[39]

制备了聚3-甲基噻吩电极材料并考察其电容性能,其比容量达到200F/g。Kim等^[40]制备了聚3-辛基噻吩与多壁碳纳米管的复合材料,

通过对该材料电容性能表征,

指出其有望成为一类性能较好的电极材料。Ferraris等^[41]

探讨了PEPT(2)、PMSPT(3)、MPFPT(4)、PCNPT(5)4种噻吩衍生物作为电极材料的电容性能,指出这4种材料均具有较高的比能量密度和较高的稳定性,均有望作为电容器的新电极材料。



目前,常用的聚噻吩类材料主要是PEDOT(6),这是由于PEDOT具有可见光区较高的透明度、良好的环境稳定性及热稳定性、较低的氧化还原电位、较高的电导率以及可n型或p型掺杂^[42]等优点。Liu等^[43]

2SO_4 和含1mol/L LiClO_4 的乙腈溶液中分别测试其电容性能,在 H_2SO_4 中测试的比容量是 LiClO_4 中的7倍,比容量为130F/g;在 H_2SO_4

中进一步测试发现经1000次充放电测试比容量几乎不变,经20000次充放电后比容量仍然保持110F/g,经70000次充放电比容量衰减仅25%,因此该电极材料具有相当高的稳定性,接近实际的应用要求。

Patra等^[44]

通过电化学聚合在不锈钢基板上制备了PEDOT电极材料,在不同电解液中进行电容性能的考察,1mol/L草酸中比容量最高为250F/g。Bhat等^[45]通过在不同电压下电化学聚合制备了n型和p型掺杂的PEDOT电极材料,测试发现两种类型电极的最大比容量只有121F/g,但是通过这种方式制备电极体现了PEDOT材料可多样掺杂的特点,从而可以扩大PEDOT在电容器领域的应用潜力。Liu等^[46]

通过多孔氧化铝模板利用电化学聚合

制备了PEDOT纳米管电极,在1mol/L LiClO_4

溶液中进行测试,发现扫描速率从50mV/s增加到1000mV/s的过程中,电极仍然保持良好的电容特性,且比容量最高达140F/g(接近理论比容量的70%),而且比功率能达25kW/kg,因而该结构的PEDOT电极是较好的电极材料。

聚噻吩类材料作为电容器电极材料的应用主要集中在其衍生物,对聚噻吩的研究较少。噻吩经修饰后可得到的衍生物很多,可是能满足超级电容器性能且研究比较活跃的是PEDOT。由于可以n型和p型掺杂,这样PEDOT可以比其他物质更具有结构和性能上的可选择性,因而也会在电容器电极材料的研究中受到更多关注和期望。

6 复合电极材料

超级电容器发展至今,研究越来越注重其综合性能的提高。导电聚合物是一类较新的电极材料,与碳材料和金属氧化物相比有着很多独特的优势,但是该类材料在多次充放电以后存在循环寿命不高、离子传输较慢等缺点。因而采用导电聚合物与碳材料或金属氧化物进行适当的复合成为电极材料研究的又一亮点。碳材料中的多孔碳材料和碳纳米管均具有高比表面积、高导电率和化学稳定等优点^[47, 48]

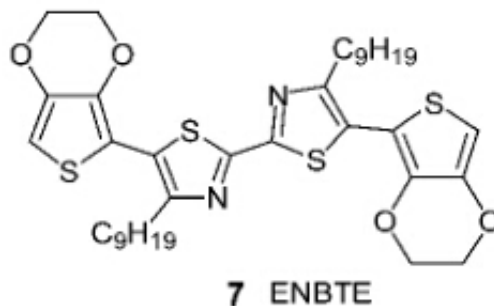
。如果能以多孔碳材料或碳纳米管为载体复合适当的导电聚合物,势必会大大改善电极材料性能;金属氧化物与导电聚合物的复合可以将导电聚合物作为载体,通过模板(软模板和硬模板)、无模板等方法将其制备成相应的纳米结构,然后与纳米的金属氧化物进行

复合。有机-无机材料的复合能体现两种材料的协同作用^[49]

,可以通过复合充分发挥两类材料的各自优势,改善电极的综合性能。

Li等^[50]通过化学方法制备了聚苯胺-碳材料复合电极,增加了聚苯胺电极的稳定性,提高了比容量,在30wt%KOH溶液中测试其比容量高达747F/g,有望

借此开发高比容量的电极材料。Kim等^[51]通过化学氧化聚合制备了聚吡咯-VGCF(气相生长碳纤维)、聚吡咯-VGCF-AC(活性炭)两种复合电极,探讨了聚吡咯-VGCF电极中VGCF上聚吡咯膜不同厚度对其电容性能的影响,以及聚吡咯-VGCF-AC中聚吡咯-VGCF与AC不同配比对电极材料的电容性能的影响;研究发现VGCF上聚吡咯膜的厚度在5—10nm时聚吡咯-VGCF电极的比容量最高达588F/g(6mol/LKOH溶液中扫描速率30mV/s),且具有很好的稳定性(6mol/LKOH溶液中扫描速率200mV/s时比容量保持550F/g);聚吡咯-VGCF-AC复合电极中聚吡咯-VGCF质量分数为60%,AC为20%时比容量最高,其在6mol/LKOH溶液中扫描速率为200mV/s时测试其比容量达300F/g,稳定性也很好;文献指出,加活性炭后比容量减少与VGCF有关,如果将VGCF换成碳纳米管或许不会出现此类情况,但是两种复合电极仍可作为高比容量超级电容器电极材料。Cebeci等^[52]对PEDOT进行修饰制备了ENBTE(7),通过电化学聚合制备了ENBTE-CFME(碳纤维复合电极),在含0.1mol/LEt4NBF4的二氯甲烷溶液中考察其电容性能,经循环伏安、充放电测试表明该复合材料能够作为一种新型的电极材料,该方法为开发以PEDOT为单体的电极材料提供了有效的借鉴。



Gupta等^[53]通过电化学聚合制备了聚苯胺-单壁碳纳米管复合电极,并且讨论了聚苯胺不同质量分数下复合材料的形态,在70—75wt%时聚苯胺能较好地附着在碳纳米管上;在1mol/LH₂SO₄

中测试发现当聚苯胺含量在73wt%时所得复合电极的比容量达485F/g,比能量达228Wh/kg,比功率达2250W/g,经500次、1000次充放电后其比容量衰减分别仅5%、6%,因而有着较高的稳定性能,该复合电极为实用电容器电极的开发提供思路。

Sivakkumar等^[54]

通过化学聚合分别制备

了聚苯胺纳米纤维、聚苯胺-

多壁碳纳米管电极材料,并均在1mol/LH₂SO₄

溶液中表征了两种电极的电容性能:单纯的聚苯胺电极比容量能达到554F/g,经过连续1000次充放电后,测试其比容量下降迅速(约为初始比容量的10%,57F/g)即衰减很厉害;而聚苯胺-多壁碳纳米管复合电极比容量能达到606F/g,并且连续200次充放电后,测试其比容量下降很少,连续1000次充放电后测试其比容量为386F/g,即有较稳定的比容量,这在实际应用中有着很高价值。

Zhou等^[55]通过化学聚合制备了聚吡咯-单壁碳纳米管复合电极,通过苯磺酸对单壁碳纳米管进行处理,然后再与吡咯反应制备电极材料,在6mol/LKOH溶液中测试其电容性能,发现比容量达350F/g,比能量密度达3.3kJ/kg。Jiyoung等^[56]通过化学氧化聚合制备了聚吡咯-单壁碳纳米管复合电极,复合使两种材料在结构上相互填补,从而形成多孔的网状结构,探讨了两种组分不同配比下对复合电极

电容性能的影响: 在1mol/LNaCl溶液中测试, 发现两种组分配比为1:1时比容量最高达131F/g, 比纯的碳纳米管(17F/g)和纯的聚吡咯(90F/g)电极均要高很多, 此种制备电极的方法在工业生产中较容易实现。Fang等[57]通过脉冲电化学方法在多壁碳纳米管上沉积聚吡咯得到聚吡咯-多壁碳纳米管复合电极材料, 探讨了不同脉冲时间下复合电极比容量的变化, 当脉冲持续5s、间隔600s时吡咯能与多壁碳纳米管适量掺杂, 且复合电极比容量最高; 在1mol/LNa₂SO₄溶液中测试能达到427F/g, 该方法制备的电极能更直接地用于实际电容器器件中。

Chen等^[58]通过水热法制备了PEDOT-多壁碳纳米管复合电极材料, 先利用PSS(聚苯乙烯磺酸)对碳纳米管进行适当的处理然后进行复合, PSS的出现使得PEDOT能在碳纳米管上形成均匀的膜, 使所形成的复合物能形成协同互补效应的核-壳结构; 在0.5mol/LH₂SO₄溶液进行测试, 两种组分配比为1:1时比容量最高达198.2F/g, 且2000次充放电测试后比容量衰减约26.9%, 该复合物电极比容量虽不是很高但是所得到的特殊核-壳结构为制备电极材料开辟了新方向。

利用导电聚合物与多孔碳材料、碳纳米管复合制备的电极材料, 其电容性能均比单一材料要好且综合性能优越, 该方法为超级电容器电极材料的制备提供了很好的方向。

聚合

物不仅能

与碳材料复合得到

效果较好的电极材料, 与金属氧化物

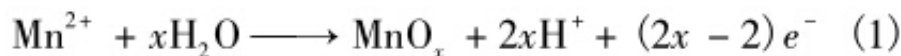
复合也能得到效果很好的电极材料。Sun等^[59]通过电化学聚合制备了聚苯胺、聚苯胺-

MnO_x电极材料(式1为氧化锰的充放电过程), 并在1m

ol/LNaNO₃溶液中分别表征了两种电极的电容性能: 单纯聚苯胺为408F/g, 而聚苯胺-MnO_x电极材料的比容量达588F/g

(比单纯的聚苯胺电极比容量提高约44%); 经过连续1000次充放电后复合电极的比容量仍然保持90%(相对于初始比

容量), 其库仑效率也高达98%, 测试电极质量增加对比容量没有大的影响。



Hu等^[60]制备了聚苯胺-SnO₂复合电极, 先通过溶胶-

凝胶制备了直径为20—60nm的SnO₂

颗粒, 然后经化学氧化聚合制备复合

电极; 经过对复合电极结构的分析得到SnO₂

嵌入到聚苯胺的网状主链上, 增加了电极接

触界面的孔隙率; 在1mol/LH₂SO₄溶液中分别测试纯SnO₂

电极和复合电极的电容性能, 复合电极的比容量约为纯Sn

O₂

电极的3倍, 比能量密度为42.4W·h/kg, 库仑效率为96%, 且经500次充放电后其比容量衰减仅4.5%; 该电极充分体现了

两种材料的协同效应, 使得两种材料的性能

得到了相互补充。Song等^[61]

通过化学氧化聚合分别制备了聚苯胺、聚

苯胺-Nafion、聚苯胺-Nafion-RuO₂电极材料(式2为RuO₂

水合物充放电过程), 讨论了RuO₂

水合物不同质量分数下复

合物形貌对电容性能影响, 发现含量约为50%时最

佳; 在1mol/LH₂SO₄溶液进行电容性能的测试, 分别采用不同扫描速率时3种电极的比容量大小始终是: 聚苯胺-

Nafion-RuO₂>聚苯胺-Nafion>聚苯胺, 并且聚苯胺-Nafion-RuO₂

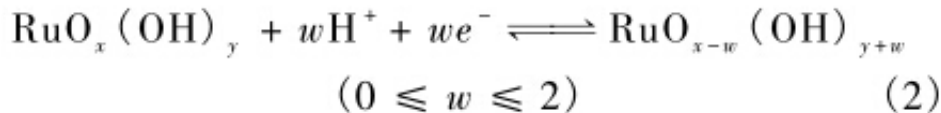
电极材料

的比容量达475F/g

, 3种电极经1000次充放电后测试其

比容量衰减分别为: 20%(聚苯胺-Nafion-RuO₂)、16%(聚苯胺-

afion)、38%(聚苯胺), 该方法所得电极具有较高的比容量和较好的稳定性能可为高比电容器的开发提供借鉴。



Mallouki等^[62]通过化学聚合制备了聚吡咯-Fe₂O₃纳米复合电极,其颗粒大小在400—500nm,且Fe₂O₃纳米颗粒附着在聚吡咯主链上充当支撑聚合物生长的支持物;讨论了不同配比、不同电解液中复合电极的电容性能,发现当聚吡咯含量在70—82wt%时复合材料的电导率最好且阻抗最低;在1mol/LPC/NEt₄BF₄溶液中测试有着高比容量和高稳定性,且经过1000次充放电后比容量衰减仅有3%。Graeme等^[63]通过化学聚合制备了聚吡咯-磷钼酸盐多孔复合电极,讨论了两种物质配比、多孔的含量对电容性能的影响;发现配比在10:1(吡咯与磷钼酸盐)且多孔含量应适中时性能较好,在0.5mol/LH₂SO₄中测试其比容量高达700F/g,经过4000次充放电后比容量衰减仅有10%,并且换成其他电解液时,在1000—2000次充放电后比容量衰减也是10%;同时指出,该复合电极比先前报道的比容量(240F/g)提高了很多,这一方法为超级电容器的实际应用迈出了很重要的一步。Zang等^[64]通过无模板法在pH=6.8的磷酸缓冲液中制备了排列较好的聚吡咯纳米结构,然后利用溅射法在制备好的聚吡咯上进行RuO₂的复合,得到聚吡咯-RuO₂复合电极材料;在1mol/LH₂SO₄溶液中测试电容性能,发现复合电极的比容量是无RuO₂复合的聚吡咯电极的3倍(大约302F/g),且复合电极稳定性较好,经300次充放电测试其比容量仍然保持90%,该复合电极材料有望在微电容电器中得到应用。

Murugan等^[65]利用化学氧化聚合制备了PEDOT-MoO₃纳米复合电极,通过对复合前后结构的测试发现两种物质在结构上产生了互补的效应,从而使得复合物比单一MoO₃的电导率提高了几个数量级;在含1mol/LLiClO₄

的比容量(约为40mF/g)提高了好几个数量级,该复合电极有望在小型器件中作为电容的电极材料。

Huang等^[66]制备了PEDOT-PSS-RuO₂复合电极材料,先利用化学氧化聚合制备PEDOT-PSS,再将其在ITO(1cm×1cm)玻璃基底上进行旋涂,然后再通过电化学方法沉积RuO₂;为了进行对比,他们还在同等条件下制备了单一的RuO₂电极,将两种电极在同等条件下进行电容性能表征,在0.5mol/LH₂SO₄溶液中测试:单一RuO₂的比容量达762F/g,而PEDOT-PSS-RuO₂的比容量高达1409F/g,复合电极比容量的增加主要在于Ru³⁺与Ru⁴⁺间的转变,另外还与复合电极表面的RuO₂颗粒增加了复合电极的有效表面积有关。

有机-无机复合在电容器电极制备中的研究成果很多^[67—72],许多研究者都希望通过这种方式寻找到性能优越的电极材料,从而满足实际应用中高比容量、高能量密度和高稳定性的要求。复合电极除了可以利用有机-无机协同效应来得到有机-无机复合电极材料,还可以利用有机材料间适当的共聚反应制备复合电极材料。许多研究者^[73—77]考察了苯胺、吡咯、噻吩及其共聚衍生物所得复合电极材料的电容性能,指出该方法也能制备性能较好的材料,因此复合电极势必成为人们研究的重点与热点。

7结论与展望

超级电容器的出现,缓解了能源系统中功率密度与能量密度之间的矛盾。因具有高的功率密度、较长的循环使用寿命、充放电速度快、环境友好和安全性高等优势,超级电容器的开发将会在世界范围内越来越受到重视,其应用也将渗入到日常的生产、生活中。

导电聚合物作为一种新型的电容器电极材料,具有成本低、高比容、较短的充放电时间等优点。虽然研究工作起步较晚,却已成为了研究的焦点。导电聚合物不仅可以单独制备成高比容量的电极材料,而且还可以利用有机-无机材

料间的协同作用，得到性能更佳的复合电极。无论研究单纯的导电聚合物还是其复合物，导电聚合物均会在发展电容性能更好的超级电容器中起到不可替代的作用。

参考文献

- [1]Huang J , Sumpter B G , Meunier V.Chem.Eur.J. , 2008 , 14(22) : 6614—6626
- [2]Park J H , Ko J M , Park O O , et al.J.Power Sources , 2002 , 105(1) : 20—25
- [3]Becker H E.US 2800616 , 1957
- [4]K tz R , Carlen M.Electrochim.Acta , 2000 , 45 (15/16) : 2483—2498
- [5]Amarnath C A , Chang J H , Kim D , et al.Mater.Chem.Phys. , 2009 , 113(1) : 14—17
- [6]Zhou S Y , Li X H , Wang Z X , et al.Nonferrous Met.Soc.China , 2007 , 17(6) : 1328—1333
- [7]Burke A.J.Power Sources , 2000 , 91(1) : 37—50
- [8]Tao F , Shen Y Z , Liang Y Y , et al.J.Solid State Electrochem. , 2007 , 11(6) : 853—858
- [9]Gutmann G.J.Power Sources , 1999 , 84(2) : 275—279
- [10]Hu C C , Tsou T W.J.Power Sources , 2003 , 115(1) : 179—186
- [11]Lota K , Khomenko V , Frackowiak E.J.Phys.Chem.Solids , 2004 , 65(2/3) : 295—301
- [12]Kalpana D , Renganathan N G , Pitchumani S.J.Power Sources , 2006 , 157(1) : 621—623
- [13]Liu C G , Fang H T , Li F , et al.J.Power Sources , 2006 , 160(1) : 758—761
- [14]Wu N L , Wang S Y , Han C Y , et al.J.Power Sources , 2003 , 113(1) : 173—178
- [15]Wohlfahrt-Mehrens M , Schenk J , Wilde P M , et al.J.Power Sources , 2002 , 105(2) : 182—188
- [16]Patil U M , Salunkhe R R , Gurav K V , et al.Appl.Surf.Sci. , 2008 , 255(5) : 2603—2607
- [17]Hu C C , Chang K H , Wang C C.Electrochim.Acta , 2007 , 52(13) : 4411—4418
- [18]Chen L M , Lai Q Y , Hao Y J , et al.J.Alloys Compd. , 2009 , 467(1/2) : 465—471
- [19]Mastragostino M , Arbizzani C , Soavi F.Solid State Ionics , 2002 , 148(3/4) : 493—498
- [20]Sung J H , Kim S J , Lee K H.J.Power Sources , 2003 , 124(1) : 343—350
- [21]张娜 (Zhang N) , 张宝宏 (Zhang B H).电池 (Battery Bimonthly) , 2003 , 33(5) : 330—332
- [22]Park J H , Ko J M , Park O O , et al.J.Power Sources , 2002 , 105(1) : 20—25
- [23]Mi H Y , Zhang X G , Ye X G , et al.J.Power Sources , 2008 , 176(1) : 403—409
- [24]Li D , Huang J X B.Kaner R.Acc.Chem.Res. , 2009 , 42(1) : 135—145
- [25]Ryu K S , Lee Y , Han K S , et al.Solid State Ionics , 2004 , 175(1/4) : 765—768

- [26]Zhou H H , Chen H , Luo S L , et al.J.Solid State Electrochem. , 2005 , 9(8) : 574—580
- [27]Wang D W , Li F , Zhao J P , et al.ACS Nano , 2009 , 3(7) : 1745—1752
- [28]Subramania A , Subbarao L D.Polym.Adv.Technol. , 2008 , 19 (7) : 725—727
- [29]Ryu K S , Wu X L , Lee Y G , et al.J.Appl.Polym.Sci. , 2003 , 89(5) : 1300—1304
- [30]Gupta V , Miura N.Mater.Lett. , 2006 , 60(12) : 1466—1469
- [31]Raman G , Sangaraju S , Aharon G.Synth.Met. , 2008 , 158(21/24) : 848—853
- [32]Sivaraman P , Rath S K , Hande V R , et al.Synth.Met. , 2006 , 156(16/17) : 1057—1064
- [33]Cui L , Li J , Zhang X G.Mater.Lett. , 2009 , 63(8) : 683—686
- [34]Mokrane S , Makhloufi L , Alonso-Vante N.J.Solid State Electrochem. , 2008 , 12(5) : 569—574
- [35]Kim B C , Ko J M , Wallace G G.J.Power Sources , 2008 , 177(2) : 665—668
- [36]Sharma R K , Rastogi A C , Desu S B.Electrochem.Comm. , 2008 , 10(2) : 268—272
- [37]Ramya R , Sangaranarayanan M V.J.Chem.Sci. , 2008 , 120(1) : 25—31
- [38]Sun W , Chen X Y.J.Power Sources , 2009 , 193(2) : 924—929
- [39]Biso M , Mastragostino M , Montanino M , et al.Electrochim.Acta , 2008 , 53(27) : 7967—7971
- [40]Kim H J , Koizhaiganova R , Vasudevan T , et al.Adv.Technol. , 2009 , 20(9) : 736—741
- [41]Ferraris J P , Eissa M M , Brotherston I D , et al.Chem.Mater. , 1998 , 10(11) : 3528—3535
- [42]Chen L , Cuan C Y , Bo G , et al.J.Solid State Electrochem. , 2009 , 13(12) : 1925—1933
- [43]Liu K K , Hu Z L , Xue R , et al.J.Power Sources , 2008 , 179(2) : 858—862
- [44]Patra S , Munichandraiah N.J.Appl.Polym.Sci. , 2007 , 106(2) : 1160—1171
- [45]Bhat D K , Kumar M S.J.Mater Sci , 2007 , 42(19) : 8158—8162
- [46]Liu R , Cho S I , Lee S B.Nanotechnology , 2008 , 19(21) : art.no.215710
- [47]Taberna P L , Chevallier G , Simon P , et al.Mater.Res.Bull. , 2006 , 41(3) : 478—484
- [48]Wang K X , Wang Y G , Wang Y R , et al.J.Phys.Chem.C , 2009 , 113 (3) : 1093—1097
- [49]Vaillant J , Monica L C , Karina C G , et al.Prog.Solid State Chem. , 2006 , 34(2/4) : 147—159
- [50]Li L X , Song H H , Zhang Q C , et al.J.Power Sources , 2009 , 187(1) : 268—274
- [51]Kim J H , Lee Y S , Sharma A K , et al.Electrochim.Acta , 2006 , 52(4) : 1727—1732
- [52]Cebeci F , Sezer E , Sarac A S.Electrochim.Acta , 2009 , 54(26) : 6354—6360
- [53]Gupta V , Miura N.Electrochim.Acta , 2006 , 52(4) : 1721—1726

- [54]Sivakkumar S R , Kim W J , Choi J A , et al.J.Power Sources , 2007 , 171(2) : 1062—1068
- [55]Zhou C F , Kumar S.Chem.Mater. , 2005 , 17 (8) : 1997—2002
- [56]Jiyoung O , Mikhail E K , Kim B G , et al.Synth.Met. , 2008 , 158(15) : 638—641
- [57]Fang Y P , Liu J W , Deok J Y , et al.J.Power Sources , 2010 , 195(2) : 674—679
- [58]Chen L , Yuan C Z , Dou H , et al.Electrochim.Acta , 2009 , 54(8) : 2335—2341
- [59]Sun L J , Liu X X , Lau K K , et al.Electrochim.Acta , 2008 , 53(7) : 3036—3042
- [60]Hu Z A , Xie Y L , Wang Y X , et al.Mater.Chem.Phys. , 2009 , 114(2/3) : 990—995
- [61]Song R Y , Jun H P , Sivakkumar S R , et al.J.Power Sources , 2007 , 166(1) : 297—301
- [62]Mallouki M , Tran-Van F , Sarrazin C , et al.J.Solid State Electrochem. , 2007 , 11(3) : 398—406
- [63]Graeme M S , Bhavana A D , Michael S F.Langmuir , 2008 , 24(3) : 1064—1069
- [64]Zang J F , Bao S J , Li C M , et al.J.Phys.Chem.C , 2008 , 112(38) : 14843—14847
- [65]Murugan A V , Viswanath A K.J.Appl.Phys , 2006 , 100 , art.no.074319
- [66]Huang L M , Wen T C , Gopalan A.Electrochim.Acta , 2006 , 51(17) : 3469—3476
- [67]Fan L Z , Hu Y S , Maier J , et al.Adv.Funct.Mater , 2007 , 17(16) : 3083—3087
- [68]Deng M G , Yang B C , Hu Y D.J.Mater.Sci. , 2005 , 40(18) : 5021—5023
- [69]Ali I N , Dawn T H T , John D M.Synth.Met. , 2005 , 152(1/3) : 129—132
- [70]Xiao Q F , Zhou X.Electrochim.Acta , 2003 , 18(5) : 575—580
- [71]Frackowiak E , Khomenko V , Jurewicz K , et al.J.Power Sources , 2006 , 153(2) : 413—418
- [72]Julien V , Monica L C , Karina C G , et al.Prog.Solid State Chem. , 2006 , 34(2/4) : 147—159
- [73]Lu J F , Wang L , Lai Q Y , et al.J.Solid State Electrochem. , 2009 , 13(12) : 1803—1810
- [74]Florence F , Daniel B.J.Phys.Chem.B , 1999 , 103 (42) : 9044—9054
- [75]Xu Y L , Wang J , Sun W , et al.J.Power Sources , 2006 , 159(1) : 370—373
- [76]Wang J , Xu Y L , Chen X , et al.J.Power Sources , 2007 , 163(2) : 1120—1125
- [77]Mi H Y , Zhang X G , Ye X G , et al.J.Power Sources , 2008 , 176(1) : 403—409

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/94763.html>