

超级电容器有机导电聚合物电极材料的研究进展

陈光铨, 徐建华, 杨亚杰, 蒋亚东, 葛萌

(电子科技大学光电信息学院, 成都610051)

摘要: 有机导电聚合物是一类重要的超级电容器电极材料。有机聚合物掺杂状态下, 因具有共轭结构, 从而提高了电子的离域性, 对外表现可以导电。根据掺杂类型和组合的不同, 超级电容器有机聚合物电极可分为3种基本类型。阐述了有机聚合物电极的导电原理和分类, 介绍了有机聚合物电极的研究现状和发展趋势。

引言

超级电容器是一种性能介于电池与传统电容器之间的新型储能器件, 具有功率密度高、充放电速度快、使用寿命长等优点, 有着广阔的应用前景, 如可用于便携式仪器设备、数据记忆存储系统、电动汽车电源及应急后备电源等。特别是在电动汽车上, 超级电容器与电池联合能分别提供高功率和高能量, 既减小了电源的体积又延长了电池的寿命。电极材料是超级电容器最为关键的部分, 也是决定其性能的主要因素, 因此开发具有优异性能的电极材料是超级电容器研究中最核心的课题。导电聚合物是一类重要的超级电容器电极材料, 其电容主要来自于法拉第准电容。目前应用于超级电容器的导电聚合物主要有聚苯胺(Polyaniline)、聚噻吩(Polythiophene)、聚吡咯(Polypyrrole)等。

1 超级电容器导电聚合物电极的工作原理及特点

多数聚合物分子主要由以定域电子或者有限离域电子(价电子)构成的共价键连接各种原子而成。其中, 键和独立的键价电子是典型的定域电子或是有限的离域电子。根据目前已有的研究成果, 虽然有机化合物中的键可以提供有限离域性, 但是电子仍不是导电的自由电子。

当有机化合物具有共轭结构时, 电子体系增大, 电子的离域性增强, 可移动的范围扩大。当共轭结构达到足够大时, 化合物即可提供自由电子, 共轭体系越大, 离域性越大。因此有机聚合物成为导体的条件是能够使其内部某些电子或空穴具有跨键离域移动能力的共轭结构。图1为PEDOT(聚乙撑二氧噻吩)的阳离子型链式聚合反应。

以导电聚合物为电极的超级电容器, 其电容一部分来自电极/溶液界面的双电层, 更主要的一部分是由法拉第准(假)电容提供。其作用机理是: 通过在电极上聚合物膜中发生快速可逆N型、P型掺杂和去掺杂的氧化还原反应, 使聚合物达到很高的储存电荷密度, 产生很高的法拉第准(假)电容而实现储存电能。

导电聚合物的P型掺杂过程是指外电路从聚合物骨架中吸取电子, 从而使聚合物分子链上分布正电荷, 溶液中的阴离子位于聚合物骨架附近保持电荷平衡(如聚苯胺、聚吡咯及其衍生物); 而发生N型掺杂过程时, 从外电路传递过来的电子分布在聚合物分子链上, 溶液中的阳离子则位于聚合物骨架附近保持电荷平衡(如聚乙炔、聚噻吩及其衍生物)。

图2是PEDOT在P型掺杂及掺杂过程后分子结构的示意图。PEDOT的电化学电容行为通过掺杂/脱掺杂反应来实现。导电聚合物电极在三维结构内部储存电荷使其作为超级电容器电极材料优于高比表面的活性炭, 后者的充放电过程仅仅发生在电极材料和电解液界面的双电层中。对于占多数的P型导电聚合物而言, 在阳极电化学充电过程中发生P型掺杂反应, 电子由导电聚合物通过集流体流向外部电路, 导电聚合物呈现正电性。为保持电中性, 电解液中的荷负电阴离子向电极表面迁移并进入聚合物的网络结构间隙以保持整体电中性。

在放电过程中, 导电聚合物发生去掺杂反应, 电子从外电路流向聚合物电极, 正电性的导电聚合物被中和, 聚合物网络结构间过量的阴离子以浓差扩散的方式向电解液中迁移, 以保持整体电中性。N型聚合物电极充放电过程与P型聚合物过程相反。在以导电聚合物为电极材料的超级电容器中, 充放电时, 进出正极的是阴离子, 进出负极的是阳离子。多数有机电解质使用的阴离子是直径在0.5nm左右的较大直径的离子, 如BF₄⁻的直径是0.46nm, PF₆⁻的直径是0.50nm, ClO₄⁻的直径是0.48nm。因此, 进出正极的阴离子的量是决定聚合物电容器容量的关键因素之一。

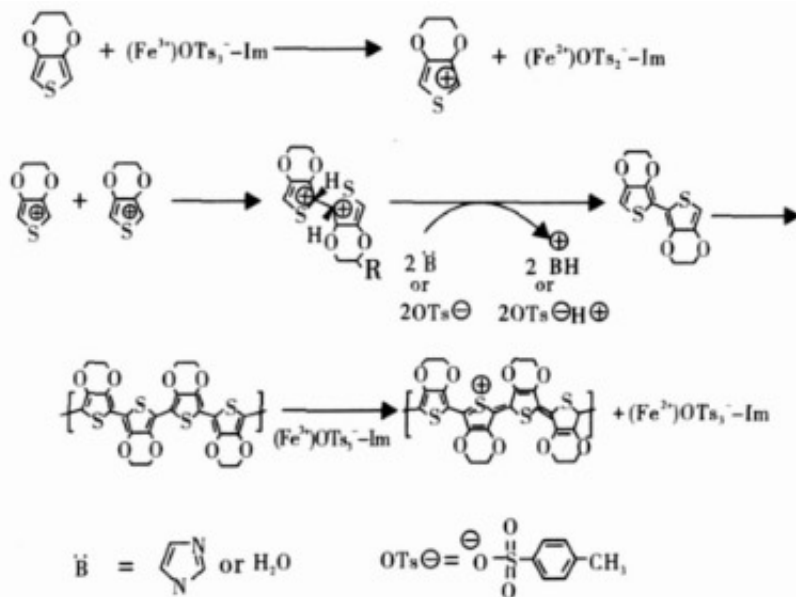


图 1 PEDOT 的阳离子型链式聚合反应

Fig. 1 PEDOT chain of the cationic polymerization

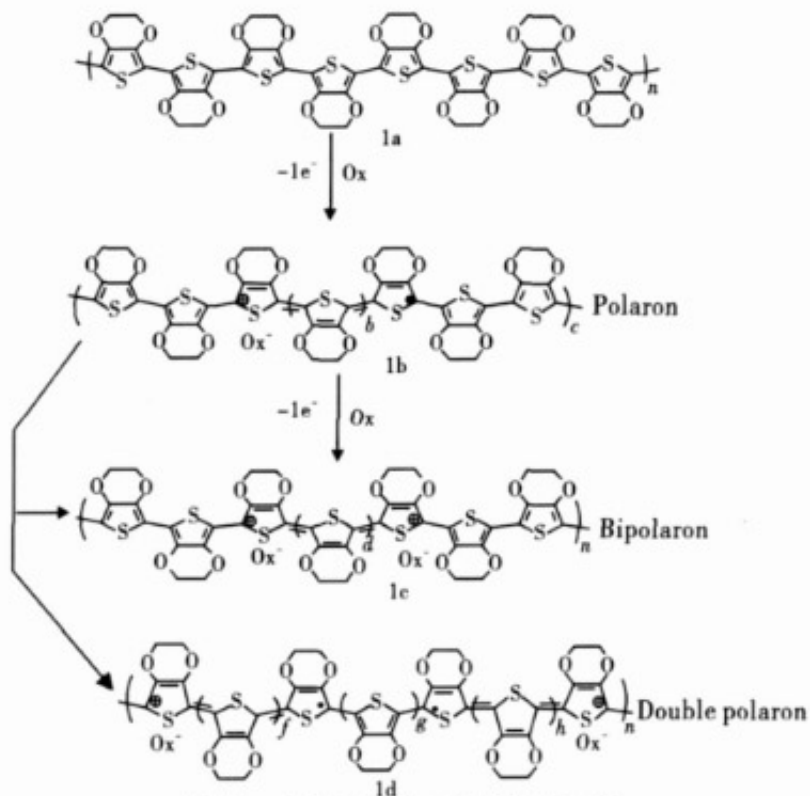


图 2 PEDOT 的 P 型掺杂过程

Fig. 2 The P-type doping process of PEDOT

多数导电聚合物是无定型结构，分子间存在间隙，能容纳大直径阴离子进入其间。导电聚合物的网络结构愈发达，内部纳米空隙率愈高，进入分子间隙的阴离子就愈多，其高功率、高容量特性就愈明显。导电聚合物中这种分子间的间隙既可能存在于材料的表面又可能存在于材料的内部，这对于需要高容量、高功率的超级电容器具有十分重要的意义。

2 导电聚合物电极材料的分类

由于导电聚合物的掺杂形式以及可掺杂导电聚合物的种类不同,使得导电聚合物在作为超级电容器电极材料使用时可以有不同的组合方式。目前超级电容器中导电聚合物电极主要有3种组合形式。

I型聚合物超级电容器的2个电极由完全相同的P型掺杂导电聚合物构成。当电容器充满电时,阴极上的聚合物处于非掺杂状态,阳极上的聚合物处于完全掺杂状态。放电时,处于非掺杂状态的聚合物进行氧化掺杂,处于掺杂状态的聚合物被还原。当放电至两电极都处于半掺杂状态时,两极电压差为零。可见,I型电容器放电过程中所释放的电荷数量仅是满掺杂电荷的1/2,而且两极电位差较小(1V左右)。

II型聚合物超级电容器的2个电极分别由不同种类导电聚合物组成,两者均可进行P型掺杂。由于选取的导电聚合物电极材料不同,发生掺杂的电位范围不同,使得电容器在完全充电状态下可以具有更高的电压差(一般为1.5V)。在放电过程中,阴阳极电压差为零时,阳极P型掺杂导电聚合物的去掺杂率大于50%,因此电极具有更大的放电容量。

III型聚合物超级电容器的2个电极的电极材料由既可以N型掺杂又可以P型掺杂的导电聚合物构成。在完全充电状态下,电容器的阴极处于完全N型掺杂状态,而阳极处于完全P型掺杂状态,从而使两极间的电压差变大(3~3.2V)。掺杂的电荷可以在放电过程中全部释放,极大地提高了电容器的电容量。这类电容器在充放电时能充分利用溶液中的阴阳离子,具有类似于蓄电池的放电特征,因此被认为是最有发展前景的超级电容器。此类结构电容器的主要优点是电容器电压较高,电荷释放完全,充电时2个电极均被掺杂,电荷储存量大。此外由于2电极同时掺杂,电极材料的电导率较高,电容器内阻小,输出功率大。

3 超级电容器导电聚合物电极的研究进展

3.1 纯有机聚合物电极

自1984年MacDiamid发现聚苯胺的导电特性以来,历经20多年的发展,聚苯胺以其良好的化学稳定性、快速的脱掺杂能力而引起了广泛的关注。Kwang Sun Ryu等研究了LiPF₆掺杂的聚苯胺电极材料,得到的比电容为107F/g。

D.Krishna Bhat等用N型和P型掺杂的PEDOT作电极材料得到比电容为121F/g。杨洪生等以(NH₄)₄S₂O₈为氧化剂,采用化学氧化法合成了具有多层次结构的聚苯胺颗粒,通过扫描电镜分析,聚苯胺的二次颗粒由一次颗粒集结而成,一次颗粒的粒径在1 μm以下;并将2片聚苯胺电极组装成超级电容器测试,单电极比电容可达324F/g。

有机聚合物电极材料的制备一般为原位化学聚合和电化学聚合。S.Ivanov等详细比较了在质子酸掺杂条件下采用化学聚合法和电化学聚合法制备聚苯胺电极材料的表面结构和电化学行为的区别。通过化学聚合法制备的聚苯胺电极具有粗糙且均一的表面结构,而采用电化学聚合法制备的聚苯胺电极具有紧密且呈粒状的表面结构。通常情况下,采用电化学聚合法制备的聚苯胺电极材料具有较好的电容量和循环性能。这是由于化学聚合法制备的聚苯胺成核速率较快,所形成的高分子链通常呈缠绕结构,不利于电解液中的离子扩散;而电化学聚合法制备的聚苯胺,特别是动电位扫描所制备的聚苯胺,由于氧化电位逐渐增大,更有利于聚苯胺在合成过程中的定向聚合和长大。

对于有机聚合物电极材料,由于电容器在充放电时电解质离子反复地进出电极材料,使得电极材料的分子结构遭到一定的破坏,共轭体系减小,电子离域性降低。从而使得电极的电导率下降,机械性能遭到破坏。当对超级电容器反复充放电时,比电容、能量密度都会明显降低,循环性不佳。

3.2 有机物复合材料电极

为了提高有机物电极的机械性能和电导率,国内外不少人研究了基于导电聚合物的复合电极材料,其中以CNT(碳纳米管)与ECP(电子导电有机聚合物)复合材料为代表。

Jie Wang等比较研究了PEDOT电极和PEDOT/SWNTs复合材料电极的超级电容器,发现在扫描速率为10mV/s时,PEDOT和PEDOT/SWNTs电极材料的超级电容器比电容分别为120F/g和210F/g。

Ling-Bin Kong等利用原位化学聚合法制得多壁纳米管与聚苯胺的(MWNTs/PANI)的复合电极,并测得其比电容达到224F/g。邓梅根等采用化学原位聚合法在碳纳米管的表面包覆聚苯胺,制备了CNT-

PANI纳米复合物,发现在电流密度为10mA/cm²

时,CNT和CNT/PANI纳米复合物的比电容分别为52F/g和201F/g,能量密度为6.97W·h/kg。Ying-ke Zhou等考察了CNT/PANI复合电极材料的电化学性能,用原位化学聚合法制备了CNT/Pani,通过交流阻抗和HRTEM表征发现CNT与Pani形成了紧密的电荷传输混合体而不是单纯的弱分子连结。

这种电子传输混合体明显地降低了离子扩散阻抗，有益于电荷的传输，在大功率密度的情况下，有效地改善了比电容衰减的现象。由图3可以看出，由于碳纳米管具有良好的机械性能，可以提供立体空间网状结构。有机聚合物通过原位化学聚合或电化学聚合包覆在碳纳米管上，大大提高了比表面积。此外碳纳米管具有良好的电导率，改善了聚合物在充放电时电导率降低的现象。聚合物与别的材料复合也有不少人研究。毛定文以过硫酸铵(APS)为氧化剂制得聚苯胺/活性炭复合电极材料，研究表明当 $m(\text{活性炭}) : m(\text{苯胺}) : m(\text{过硫酸铵}) = 7 : 1 : 1$ 时，苯胺收缩率为95%以上，比电容达到409F/g；活性炭的孔径分布对复合材料电极的性能有很大影响。

尽管有机物复合电极材料能提高电极电导率和机械性能，但是复合电极材料超级电容器的稳定工作电压并不高，一般小于1.5V，从而影响到超级电容器的储能密度和功率密度，限制了超级电容器的应用。

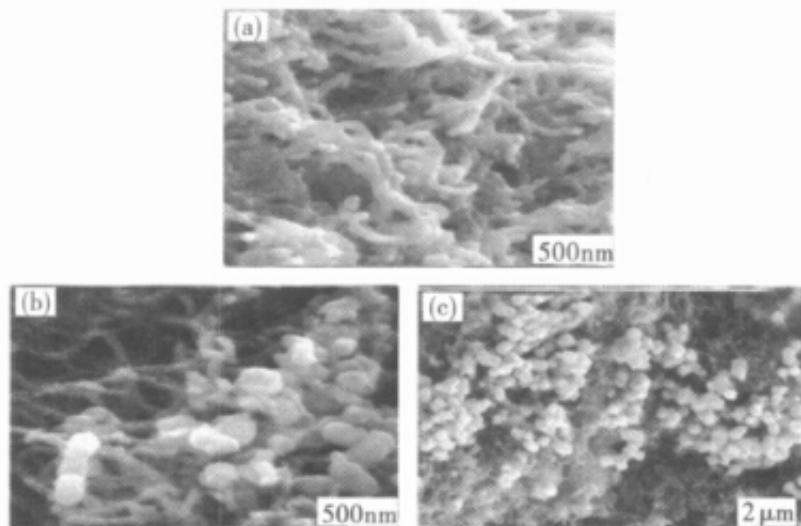


图3 扫描电镜下 PANI(a)、PPy(b)、PEDOT(c) 的形貌

Fig. 3 The SEM morphology of PANI (a),
PPy (b) and PEDOT (c)

3.3有机混杂型电极

为了提高超级电容器的能量密度和功率密度，不少人对混杂型超级电容器进行了研究。通过采用活性炭和聚苯胺制备的混杂型超级电容器可以明显提高电极的稳定电位窗口，从而有效提高超级电容器的能量密度。王晓峰等采用化学氧化聚合法制备了纯聚苯胺电极材料，同时以二次活化法制备了高比表面活性炭材料。以聚苯胺为正极、活性炭为负极、38%的硫酸溶液为电解液，组成的超级电容器的稳定电位窗口可达1.4V，其最大比能量和比功率可达1515W·h/kg和214W/kg。张庆武等以C/Pani为正极、活性炭电极材料为负极，同样将混杂型电容器的稳定电位窗口提高到了1.4V，其能量密度达到814W·h/kg。

E.Frackowiak比较研究了多种导电聚合物作电极的混合型超级电容器，研究表明，当CNT的质量分数为20%时，复合电极表现出最好的性能。电子显微镜下观察，PPy和PANI都能包覆均匀CNT，但是PEDOT表现出明显的自聚趋势。电化学聚合的复合材料孔隙度明显高于原位化学聚合的复合材料。

表1 多种混杂超级电容器的性能比较

Table 1 The comparison performance of variety of hybrid supercapacitor

正极(+)	负极(-)	C/ (F/ g)	U/ V
PANI	PPy	320	0.6
PANI	PEDOT	160	0.8
PANI	Carbon (PX21)	330	1.0
PPy	Carbon (PX21)	220	1.0
PEDOT	Carbon (PX21)	120	1.8

由表1可以看出, PANI和PPy分别作为正极和负极时, 比容量达到最大(320F/g)。PEDOT和活性炭分别作正负电极时, 工作电压达到最大(1.8V)。此外他们认为将CNT换成乙炔黑将能得到更好的效果, 原因是ECP具有更好的分散性和更高的电导率。

3.4全固态超级电容器电极

传统超级电容器都采用液态电解质, 然而采用固体电解质的全固态超级电容器具有便于装配、无渗漏、自放电小等优点, 因此全固态超级电容器成为研究的热点。不少人也对电极材料与固态电解质组合成的超级电容器进行了研究。全固态超级电容器研究的2个重点分别为固态电解质性能的研究和电极材料与固态电解质的界面研究。

J.M.Ko采用不同配比的 H_2SO_4 与亲水性 SiO_2 反应, 分别制备了液态、凝胶态和固态电解质, 其中固态电解质的电导率可达到 115×10^{-1}

S/cm。孟祥利制备了PAN基凝胶聚合物电解质及PAN基凝胶聚合物超级电容器, 采用交流阻抗法测量了凝胶聚合物电解质的离子电导率, 并采用交流阻抗、循环伏安、恒流充放电等测试方法研究了凝胶聚合物电解质超级电容器的性能, 而且对交流阻抗谱进行了模拟分析。

结果表明, PAN基凝胶聚合物电解质的电导率在室温下可达7.54mS/cm, 以活性炭为电极材料, 内聚合的方式制备的PAN基凝胶聚合物电解质电容器的工作电压可达2.5V, 比容量达20.6F/g。

Ana Karina Cuentas-Gallegos等采用CNT和Cs-PMo12为电极材料, 用硫酸活化的Nafion膜作为电解质, 组装成的超级电容器的比电容为285F/g, 能量密度为57W · h/kg。研究表明硫酸的活化处理对于电介质离子导电率起到重要作用, 可提高比电容和能量密度。S.A.Hashmi等对PVA- H_3PO_4 和PMMA-PC-EC- $TEAClO_4$ 共混得到的凝胶电解质进行研究发现该电解质在室温(25℃)电导率为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm, 将此电解质用于超级电容器, 其比容达184F/g, 能量密度达135W · h/kg。

此外关于电极材料和电解质的接触界面的研究还不足, 如何活化处理提高固态电解质的离子电导率, 改善电极和电解质的接触, 从而进一步提高比电容和能量密度将成为今后研究的重点。

除了常见的电极材料外, 还有些特殊聚合物电容器电极材料如氨基蒽醌类聚合物电极材料。氨基蒽醌聚合物尤其是PDAAQ(聚1, 52-氨基蒽醌), 有着比聚噻吩更为优异的储电性能指标, 发展十分迅速。采用电化学氧化法合成的PDAAQ薄膜作为电极制成的超级电容器, 比能量可以达到25~46W · h/kg, 比功率高达10.2~30.5kW/kg, 实测电容量可以达到238A · h/kg(理论电容量高达338A · h/kg), 比聚噻吩电极材料要高很多。并且, 由于PDAAQ的高结晶结构, 使得制成的超电容器有着极高的循环寿命(>20000次)和极低的能量损耗(<5%)。

将氨基蒽醌聚合物与其它材料复合后, 其性能还会进一步提高。采用超声化学氧化法原位聚合的PDAAQ/气相生长碳纤维(VGCF)纳米复合储能材料有着更优异的性质。纳米厚度的PDAAQ薄膜粘附在VGCF的表面, 随着PDAAQ薄膜平均厚度的降低, 电极的电荷转移速率会呈指数增加, 超级电容器的电容量也会显著增加。目前, 以PDAAQ/VGCF复合材料为电极的超电容器电容量已经可以达到200A · h/kg, 而循环寿命更是高达30000~50000次。

4结束语

有机聚合物以其具有快速充放电、高储能密度、绿色环保等特点，必将成为超级电容器电极材料的研究热点。现在导电聚合物存在的缺点是：(1)机械性能不佳，离子反复进出电极，容易破坏聚合物的共轭体系；(2)相对于金属钒及其氧化物(720F/g)，有机聚合物的比电容还不够高；(3)工作电压和储能密度有待提高。

不断开发新型导电聚合物，改进导电聚合物电极材料的性能，不断优化电极匹配和结构设计将是以后的主要研究内容。其中研究重点将是：(1)研究合成新型、容易实行P型和N型掺杂的聚合物，并与具有立体空间结构的导电材料复合得到高比表面积复合材料；(2)进一步研究混杂型超级电容器，找到合适的正负电极匹配，从而提高工作电压和储能密度；(3)研究固态电解质和有机聚合物电极的接触界面，进一步提高电解质离子的导通率，从而提高比电容和减小电阻。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98117.html>