

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.025

超级电容器电极材料用导电聚合物复合材料研究进展^{*}

谢师禹,于靖,翟威,李卓,代坤,郑国强,刘春太

(郑州大学材料科学与工程学院,橡塑模具国家工程研究中心,郑州 450001)

摘要: 导电聚合物作为超级电容器的电极材料有成本低、容量高、充放电速度快和安全性高等特点。综述了以聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等本征型导电高分子材料为基体,填充碳系材料(石墨烯、碳纳米管和活性炭)、无机氧化物、金属氧化物等制备的导电聚合物复合材料,概括了导电聚合物复合材料在超级电容器电极材料应用中的优势,提出制备兼具高比电容和良好稳定性的复合材料是该领域重要的发展方向。

关键词: 超级电容器;聚噻吩;聚吡咯;聚苯胺;复合材料

中图分类号: TM531.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0111-04

Research Progress on Conducting Polymer as Electrode Materials for Supercapacitors

Xie Shiyu, Yu Jing, Zhai Wei, Li Zhuo, Dai Kun, Zheng Guoqiang, Liu Chuntai

(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Electrically conductive polymers as electrode materials for supercapacitors exhibit advantages in low costs, high capacity, rapid charge and safety. The emphasis was focused on the intrinsic conductive materials(e.g., polythiophene, polypyrrole and polyaniline) filled with other materials like carbinaceous materials(e.g., graphene, carbon nanotubes and activated carbon), inorganic oxides and metallic oxide to fabricate the electrode materials. The merits of conductive polymer composites in supercapacitor electrode materials were summarized, and it was put forward that the key route in this field was the fabrication of conductive polymer composites with high specific capacitance and favorable stability.

Keywords: supercapacitor; polythiophene; polypyrrole; polyaniline; composite

随着人们对高尖端电子产品灵活性和便携性的要求不断提高,研究者开始致力于研发一种廉价、便捷、续航能力强且储能大的新一代能源系统,于是超级电容器(ECs)便应运而生。ECs,作为一种被广泛研究和应用开发的新型电力储存装置而吸引越来越多人的关注,其兼具电容器充电放电速度快和电池储存能量的特点,能够在相对短的时间内释放出巨大功率,可以作为良好的动力传动系统提高类似如燃料电池汽车的刹车制动效率^[1-2]。

1 电极工作原理

碳系材料在ECs电极材料领域中研究时间最长、技术最成熟,同时具备优异的化学稳定性和高的比表面积等优势。其储能机理是利用电解液中的正负离子在电极与电解液之间的界面两侧进行吸附或脱附,形成界面双电层实现能量的储存^[3-4]。但是,双电层的形成要求材料具有一定的微孔结构;然而,现有碳系材料微孔制备技术很难有效控制材料的孔径微孔,致使获得的比电容值一直不高^[5]。因而,研究者开始采用金属氧化物作为ECs电极材料,其储能机理主要是利用电活性物质在电极表面发生快速氧化还原反应,形

成化学电容进行电荷存储,在反应同时还伴有双电层作用,从而拥有比前者更高的电容量。但是,一般的金属氧化物在电循环过程中会发生部分溶解,导致电容器电容性能发生部分衰减,影响ECs的使用寿命。

2 导电聚合物基ECs电极材料特点及其性能改善

基于碳系材料和金属氧化物材料在电极材料应用方面的局限性,科学家逐渐将目光转移到导电聚合物上来。导电聚合物自1977年被发现以来,经过几十年的发展,目前已经实现工业化和规模化生产;同时,与昂贵的金属氧化物材料相比,导电聚合物价格低廉、质量轻、制备工艺简单和可塑性强等优点,在许多领域具有广泛的应用前景。导电聚合物作为ECs电极材料导电性优良、稳定性良好且在水溶液中的溶解程度很低,因而具有较高的电荷储存能力^[3]。然而,这类

^{*} NSFC-河南人才培养联合基金项目(U1204507),中国博士后科学基金项目(2012T50638)

联系人:谢师禹,主要从事导电高分子复合材料的结构及性能研究

收稿日期:2015-05-11

电极材料在达到电荷平衡过程中,由于离子在聚合物电极上扩散速率较慢,导致导电聚合物基 ECs 功率密度和回复性能降低。近年来,研究发现,通过改变导电聚合物复合材料的微观形貌可以在一定程度上改善这种状况。因此,为了进一步提升 ECs 的综合性能,研究者选取恰当的填料制备导电聚合物复合材料,从而达到改善材料性能的目的。导电聚合物作为 ECs 电极材料主要有聚噻吩 (PTh)、聚吡咯 (PPy) 和聚苯胺 (PANI) 及其衍生物。

2.1 PTh 及其复合电极材料

PTh 是目前较有前景的超级电容器电极材料之一,具有高电导率和较好的环境稳定性,从而在电极电池、传感器等领域得到广泛的应用^[6]。与 PTh 相比,碳系材料具有较低的比电容值,和较高的循环寿命^[7]。研究者将 PTh 与多壁碳纳米管 (MWNTs) 进行模板化电合成,制得一维多孔结构材料,可以进一步增加材料的比电容值同时提高其循环稳定性^[8-10]。Fu C P 等^[11] 通过将噻吩扩散到离子溶液中,然后引发噻吩在 MWNTs 上发生电化学聚合,制备出 PTh/MWNTs 复合材料。同时,他们通过控制 PTh 的聚合时间,可以得到不同质量比的复合材料;当 PTh 与 MWNTs 质量之比达到 60% 时,测得最高比容量值为 110 F/g。

锰氧化物由于高丰富度以及高理论比电容,已经成为电极材料领域研究的热点^[12]。然而,金属氧化物的比电容易受到自身导电性、微观结构以及颗粒尺寸的影响,从而使电极材料循环稳定性降低^[13]。Lu Q 等^[9] 采用界面聚合使 PTh 在 MnO_2 上发生聚合,制备了 PTh/ MnO_2 复合材料。结果表明,该方法可以有效地抑制界面处原子核的过度生长,从而制备出直径小于 10 nm 的 PTh/ MnO_2 纳米薄片,提升了材料的电化学性能。即使经历 1000 次充放电后,材料的比电容未发生明显下降,比电容值保持在 97.3 % 左右。

相比于其它导电聚合物,聚 3,4- 乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 具有较快的充放电速度和较宽的电位窗口范围,在 ECs 领域中受到广泛关注;但是, PEDOT 的低比容量低限制了其进一步发展^[14-15]。B. Babakhani 等^[12] 在不依靠任何模板的情况下在醋酸锰稀溶液中通过阳极沉积法,制备出长度为 10 μm ,直径约为 1.5 μm 的杆状锰氧化物,再通过电化学聚合的方法在锰氧化物外层聚合 PEDOT,使其均匀包裹在锰氧化物表面,形成几纳米厚的包覆层,制得 PEDOT / 锰氧化物复合材料。这种以 PEDOT 为壳,锰氧化物为核的结构确保电极在电循环过程中不易发生溶解,使其电容性能的到增强,得到的比电容最高值为 285 F/g。

此外, S. B. Yoon 等^[13] 采用电化学聚合的方法使 MnO_2 / MWNTs 表面包覆一层纳米厚度的 PEDOT,从而制得 PEDOT / MnO_2 / MWNTs 同轴复合材料。当 PEDOT

质量分数为 12% 时, PODET 能够均匀地覆盖在 MnO_2 / MWNTs 表面而不会发生团聚,此时复合材料比电容最高可达 157 F/g。研究表明, PEDOT 的引入使得复合材料的倍率性能大为提高,使得 PEDOT / MnO_2 / MWNTs 同轴复合材料有望在未来得到广泛应用。

Wang W J 等^[14] 通过将 EDOT 溶解于一定比例的乙腈水溶液中,然后在石墨烯 (GNS) 板上控制 SnO_2 和 PEDOT 的聚合,从而制得 PEDOT / GNS / SnO_2 复合材料。由于复合材料各组分之间的协同效应,在很大程度上弥补了其在能量储存方面的缺陷,不仅使材料的比电容和能量密度得到提升,同时也增强了材料的充放电能力。以 H_2SO_4 作为电解质溶液,在 1 mV/s 比电压下,测得其比容量为 184 F/g,经历 5000 次充放电后,比电容值未发生明显损失。

在 PTh 复合材料中, PEDOT 复合材料具有高电导率,可以同金属氧化物、碳系材料进行交互作用,提高材料的利用率和电极性能。可以预见, PEDOT 复合材料将成为 ECs 电极材料研究的一大主流方向,在未来将有更大的突破。

2.2 PPy 及其复合电极材料

PPy 因合成方便、可加工性高、充放电速度快、电导率高和能量密度高等优点在电化学显示装置、催化、电磁屏蔽、电池和微波吸收材料等领域得到应用^[15-16]。然而,由于 PPy 在掺杂 / 脱掺杂的过程中,分子链易发生收缩或膨胀,致使分子链结构容易被破坏,从而导致材料的实际应用价值大为降低。因此,研究人员利用 PPy 与其它材料进行复合的方法来弥补 PPy 材料本身的不足。A. H. Oliveira 等^[17] 以甲基橙为模板,在其表面上聚合出 PPy 纳米管,再以中空 PPy 纳米管为基体,表面覆盖单壁碳纳米管 (SWNTs) 交联网络,形成 PPy / SWNTs 核壳结构系统,同时掺入 TiO_2 ,制备了纳米管状 PPy / SWNTs / TiO_2 复合材料,使材料在充放电过程中的双电层作用和法拉第反应得到加强,复合材料经电化学性能测试后测得比电容值最高值为 281.9 F/g。

GNS 作为一种二维纳米导电填料,具有优越的导电性能和高比表面积而受到关注。然而,单层 GNS 在反应过程中容易发生堆聚现象,导致 GNS 电极材料的功率系数和能量密度下降。因此,研究者将 GNS 与 PPy 进行复合实现两种功能材料的性能互补;同时,利用 GNS 与 PPy 之间的电子传递可以实现材料性能的进一步增强与拓展。刘珍等^[18] 通过氧化原位聚合法,在 GNS 表面聚合出球状 PPy 颗粒,使其均匀分散在 GNS 表面上,制备出 PPy / GNS 复合材料。PPy 在 GNS 表面上的均匀分散提高了复合物的电导率,有利于电解液离子的扩散,提高了材料的性能。在 0.5 A/g 的电流密度下,复合材料的电容性能最高可达 402 F/g,经历 1000 次充放电循环后其比容量降低约 5%,比容量和循环稳定性均

得到提高。

相比于 GNS, 石墨烯量子点 (GQD) 是一种尺寸更小的二维导电填料, 具有更高的比表面积和化学活性。吴坤等^[19]利用光辅助-费顿法来制备 GQD, 并将 GQD 与吡咯单体在低温下进行原位聚合。吡咯单体以 GQD 为模板, 在 GQD 表面聚合生长, 最终使 PPy 均匀包覆在 GQD 表面, 获得具有不同微观形貌的 PPy/GQD 复合材料。结果表明, 在 0.005 V/s 的扫描速率下, 制得的复合物的比电容量最高为 485 F/g, 即使在经历 2 000 次循环之后, 比电容量仍保持在 98% 以上。

PPy 和高长径比 (比表面积) 材料进行复合, 可以进一步提高材料的比容量和循环稳定性。因此, 未来的研究方向应该立足于将 PPy 与高比表面积、高比电容的材料进行复合, 使其具有高比电容和化学稳定性, 从而得到具有更高性能的超级电容器。

2.3 PANI 及其复合电极材料

PANI 复合材料可以通过化学或电化学的方法制得, 具有原料价廉、制备工艺简单、导电性优良等优点, 因而使得在 ECs 电极材料应用中受到广泛关注。然而, 离子在 PANI 分子链内的扩散将导致其力学性能发生改变; 同时, 在 PANI 作电极材料使用时, 快速衰减的比电容衰减限制了其进一步应用和发展^[20]。解决这一问题的方法之一就是各种碳系材料为基, 在其表面进行 PANI 的聚合, 从而制得 PANI/碳复合材料。碳系材料的高比表面积, 为 PANI 的沉积提供了反应场所, 增大了电活性区域^[21]。研究发现, PANI 与三位多孔结构碳系材料表现出良好的协同效应, 提高了材料的导电性能和力学性能。

Yan J^[22] 等通过原位聚合法以 GNS 为支撑材料, 引入 1% 的 CNTs 形成导电网络, 制备了 PANI/GNS/CNTs 复合材料。由于 GNS 相对于 CNTs 具有高比面积和化学活性, PANI 优先在 GNS 表面进行聚合生长, 而后通过 CNTs 形成的导电网络中实现彼此之间的相互连接, 同时提高了电极材料的电导率和力学强度, 其比电容值最高可达 1 046 F/g。

Xin G X^[23] 等先通过电化学剥离法在柔性石墨烯板 (FGS) 上聚合生长出自支撑石墨烯 (SSG)。再通过电化学沉积法在 FGS-SSG 表面上聚合出形状大小均匀的 PANI 薄片, 制得 PANI/FGS-SSG 高性能电极材料。这种结构不仅能够防止石墨烯在聚合过程中发生团聚, 同时也使得复合材料具备良好的力学性能, 使复合材料最大比电容达到 491.3 F/g。

D. S. Patil 等^[24]通过化学合成法, 利用聚乙烯醇 (PVAL) 水溶液旋转涂覆在玻璃衬板上制得 PVAL 薄膜, 然后在 PVAL 薄膜上聚合出 PANI, 得到 PANI/PVAL 复合材料, 其比电容值最高为 571 F/g。制得的复合材料呈多孔海

绵状结构, 有效降低了电解质溶液在电极表面的离子扩散阻力, 提高了材料的比电容。

3 结语

导电聚合物作为一种新型 ECs 的电极材料具有成本低、容量高、充放电速度快和安全性高等特点, 有望在工业生产和生活中得到广泛应用。然而, 导电聚合物在该领域的应用仍存在很多不足之处, 如充放电循环过程中由于离子扩散速率较慢导致比电容的衰减。通过制备导电聚合物复合材料使材料各组分相互协同作用, 改变材料微观形貌可以在不同程度上改善这种状况。但是, 如何使复合材料中各组分之间的协同效应达到最优仍面临很大的挑战。因此, 在现有导电聚合物复合材料的基础上, 设计出更为合理的材料微观结构, 确保复合材料各组分能够更好地进行协同作用, 将是未来此类电极材料性能的关键。

参考文献

- [1] Aravindan H V, et al. Journal of Power Sources, 2011, 196:8 850-8 854.
- [2] Shirshova N, et al. Composites Part A, 2013, 46:96-107.
- [3] Graeme A, et al. Journal of Power Sources, 2011, 196:1-12.
- [4] Sánchez-González J, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 657:176-180.
- [5] Geng X, et al. Electrochimica Acta, 2015, 168:25-31.
- [6] 袁美蓉, 等. 材料导报, 2014, 28 (6):10-13.
Yuan Meirong, et al. Materials Review, 2014, 28(6):10-13.
- [7] 冯辉霞, 等. 化工进展, 2014, 33(3):689-695.
Feng Huixia, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3):689-695.
- [8] 黄天柱, 等. 广州化学, 2012, 37(4):69-73.
Huang Tianzhu, et al. Guangzhou Chemistry, 2012, 37(4):69-73.
- [9] Lu Q, et al. Materials Chemistry and Physics, 2011, 196:596-600.
- [10] Michio I, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 568:135-142.
- [11] Fu C P, et al. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132:596-600.
- [12] Babakhani B, et al. Electrochimica Acta, 2010, 55:4 014-4 024.
- [13] Yoon S B, et al. Electrochimica Acta, 2013, 106:135-142.
- [14] Wang W J, et al. Electrochimica Acta, 2013, 108:118-126.
- [15] Kumar A, et al. Journal of Power Sources, 2014, 246:800-807.
- [16] Yang X M, et al. Synthetic Metals, 2010, 160:1 365-1 367.
- [17] Oliveira A H, et al. Journal of Power Sources, 2014, 268:45-49.
- [18] 刘珍. 聚吡咯/石墨烯复合材料的制备及其用于超级电容器电极材料的性能研究 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2014:1-3.
Liu Zhen. Synthesis of polypyrrole/graphene composite and their application in electrode materials of supercapacitors [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2014:1-3.
- [19] 吴坤. 聚吡咯/氧化石墨烯复合材料的改性及其在超级电容器

- 中的应用[D].上海:上海交通大学,2013:39-49.
- Wu Kun. Modification of polypyrrole/graphene oxide composites and their application in supercapacitors[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University,2013:39-49.
- [20] Mitchell E, et al. Synthetic Metals,2015,199:214-218.
- [21] Salinas-Torres D, et al. Electrochimica Acta,2013,89:326-333.
- [22] Yan J, et al. Journal of Power Sources,2010,195(9):3 041-3 045.
- [23] Xin G X, et al. Electrochimica Acta,2015,167:254-261.
- [24] Patil D S, et al. Materials Chemistry and Physics,2011,128:449-455.

塑料橡胶工业下半年或将反弹

国内制造业在经历了2002年至2013年的产能扩张周期后,尤其是受房地产调控影响,市场需求萎靡。有危机,就有商机。随着国家经济政策的逐步实施,推动新一轮投资热潮,各方面的投资也趋于稳定,经济见底回升的趋势已然显现,可以预见,下半年塑料橡胶工业经济或将呈缓慢回升态势。

危机:塑料橡胶行业经济环境严峻

延续2014年的市场颓势,今年塑料橡胶行业上半年仍基本在底部运行。统计显示,1月~4月,我国塑料制品累计完成产量2 149.40万t,同比增长1.23%;全行业累计完成出口交货值687.60亿元,同比下降0.89%,市场回落明显。橡胶制品的投资信心降至近年最低,面临着传统产品需求增速下降、产能过剩的困扰,原材料供应和市场两头受阻、资源环境约束进一步增强,尤其是轮胎行业的经济运行指标全面下滑,销售收入、产量、出口量全面下降,库存上升,行业利润率仅2.5%左右。

就塑料机械而言,2014年我国塑料机械行业规模以上企业达397家,其中亏损企业数70家,亏损面达17.63%,亏损额达2.54亿元。尤其是年底,利润总额同比下降了12%。这种态势延续至2015年上半年仍未见好转。

中国作为橡胶机械的世界产能大国,2014年总出口创汇2.65亿美元,多数企业出口创汇同比出现下降。橡胶机械出口交货值占总销售额的比率仅为11.8%,实现利润较2013年降低20.6%。说明橡胶机械基本在有限的国内市场拼价格战使得整体行业利润下降。同时,行业内新产品产值下降12.6%,表明橡胶机械主要依靠传统产品来参与竞争。

市场需求不足,使塑料橡胶机械行业中低端产品产能严重过剩,恶性竞争加剧,成本刚性上升,经济效益下滑,经营更趋严峻。

转机:塑料橡胶行业主旋律调整创新

没有“危局”又何来“转机”?尽管中国经济调整尚未到位,资源环境约束不断强化,劳动力要素成本不断上升,投资和出口明显放缓,但种种迹象表明,“转机”已悄然而至。

(1) 制造业的转机显现。

中国制造业正处在转型阶段,过去从依靠单一廉价劳动力构成的低端优势,正向资本、技术、高素质劳动力、高生产率水平、完整产业链和配套供给能力等构成的复合竞争优势转变。此过程中制造业的“转机”也应运而生:由生产型制

造向生产服务型制造转变;由低成本竞争优势向质量效益竞争优势转变;由粗放制造向绿色制造转变;由要素驱动向创新驱动转变。

(2) 宏观政策力保经济增长。

货币政策有望继续放松,央行可能进一步推出降准等“数量”型宽松手段,配合公共部门需求再扩张;中央将继续通过政策调整托底地产市场,进入低速增长的调整期;公共支出的收缩有望得到缓解,加快推出PPP项目模式,鼓励社会资本参与基础设施建设;加快推进“一带一路”、京津冀、长江经济带等区域协同战略,推动新一轮基建投资热潮。

(3) 高端制造业的重新布局。

中国拥有世界最庞大的消费市场,外资企业自然不会彻底撤离和放弃。虽然成本导向决定了低端制造业开始向成本更低的区域转移,但高端领域正迎来越来越多的外资布局。当然,这种布局不仅仅是外资企业,国内众多的实力企业和创新企业也将大展手脚。

(4) 塑料橡胶机械市场发展空间巨大。

当前背景下,制造业成本的不断上升正倒逼企业提高生产效率,使市场对于高端装备行业的需求旺盛,虽然此领域中的众多核心技术目前多为外资企业所掌控,但随着行业越来越注重提高质量、技术、自动化,以及环境可持续发展,中国塑料橡胶机械行业在工业自动化和高端设备制造中将有长足的进步。

(5) 塑料橡胶助力创新驱动和智能制造。

塑料橡胶产业涉及国民经济的各个领域,从普通的日用消费品,到汽车、家电、建筑、电子、医疗、交通、农业、水利,再到尖端的航空航天等领域,均可以看到塑料橡胶的身影。在智能制造领域,即将步入的工业4.0时代,塑料橡胶行业将继续扮演不可或缺的角色,承载起应用领域的轻量化、精密化、生态化、清洁化重任。

(中塑机网)

二氧化碳基全降解塑料制品通过认证

7月29日,南阳中聚天冠低碳科技有限公司利用CO₂生产的全生物降解塑料(PPC)购物袋、垃圾袋产品通过北京工商大学国家重点实验室的质量认证,正式进入国内城市垃圾分类试点工作。

据介绍,该公司开发的PPC生产技术一方面可以减少CO₂排放,节约石油资源;另一方面聚合得到的环保塑料可完全生物降解,能从根本上解决白色污染这一世界性难题。

(中化新网)