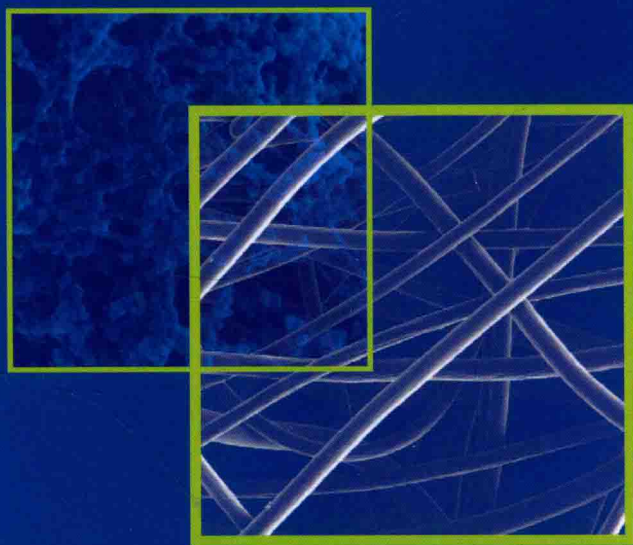


新型导电聚合物

复合材料的制备及其电化学性能

郑玉婴 著



科学出版社

新型导电聚合物复合材料的 制备及其电化学性能

郑玉婴 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书首先对超级电容器的结构、特点、分类、工作原理及应用等进行了概述。然后详细介绍了采用多种方法制备高性能的聚吡咯/二氧化锰/石墨毡 (PPy/MnO₂/GF) 复合材料、聚苯胺/二氧化锰/石墨毡 (PANI/MnO₂/GF) 复合材料及钴酸镍/聚苯胺/石墨毡 (NiCo₂O₄/PANI/GF) 复合材料, 并对复合材料的结构、形貌和电化学性能进行了表征。为实现超级电容器电极材料储能性能的提高及其应用提供了理论指导与实践基础。

本书可供材料科学专业相关的研发人员、工程技术人员及高校师生参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型导电聚合物复合材料的制备及其电化学性能/郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051732-6

I. ①新… II. ①郑… III. ①导电聚合物-复合材料-研究 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 025618 号

责任编辑: 贾 超 程雷星/责任校对: 贾伟娟

责任印制: 张 伟/封面设计: 华路天然

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: A5 (890 × 1240)

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 4 5/8

字数: 120 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

在传统储能器件难以满足日益增长的储能要求的情况下，超级电容器作为一种新型的储能器件得到了科研工作者的广泛关注并迅速发展起来。超级电容器节能、高效，可以应用于移动通信、消费电子、信息技术、电动汽车、航天技术和国防科技等领域。电极材料的结构和特性是决定超级电容器性能的关键，因此，高性能超级电容器用作电极材料的研究和开发具有重要意义。

目前制备的电极材料大多数是固体粉末，在应用于超级电容器时，必须先与乙炔黑及聚偏氟乙烯等物质混合均匀，再黏结到载体电极上，这一过程会导致粉末团聚结块，而且会降低电极材料的导电性，影响电极的电化学性能。如将活性物质直接生长在多孔基体上，构建独立式电极是解决上述问题的有效途径。石墨毡由石墨纤维交织构成，纤维之间存在空隙，可以作为一种多孔导电基体。于是，本书以石墨毡作为基体，通过多种方法制备了几种导电聚合物/二氧化锰/石墨毡独立式复合电极材料，并通过电化学沉积结合热处理的方法制备了钴酸镍/聚苯胺/石墨毡独立式复合电极材料。所制备的复合材料可直接作为电极，而不需要与乙炔黑及聚偏氟乙烯等物质混合黏结到载体上，因此可以有效避免活性物质团聚而引起的电极性能的降低，实现高性能超级电容器电极材料的开发。

超级电容器是一种新型的储能器件，其性能主要取决于电极材料。为了开发高性能的超级电容器电极材料，采用多种方法制备了聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料 (PPy/MnO₂/GF)、聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料 (PANI/MnO₂/GF) 及钴酸镍/聚苯胺/石墨毡复合材料 (NiCo₂O₄/PANI/GF)，并对复合材料的结构、形貌和电化学性

能进行了表征。本书即是对所开展部分研究工作和取得成果的详细介绍和总结。

全书共 6 章。第 1 章介绍了超级电容器的结构、特点、分类、工作原理、应用及超级电容器电极材料的研究现状；第 2 章介绍了电化学方法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料；第 3 章介绍了化学氧化还原法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料；第 4 章介绍了电化学沉积法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料；第 5 章介绍了化学界面法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料；第 6 章叙述了电化学沉积法制备钴酸镍/聚苯胺/石墨毡复合材料，为实现超级电容器电极材料储能性能的提高及其应用提供了理论指导与实践基础。

编写过程中，何明平博士对本书的内容和研究成果付出了辛勤的努力，在此表示由衷的感谢。

由于作者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者批评指正，以臻完善。

著 者

2017 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	2
1.2.1 超级电容器的发展历程及研究现状	2
1.2.2 超级电容器的结构、特点及应用	4
1.2.3 超级电容器的分类及工作原理	7
1.2.4 超级电容器电极材料的研究现状	9
1.3 电化学性能测试	21
1.3.1 循环伏安测试	21
1.3.2 恒电流充放电测试	24
1.3.3 交流阻抗测试	25
第 2 章 电化学方法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料	28
2.1 引言	28
2.2 复合材料的制备方法	29
2.2.1 石墨毡的预处理	29
2.2.2 一步电化学法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料	30
2.2.3 脉冲电化学法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料	30
2.3 复合材料的结构与表征	31
2.3.1 一步电化学法制备 PPy/MnO ₂ /GF 复合材料的结构及形貌表征	31
2.3.2 一步电化学法制备 PPy/MnO ₂ /GF 复合材料的电化学性能分析	34
2.3.3 脉冲电沉积法制备 PPy/MnO ₂ /GF 复合材料的结构及形貌表征	39
2.3.4 脉冲电沉积法制备 PPy/MnO ₂ /GF 复合材料的电化学性能分析	43
2.4 本章小结	48

第 3 章 化学氧化还原法制备聚吡咯/二氧化锰/石墨毡复合材料	50
3.1 引言	50
3.2 复合材料的制备方法	51
3.3 复合材料的表征	51
3.3.1 FTIR 表征	51
3.3.2 XPS 表征	52
3.3.3 XRD 表征	53
3.3.4 SEM 表征	54
3.3.5 TEM 表征	55
3.3.6 循环伏安测试	56
3.3.7 恒电流充放电测试	57
3.3.8 交流阻抗测试	60
3.3.9 循环性能测试	60
3.4 本章小结	61
第 4 章 电化学沉积法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料	63
4.1 引言	63
4.2 复合材料的制备方法	64
4.2.1 分步电化学法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料	64
4.2.2 一步电化学法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料	64
4.2.3 脉冲电沉积法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料	65
4.3 复合材料的结构与表征	65
4.3.1 分步电化学法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的结构及形貌表征	65
4.3.2 分步电化学法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的电化学性能分析	68
4.3.3 一步电化学法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的结构及形貌表征	72
4.3.4 一步电化学法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的电化学性能分析	74
4.3.5 脉冲电沉积法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的结构及形貌表征	77
4.3.6 脉冲电沉积法制备 PANI/MnO ₂ /GF 复合材料的电化学性能分析	81

4.4	本章小结	87
第5章	化学界面法制备聚苯胺/二氧化锰/石墨毡复合材料	89
5.1	引言	89
5.2	复合材料的制备方法	90
5.3	复合材料的结构与表征	90
5.3.1	FTIR 表征	90
5.3.2	XPS 表征	91
5.3.3	XRD 表征	92
5.3.4	SEM 表征	93
5.3.5	TEM 表征	94
5.3.6	氮气吸-脱附测试	96
5.3.7	循环伏安测试	96
5.3.8	充放电性能测试	98
5.3.9	交流阻抗测试	100
5.3.10	循环性能测试	101
5.4	本章小结	101
第6章	电化学沉积法制备钴酸镍/聚苯胺/石墨毡复合材料	103
6.1	引言	103
6.2	复合材料的制备方法	104
6.2.1	聚苯胺/石墨毡复合材料的制备	104
6.2.2	钴酸镍/聚苯胺/石墨毡复合材料的制备	104
6.3	复合材料的结构与表征	104
6.3.1	XRD 表征	104
6.3.2	XPS 表征	105
6.3.3	SEM 表征	107
6.3.4	TEM 表征	109
6.3.5	氮气吸-脱附测试	109
6.3.6	循环伏安测试	110

6.3.7 恒电流充放电测试	111
6.3.8 交流阻抗测试	113
6.3.9 循环性能测试	113
6.4 本章小结	114
第7章 结论	116
参考文献	119
索引	137

第1章 绪 论

1.1 引 言

21 世纪, 随着经济的腾飞和人口的急剧增长, 人类赖以生存的资源 and 能源日趋枯竭。为了解决能源危机: 一方面, 科研人员应积极开发风能、太阳能、海洋能及核能等新型替代能源; 另一方面, 要重视廉价、高效和节能的新型储能器件的开发与应用。目前, 市场上主要的储能器件有二次电池和传统的物理电容器。而二次电池存在充电时间长、储能密度低和使用寿命短等缺点^[1, 2]。传统的物理电容器同样具有较低的储能密度, 限制其广泛的应用^[3]。在传统储能器件难以满足日益增长的储能要求的情况下, 新型的储能器件——超级电容器应运而生并迅速发展起来。与二次电池和传统的物理电容器相比, 超级电容器具有储能密度大、充放电速度快、使用寿命长、工作温限宽和电压记忆性好等优点, 是一种节能和高效的储能器件^[4-8]。超级电容器主要应用于大功率输出电源, 也可用作小型电器的电源或脉冲电源及后备电源^[9, 10]。当前, 国内外已实现超级电容器的商品化生产, 但是较高的价格、较低的储能密度和较差的循环稳定性成为超级电容器仍然不能够广泛应用的主要原因^[11]。超级电容器的主要组成部分包括集流体、电极、电解质和隔膜等, 其中, 电极材料的结构和特性是决定超级电容器性能的关键^[12-14]。因此, 高性能的超级电容器用 电极材料的研究和开发具有重要意义。

1.2 超级电容器概述

1.2.1 超级电容器的发展历程及研究现状

1. 超级电容器的发展历程

超级电容器也称电化学电容器，其研究始于 1879 年 Helmholtz 发现电化界面的双电层电容性质及其提出的双电层概念，但是这种储能方式在当时并没有引起科学界的广泛关注^[15]。直到 1957 年，Becker 首次制造出以多孔碳为电极、水溶液为电解液的双电层电容器，并提出较小的电容器可以用作储能元件的理论，超级电容器才迅速发展起来^[16]。1966 年，美国俄亥俄标准石油公司（Standard Oil Company of Ohio, SOHIO）采用高表面积碳材料作为电极、非水溶液作为电解液，制备了高能量密度的双电层电容器。在此基础上，日本的电气股份有限公司（NEC Corporation）于 1979 年开始生产“supercapacitor”，并将此技术与电动汽车电池启动系统相结合，开启了双电层电容器的大规模商业应用。同一时期，松下电器产业公司（Panasonic 公司）开始制造以有机溶液作为电解液的双电层电容器，称为“Gold Capacitor”。到了 80 年代，日本的电容器公司推出了具有高能量密度、高功率密度的超级电容器。自此，日本电容器公司逐渐占领了世界双电层电容器市场^[17]。

20 世纪 80 年代，Trasatti 和 Conway 发展了一种新型的超级电容器，称为法拉第准电容器， RuO_2 首次被用作法拉第准电容器电极材料^[18, 19]。然而，昂贵的价格严重限制了其广泛应用。于是，科研工作者们开始寻求廉价的过渡金属氧化物用于替代氧化钌，如 MnO_2 、 NiO 及 V_2O_5 等^[20, 21]。与此同时，导电聚合物由于具有较宽的电位窗口和较高的能量密度，被应用于法拉第准电容器，Rudge 等详细报道

了其工作原理^[22]。

进入 20 世纪 90 年代,随着计算机后备电源、便携式仪器、电动汽车及武器装备等对高功率脉冲电源设备需求的急剧增长,具有高功率密度、高能量密度等优良性能的超级电容器的研发进入了快速发展时期,并取得了显著成绩。

2. 超级电容器的研究现状

21 世纪以来,能源危机对人类社会发展的影响日益严重,高效储能设备的开发备受关注。超级电容器由于具有充放电速度快及循环寿命长等优点,已经成为了研究的热点。目前,欧美及日韩的一些公司通过长期的技术经验积累,在超级电容器的开发方面占据了优势地位。例如,美国的麦克斯韦(Maxwell)技术公司、俄罗斯的米朗(Econd)公司、日本的 Panasonic 公司和 NEC 公司等都掌握了超级电容器的领先技术。表 1-1 是世界主要电容器生产商及相关技术^[23-26]。

表 1-1 世界主要电容器生产商及相关技术

电容器	生产商	国家	标称电容/ F, 电压/V	功率密度/ (W/kg)	能量密度/ (Wh/kg)	电极和电解质
PC2500	Maxwell 技术公司	美国	2700, 2.7	784	2.55	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
BCAP1200P 270	Maxwell 技术公司	美国	1200, 2.7	13800	4.05	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
BMOD0110 E048	Maxwell 技术公司	美国	110, 48	4900	2.91	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
NESSCAP 3500F	尼斯(NESS)电容器公司	韩国	3500, 2.7	928	4.2	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
NESSCAP 5000F	NESS 电容器公司	韩国	5000, 2.7	958	4.3	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
UP-CAP 2500F	松下	日本	2500, 2.3	1035	3.7	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
450F	卓讯(Telcordia)技术	美国	450, 1~2.8 不对称	—	—	碳/Li ₄ Ti ₆ O ₁₂ , 含 LiBF ₄ 乙腈

续表

电容器	生产商	国家	标称电容/ F, 电压/V	功率密度/ (W/kg)	能量密度/ (Wh/kg)	电极和电解质
30EC501	ESMA	俄罗斯	200, 12~48 不对称	5600	—	NiOH/碳, 水性 KOH
BP-49400-L 2366-Q000	爱普科斯 (EPCOS) 电 容器公司	德国	3600, 2.5	—	—	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
BP-49400-G 2506-Q000	EPCOS 电容器 公司	德国	5000, 2.5	—	—	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
OTCPN3504 763	EPCOS 电容器 公司	德国	112.5, 2.5	—	—	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙腈
EcaSSPMLF 54-56	动力系统公司	日本	65, 54	—	2.8	碳/碳, 含 Et ₄ NBF ₄ 乙烯/ 碳酸盐

我国超级电容器领域的研究直到 20 世纪 90 年代才开始起步, 进入 21 世纪后发展速度有所加快。目前, 国内从事超级电容器研究的单位主要是高校、科研机构 and 少数企业。例如, 清华大学、同济大学、厦门大学、电子科技大学及中国科学院长春应用化学研究所等都在进行超级电容器的研发^[27, 28]。涉足超级电容器研发和生产的企业有数十家, 而能达到实用化水平的有十几家, 其中上海奥威科技开发有限公司成功研发出用于公交电车的超级电容器, 在实用领域接近了世界领先水平。但是整体而言, 国内超级电容器的研究与应用水平还远远落后于国外。

1.2.2 超级电容器的结构、特点及应用

1. 超级电容器的结构

超级电容器作为一种介于传统物理电容器和二次电池之间的新型储能器件, 其结构组成与化学电池类似, 主要包括正负电极、电解液、隔膜、集流体和封装材料。电解液的作用是保证电荷在电容

器内部的传输；隔膜的使用是为了将极化的电极隔开；集流体一般是具有电子传导性的金属，其作用是实现所储存电荷的有效引出。

2. 超级电容器的特点

表 1-2 是超级电容器与传统电容器及二次电池的性能比较，可见超级电容器具有以下特点。

(1) 具有高功率密度，其功率密度可达二次电池的几十倍，特别适用于高脉冲环境。

(2) 具有较高的能量密度，其能量密度是传统电容器的 10~100 倍。

(3) 与二次电池相比，超级电容器可采用大电流进行快速充放电，因此充放电时间很短，几十秒甚至是几秒就可以充电达到其额定电容量的 95% 以上。

(4) 充放电效率高，而且使用寿命长，循环次数可达 10^5 次以上，远高于二次电池。

(5) 可靠性高，免维护，而且绿色环保。

表 1-2 超级电容器与传统电容器及二次电池性能比较

项目	超级电容器	传统电容器	二次电池
功率密度/(W/kg)	1000~2000	>10000	50~200
能量密度/(Wh/kg)	1~10	<0.1	20~100
充电时间	1~30s	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s	1~5h
放电时间	1~30s	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s	0.3~3h
充放电效率/%	90~95	≈ 100	70~85
循环寿命/次	>100000	>500000	500~2000

3. 超级电容器的应用

由于具有上述特点，目前超级电容器在以下领域得到了广泛应用。

(1) 交通领域^[29-31]。目前汽车都是采用电机启动，蓄电池必须向启动机提供足够大的瞬时功率，才能使发动机成功启动。而长期的大功率放电会导致蓄电池的严重损伤。超级电容器能够进行大电流充放电，可以提供瞬时大功率，将其与蓄电池并联，可以减小蓄电池的损伤，还能提高汽车的起步速度。而且汽车刹车制动时，超级电容器可以进行快速充电，对制动能量进行回收，提高能量利用率。另外，超级电容器还可以用于混合动力汽车，正常运行时由蓄电池提供能量，而加速与爬坡时则由超级电容器进行能量补充。甚至，还可以采用超级电容器作为电动汽车的唯一主电源。

(2) 电子产品领域^[32]。电子产品领域是超级电容器的最大市场。超级电容器可以作为储存器、微机、计时器等电子产品的后备电源。在这些应用中，超级电容器是备用电源，当意外或故障导致主电源失效，以及进行大负载切换引起电压突降时，超级电容器可提供电力供应，避免设备的损坏。此外，超级电容器还可以作为电动玩具和手机等的主电源。

(3) 绿色能源领域^[33-35]。绿色能源的开发和利用是解决能源短缺的一种有效手段，目前利用的主要绿色能源有太阳能和风能等。超级电容器可以作为太阳能电池或风能发电装置的储能元件，将由绿色能源转化得到的能量以电能形式储存起来，以便需要时对外提供电能。与蓄电池相比，超级电容器的循环寿命更长，而且免维护，可以降低太阳能或风力发电储能系统的成本，有利于其广泛应用。

(4) 军事领域^[36-38]。超级电容器在军事领域中也有重要应用。一些大功率武器，如微波武器和激光武器，都需要有能够提供高功率、高能量的电源，而超级电容器与高比能电池组合可以构成“致密型超高功率脉冲电源”，为这些武器提供足够大的功率和能量。此外，超级电容器还可以被用作重型卡车及装甲车的启动电源，以便快速启动。

此外，超级电容器在无线通信领域和电力领域也有广泛应用，

而且随着科技进步,人们对储能设备的要求会越来越高,超级电容器也将受到更多关注。

1.2.3 超级电容器的分类及工作原理

根据储能原理的不同,超级电容器可以分为:双电层电容器、法拉第准电容器和混合型超级电容器。

1. 双电层电容器

双电层电容器是建立在 Helmholtz 所提出的双电层理论基础上的,而且随着研究的进展,理论结构已经日益完善,其工作原理如图 1-1 所示。当对电容器体系施加外电场时,两块电极极板分别带上正负电荷,而电解液中的阴阳离子在库仑力作用下分别向正负电极迁移,并停留在极板表面附近的电解液中,从而使电极/电解液界面两侧带上异种电荷,同时由于电极/电解液界面上存在位垒,界面两侧的电荷无法越过边界彼此中和,因此能够形成稳定的双电层。充

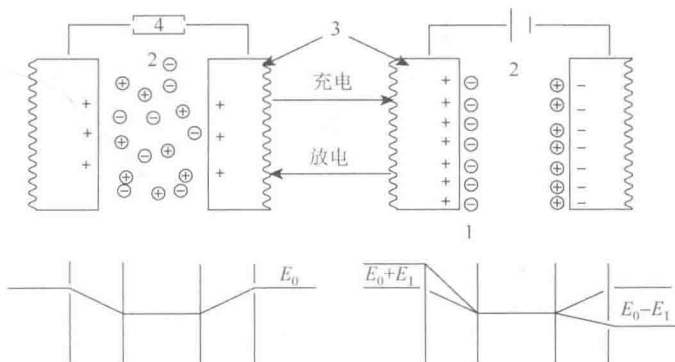


图 1-1 双电层电容器充放电示意图

1. 双电层; 2. 电解液; 3. 电极; 4. 负载; E_0+E_1 . 充电下的正极电位;
 E_0-E_1 . 充电下的负极电位

电结束撤去外加电场后，双电层中的异种电荷通过库仑力相互吸引，而界面又起到有效的隔离作用，保持了双电层的稳定性。电容器连接上负载时，电极上的电荷在外电路形成电流回路，而双电层中的离子则迁移到电解液中，保持电解液的电中性。

2. 法拉第准电容器

法拉第准电容器又称为赝电容器，与双电层电容器的主要区别是其储能过程涉及高度可逆的电化学反应。充电时，对电容器施加一个外电压，电解液中的离子（如 OH^- 、 H^+ 、 K^+ 或 Na^+ ）迁移到电极表面，并通过电化学氧化还原反应，进入活性物质体相，从而实现电荷的储存。放电时，活性物质体相中的离子又通过电化学氧化还原的逆反应进行脱嵌，回到电解液中，同时，储存的电荷得到释放，在外电路形成电流回路。法拉第准电容器充放电时，反应可以发生在活性物质体相中，因此具有较大的比电容值，其电容量可达双电层电容器的 10~100 倍^[39]。

赝电容器主要包括导电聚合物准电容器和过渡金属氧化物准电容器。对于导电聚合物准电容器，快速可逆的 p 型或 n 型掺杂/去掺杂的氧化还原反应是其实现储能的关键。p 型掺杂是导电聚合物被外电路夺取电子，聚合物链上分布正电荷，再通过吸引电解液中的阴离子到其附近保持电荷平衡；而 n 型掺杂是导电聚合物接受外电路传递的电子，使聚合物链上分布负电荷，再通过吸引电解液中的阳离子到聚合物骨架附近保持电荷平衡。而过渡金属氧化物准电容器充电时，在外加电场的作用下，电解液离子迁移到电极/溶液界面，并参与电化学反应： $\text{MO}_x + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{MO}_{x-1}\text{OH}$ 或者 $\text{MO}_x + \text{OH}^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{MO}_x\text{OH}$ ，进入电极表面活性物质的体相中，伴随着电荷的储存；放电时，这些离子又从活性物质体相中重新脱嵌回到电解液中，同时，储存的电荷得到释放，在外电路形成电流回路。