

聚 3,4-乙烯二氧噻吩/泡沫镍复合电极材料的制备及其在超级电容器中的应用

赵鹏宇^{1,2}, 杨云强^{1,2}, 侯莹^{1,2}, 章海霞^{1,2}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 通过研究聚 3,4-乙烯二氧噻吩/泡沫镍 (PEDOT/NF) 复合电极材料中活性物质 PEDOT 沉积量对超级电容器性能的影响, 获得了 PEDOT/NF 复合电极最佳的电化学性能。采用电化学工作站循环伏安法, 在电压窗口为 0~1 V、扫描速率为 100 mV/s 的条件下, 通过一步法将单体 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT) 电镀到具有较大比表面积以及高电导率的 NF 上制备 PEDOT/NF 复合电极, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对 PEDOT/NF 复合电极的形貌和元素组成进行分析, 通过循环伏安法以及恒电流充放电对 PEDOT/NF 复合电极的电化学性能进行系统研究。SEM 和 EDS 检测结果表明, PEDOT 均匀、一致地聚合到了 NF 的骨架上且与 NF 紧密结合。经测试计算, PEDOT/NF 复合电极材料在扫描速率为 10 mV/s 时质量比电容可以达到 308.68 F/g, 在恒电流充放电中最小电阻为 11.26 Ω , 功率密度为 1444 W/kg 时能量密度为 16.03 Wh/kg, 经过 3000 圈伏安循环后电容仍可以保持在其最大电容的 79.2%。采用 PEDOT/NF 复合电极材料制作的超级电容器具有高的质量比电容、大的能量密度和功率密度、较小的电阻以及优良的循环稳定性, 展现出卓越的性能。

关键词: 3,4-乙烯二氧噻吩; 泡沫镍; 比电容; 循环稳定性; 电化学性能

中图分类号: TM53; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)09-0701-06

Preparation of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Nickel Foam Composite Electrode and Its Application in Supercapacitors

ZHAO Pengyu^{1,2}, YANG Yunqiang^{1,2}, HOU Ying^{1,2}, ZHANG Haixia^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The optimum electrochemical performance of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/nickel foam (PEDOT/NF) composite electrode was obtained by studying the effect of PEDOT amount on the performance of the supercapacitor. Monomer 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was electroplated on NF with a larger specific area and high conductivity by one-step method, which adopted the cyclic voltammetry of electrochemical workstation with a voltage window from 0 to 1 V and scan rate of 100 mV/s. The morphology and element composition of the PEDOT/NF composite electrode were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy spectroscopy (EDS). The electrochemical performance of the PEDOT/NF composite electrode was systematically studied by electrochemical cyclic voltammetry and constant current charge and discharge. The results of SEM and EDS indicate that PEDOT is uniformly polymerized onto the backbone of NF and tightly combined with NF. The PEDOT/NF composite electrode material has a mass specific capacitance of 308.68 F/g at a scan rate of 10 mV/s, a minimum resistance of 11.26 Ω at a constant current charge-discharge, energy density of 16.03 Wh/kg at the power density of 1444 W/kg, and 79.2% of the maximum capacitance after 3000 cycles in cyclic voltammetry. Supercapacitors using PEDOT/NF as electrode materials exhibits high mass specific capacitance, large energy density and power density, low resistance, excellent cycle stability, which shows excellent capacitor performance.

Key words: 3,4-ethylenedioxythiophene; nickel foam; capacitance; cycling stability; electrochemical property

收稿日期: 2019-05-13 修回日期: 2019-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703150, 51701137);
山西省留学回国人员科研资助项目 (2016-028)

第一作者: 赵鹏宇, 男, 1991 年生, 硕士研究生

通讯作者: 章海霞, 女, 1977 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zhanghaixia@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201905013

1 前言

随着全球经济的快速发展,日益严重的环境污染激发了人类的环保意识,使人们认识到新能源开发与利用研究的重要性,其中,开发更加高效的能源转换与存储设备迫在眉睫。超级电容器作为新型能源转换存储设备,具有比电容高、充放电速度快和绿色环保等优势^[1-5],而超级电容器的性能好坏是由其电极材料决定的。导电聚合物因其价格低廉、合成简单等优良的特点,引起了科研工作者的研究热潮,但是其存在循环稳定性差的问题。

聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)作为一种导电聚合物,具有易合成、价格低廉和物理性能良好等优势,在传感器、锂电池和太阳能电池领域具有很好的应用^[6-11],但是其在超级电容器方面的应用还相对较少。泡沫镍(NF)具有高电导率和高比表面积,PEDOT/NF 复合材料使用 NF 作为基底和集流体,保留了 NF 的结构,使得活性物质 PEDOT 与电解质有了较大的接触面积,保证了该复合材料的电化学性能得以充分发挥。本文创新地采用新的电镀液,通过一步法将 EDOT 电镀到 NF 上,制备了 PEDOT/NF 复合电极材料,为导电聚合物在超级电容器中的应用提供了新的思路。

2 实验

2.1 实验材料

3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT),纯度大于 99%(质量分数);十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,纯度为 92.5%~100.5%,购于阿拉丁试剂有限公司;无水硫酸钠(Na_2SO_4),纯度大于 99%(质量分数);高氯酸(HClO_4),分析纯;盐酸(HCl),分析纯,购于国药集团山西有限公司。本次实验所用到的溶液均采用超纯水配制。

2.2 电极制备

PEDOT/NF 复合电极制备步骤如下:① 首先将 NF 裁剪成长和宽分别为 1.5 和 1 cm 的长条,之后将其在 3 mol/L 的 HCl 溶液里超声清洗 0.5 h,进一步用超纯水反复清洗,以除去其表面残留的 HCl 溶液,最后将上述处理过的 NF 用无水乙醇冲洗后在真空干燥箱(60℃)中真空干燥 12 h。② 将 SDS(5.77 g)、 HClO_4 (16 mL)和 EDOT(0.6 mL, 0.1 mol/L)配制的 200 ml 溶液作为电镀液。③ 利用循环伏安法(CV)进行 EDOT 在 NF 上的阳极氧化合成,电压窗口范围为 0~1 V,扫描速率为 100 mV/s,该电镀过程在标准三电极系统中进行,其中 Ag/AgCl 作为参比电极,铂片作为对电极,NF 作为工作电极。

图 1 为 PEDOT/NF 复合电极电镀 1 圈的 CV 电镀曲线图,图中存在一个电流环,表明 EDOT 单体进行了电化学聚合,得到了 PEDOT。实验中制备了电镀圈数分别为 0/1/3/5/10/15 的复合电极材料样品。

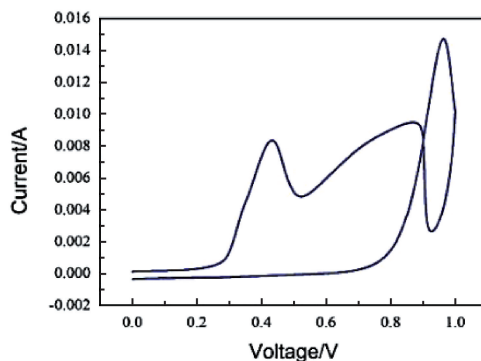


图 1 PEDOT/NF 复合电极电镀 1 圈的循环伏安曲线图

Fig. 1 Cyclic voltammogram curve of PEDOT/NF composite electrode after being electroplated for 1 cycle

2.3 形貌表征

采用扫描电子显微镜(FIB-SEM,型号:LYRA 3XMH)对复合材料进行微观形貌表征;采用能谱仪(EDS)对复合材料进行元素成分和比例分析。

2.4 电化学性能测试

使用电化学工作站(上海辰华 CHI760E)对复合电极的电化学性能进行测试,采用标准三电极系统,其中 Ag/AgCl 作为参比电极,铂片作为对电极,PEDOT/NF 作为工作电极,电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液,电压窗口为 0~0.8 V。CV 测试中的扫描速率分别为 10/20/50/80/100 mV/s,恒电流充放电测试中电流密度为 3~13 A/g。

3 结果与讨论

3.1 PEDOT/NF 复合电极结构与形貌表征

图 2 为电镀 0/1/3/5/10/15 圈样品的 SEM 照片,将电镀 1 圈的复合电极记为 PEDOT/NF-1,数字代表电镀圈数,以此类推。图 2a 为 NF 空白样照片,从图中可观察到 NF 空白样表面和内部均较为平整光滑,图 2b~2f 为复合电极 PEDOT/NF 样品电镀不同圈数后的照片,从中可以清晰地看到,PEDOT 电镀到 NF 上后,电极表面呈褶皱状,活性物质 PEDOT 在 NF 表面均匀生长且紧密粘合,形成了完美的核壳结构。对比可知,随着电镀圈数的增加,NF 表面褶皱更加明显,间接表明了 PEDOT 的沉积量随着电镀圈数的增加而逐渐增加。进一步通过电镀沉积量计算表明,电镀圈数与 NF 上沉积的导电聚合物 PEDOT 的质量成正比关系。为了确定 PEDOT/NF 复合电极材料表面的元素含量与分布,对该复合电极材

料进行EDS能谱分析,结果如图3所示。从图中可以看到, Ni, C和S等元素在NF表面被检测到,其中S和C

元素的存在及均匀分布进一步证明了PEDOT成功且均匀地聚合到了NF表面。

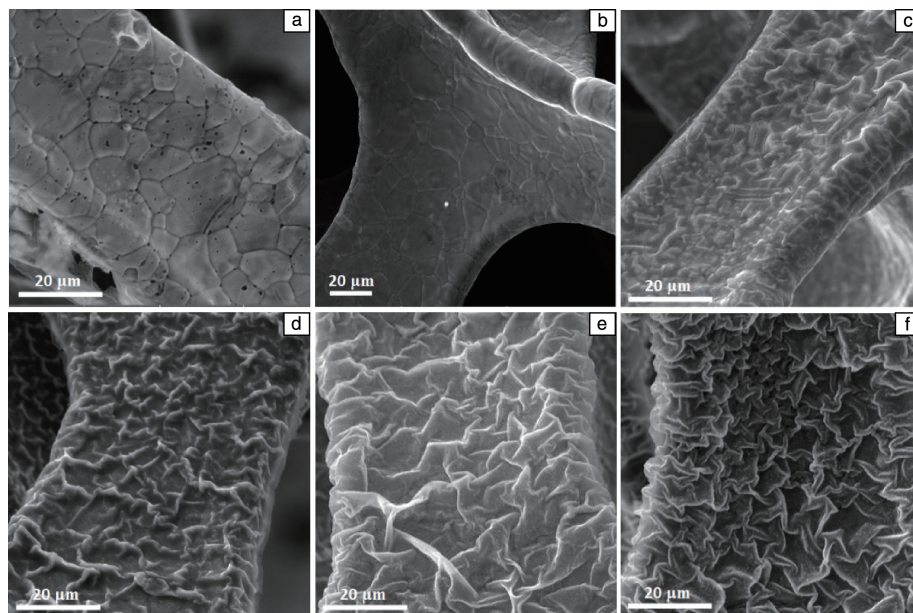


图2 电镀不同圈数的样品的扫描电子显微照片: (a) NF, (b) PEDOT/NF-1, (c) PEDOT/NF-3, (d) PEDOT/NF-5, (e) PEDOT/NF-10, (f) PEDOT/NF-15

Fig. 2 Scanning electron microscope images of samples with different electroplating cycles: (a) NF, (b) PEDOT/NF-1, (c) PEDOT/NF-3, (d) PEDOT/NF-5, (e) PEDOT/NF-10, (f) PEDOT/NF-15

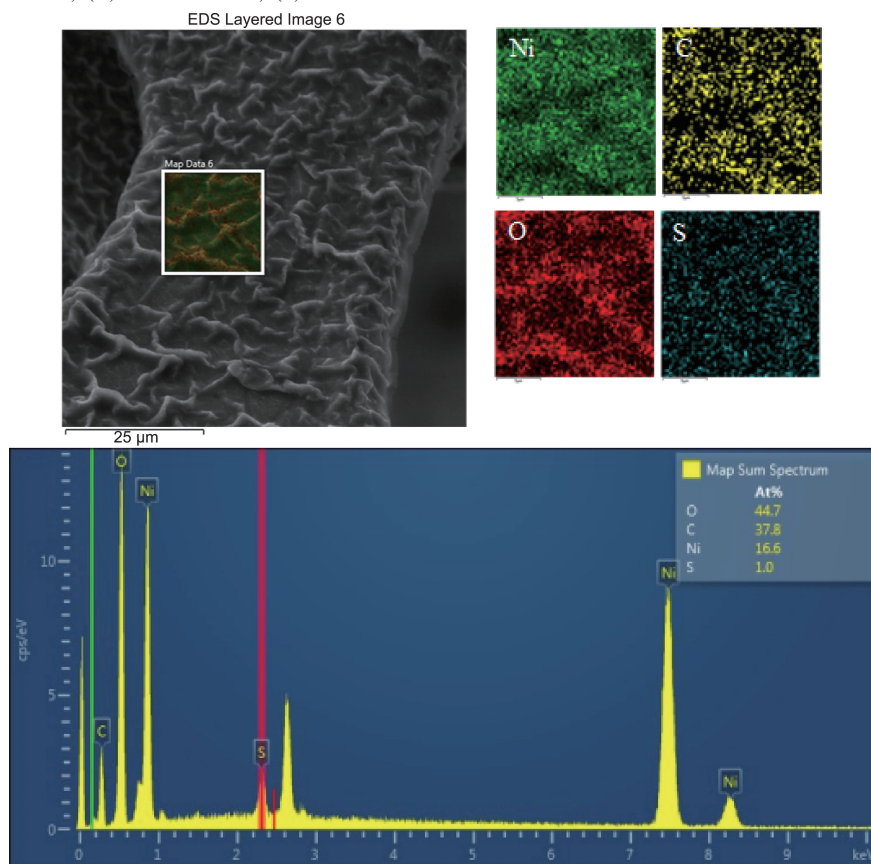


图3 PEDOT/NF-5复合材料的EDS能谱

Fig. 3 EDS spectra of PEDOT/NF-5 composite material

3.2 PEDOT/NF 复合电极电化学性能表征

3.2.1 工作电压窗口选择

测试 PEDOT/NF 复合电极的电化学性能, 需要先确定该电极的工作电压。工作电压过高, 会导致电极发生毁坏, 工作电压过低, 则没有实际应用的意义, 因此, 选择适当的工作电压可以充分发挥电极的性能。图 4 为 PEDOT/NF-1 复合电极在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中, 扫速为 100 mV/s 时, 不同电压窗口下的 CV 曲线, 经过计算, 该复合电极的最佳工作电压窗口为 0~0.8 V。

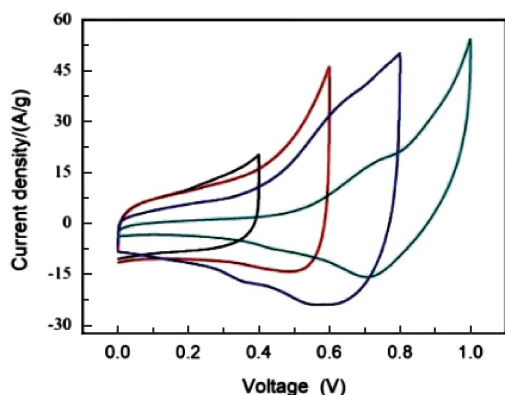


图 4 PEDOT/NF-1 复合电极在不同电压窗口的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of PEDOT/NF-1 composite electrode in different voltage windows

3.2.2 循环伏安测试

采用三电极体系对复合电极材料进行性能测试, 其中 Ag/AgCl 作为参比电极, 铂片作为对电极, PEDOT/NF 作为工作电极, 电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 , 电压窗口设置为 0~0.8 V。图 5a 为电镀不同圈数的复合电极在扫描速率为 100 mV/s 条件下的 CV 曲线, 可以清晰地看到, 在所有复合电极 CV 曲线中, PEDOT/NF-1 复合电极的 CV 曲线面积最大, 且随着电镀圈数的增加, 该复合电极 CV 曲线的面积逐渐减小, 表明该复合电极的质量比电容随着电镀圈数的增加而减小。究其原因随着电镀圈数的增加, 活性物质 PEDOT 逐渐在 NF 骨架上沉积, 形成了更多的堆叠和褶皱, 虽然褶皱提供了额外的反应表面积, 增加了活性物质与电解质的接触面积, 但是随着活性物质层厚度的增加, 单位面积上活性物质的利用率却加速下降, 最终导致该复合电极质量比电容减小。图 5b 为电镀不同圈数的 PEDOT/NF 复合电极在扫描速率为 10 mV/s 条件下所得到的质量比电容曲线图。由图可知, 随着电镀圈数的增加, 该复合电极的质量比电容随之降低, 其中电镀 1 圈的复合电极质量比电容最大, 电容值高达 308.68 F/g。PEDOT/NF 复合电极拥有大的比表面积, 使得活性物质可以与电解液充分接触, 从而保

证了该复合电极的电化学性能得以最大限度地发挥。经过上述分析可以发现, 相比于其他电镀圈数的复合电极, 电镀 1 圈的复合电极在质量比容量上具有突出的优势, 其活性物质利用率达到了最大化, 从而使性能达到了最优化。

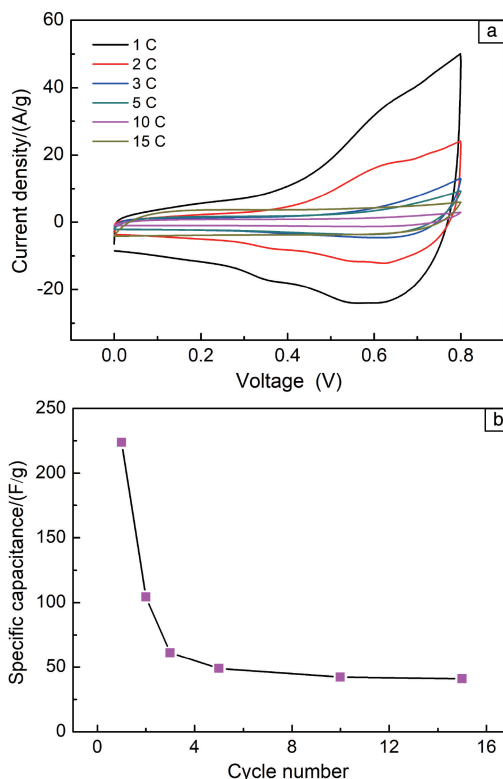


图 5 不同电镀圈数的 PEDOT/NF 复合电极的性能: (a) CV 曲线, (b) 电镀圈数与电容的关系

Fig. 5 Performance of PEDOT/NF composite electrode with different electroplating cycles: (a) CV curves, (b) relationship between electroplating number and capacitance

图 6a 为 PEDOT/NF-1 复合电极在不同扫描速率下, 电压窗口为 0~0.8 V 的 CV 曲线图。由图可知, PEDOT/NF-1 复合电极在 10 mV/s 扫描速率下, 电容值最高可达 308.68 F/g, 表现出优异的电容性能。进一步做 PEDOT/NF-1 复合电极扫描速率与质量比电容线性关系图 (图 6b), 由图可知, 该复合电极在不同扫描速率下具有不同的质量比电容, 随着扫描速率的增加, 质量比电容逐渐下降, 在 100 mV/s 的扫描速率下, 其质量比电容为 163.44 F/g。一般认为在赝电容电容器中, 随着扫描速率增大, 电极材料活性物质在电化学循环中来不及充分反应, 会使得电极材料电容变小。

3.2.3 恒电流充放电 (GCD) 测试

PEDOT/NF 复合电极恒电流充放电性能测试是在电化学工作站 CHI760E 三电极系统中进行的, 电解液为

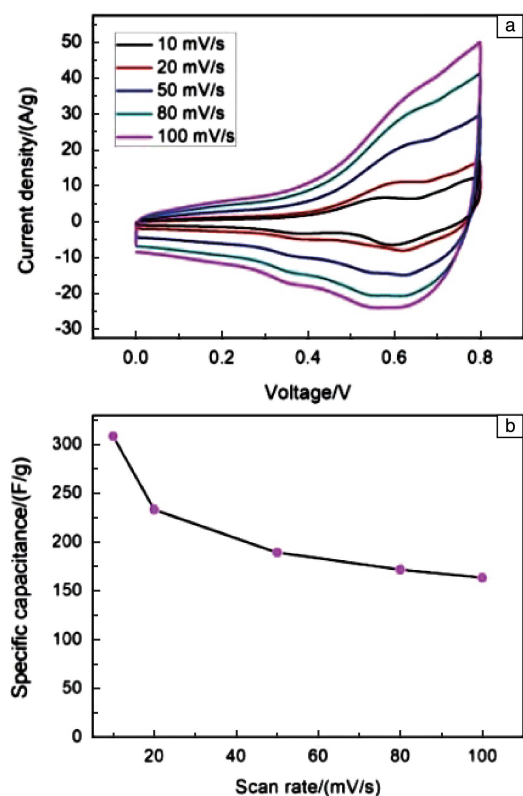


图6 PEDOT/NF-1 复合电极在不同扫速下的性能: (a) CV 曲线, (b) 电容值

Fig.6 Performance of PEDOT/NF-1 composite electrode at different scan rates: (a) CV curves, (b) capacitance values

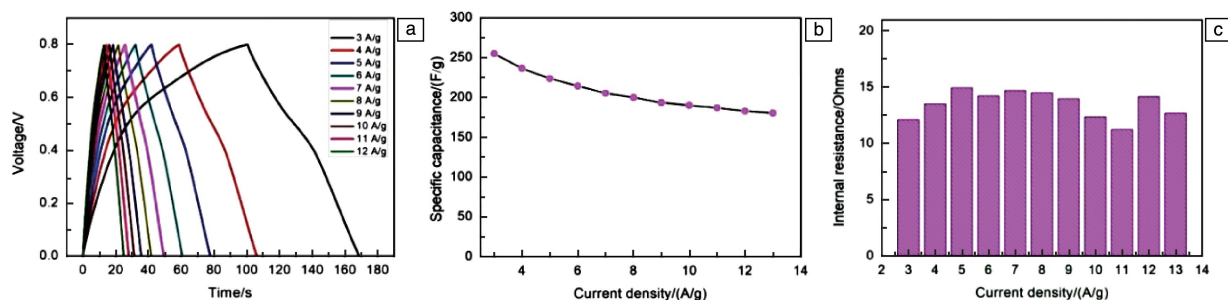


图7 PEDOT/NF-1 复合电极的恒电流充放电性能: (a) 恒电流充放电曲线, (b) 不同电流密度下的电容值, (c) 不同电流密度下的内阻值

Fig.7 Galvanostatic charge/discharge performance of PEDOT/NF-1 composite electrode: (a) curves of galvanostatic charge/discharge, (b) capacitance values at different current densities, (c) internal resistances at different current densities

3.2.4 能量密度和功率密度(E&P)测试

图8为PEDOT/NF-1复合电极的拉贡(Ragone)图。能量密度和功率密度是超级电容器的重要性能指标,NF/PEDOT-1复合电极在功率密度为1444 W/kg时的能量密度高达16.03 Wh/kg,相较于其他电极材料^[12-19],PEDOT/NF-1复合材料拥有相对较高的能量密度和功率密度,展现出了优越的电化学性能。

0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液,Ag/AgCl 作为参比电极,铂片作为对电极,PEDOT/NF 作为工作电极。图7a为PEDOT/NF-1复合电极在不同电流密度下的恒电流充放电曲线图。如图所示,充放电曲线呈现近乎倒三角形,表明该复合电极材料具有很好的循环稳定性和卓越的电化学性能。

不同的电流密度下,PEDOT/NF-1复合电极表现出不同的电化学性能,如图7b所示。在电流密度为3 A/g的条件下,PEDOT/NF-1复合电极质量比电容为255 F/g;在电流密度为13 A/g的条件下,PEDOT/NF-1复合电极的质量比电容为180.37 F/g。由此可得出结论,随着电流密度增加,该复合电极质量比电容逐渐减小。

复合电极在不同电流密度下的内阻可通过式(1)计算得到:

$$R = \Delta E_{\text{ir}} / 2i \quad (1)$$

其中 ΔE_{ir} 为压降, i 为工作电流。图7c为PEDOT/NF-1复合电极在不同电流密度下,经计算得到的内阻柱状图。其中在恒电流密度为3 A/g条件下,PEDOT/NF-1的内阻为12.1 Ω ;在恒电流密度为11 A/g下,PEDOT/NF-1的内阻为11.26 Ω ;在其他恒电流密度下,PEDOT/NF-1的内阻值范围为12~15 Ω 。PEDOT/NF-1复合电极较小的内阻进一步证明了在该复合电极中可以发生快速的电子传输,导电聚合物PEDOT与NF保持了良好的接触。由此可得出结论,复合电极较小的内阻有利于提高电容器的功率密度。

3.2.5 循环稳定性测试

基于导电聚合物为复合电极材料的超级电容器通常具有低的循环稳定性,复合电极的性能退化大都是由于在CV循环过程中电极材料发生了氧化还原反应。该反应过程会加速电极材料中的活性物质溶解,从而导致活性物质层厚度减小,超级电容器电容下降^[20]。图9为PEDOT/NF复合电极的循环稳定性测试图。由图可知,

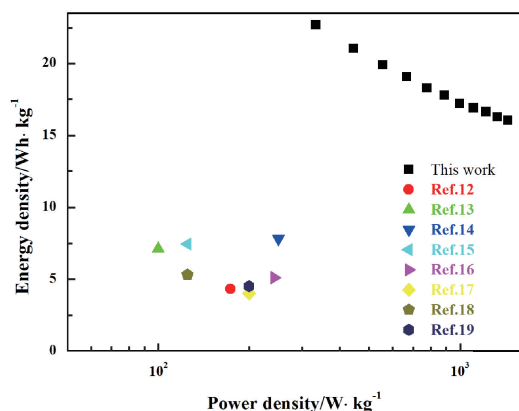


图 8 PEDOT/NF-1 复合电极的拉贡图

Fig. 8 Ragone diagram of PEDOT/NF-1 composite electrode

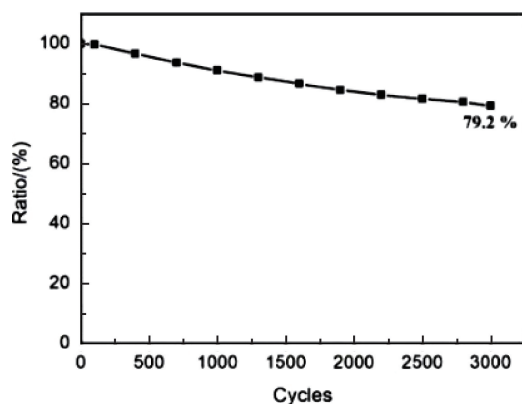


图 9 PEDOT/NF 复合电极的循环稳定性

Fig. 9 Cycle stability of PEDOT/NF composite electrode

通过 CV 法以 100 mV/s 的扫描速率循环 3000 圈后, 该复合电极的质量比电容可以保持在其原始质量比电容的 79.2%, 表明 PEDOT/NF 复合电极具有很好的电化学稳定性。

4 结 论

(1) 首次采用新的电镀液配比, 一步法成功电镀合成 PEDOT/NF 复合材料, 该复合材料拥有完美的核壳结构, PEDOT 紧密包覆着 NF。

(2) 基于 PEDOT/NF 复合电极材料的超级电容器表现出卓越的电化学性能, PEDOT/NF 复合电极的质量比电容高达 308.68 F/g, CV 循环 3000 圈后其质量比电容仍保持在原质量比电容的 79.2%。优异的电化学性能和循环稳定性使得此类复合材料成为超级电容器电极材料的极好选择。

(3) PEDOT/NF 复合材料较小的内阻值 (12~15 Ω) 以及较高的能量密度 (16.03 Wh/kg) 和功率密度 (1444 W/kg) 使其成为高功率和高能量应用的理想材料。

参考文献 References

- [1] TAO Y, XIE X, LV W, *et al.* Scientific Reports[J], 2013, 3: 2975.
- [2] HAN J, LIN Y C, CHEN L, *et al.* Advanced Science[J], 2015, 2 (5): 1500067.
- [3] SIMON P, GOGOTSI Y, DUNN B. Science[J], 2014, 343(6176): 1210-1211.
- [4] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for Electrochemical Capacitors[M]. Singapore: Emerald Group Publishing Limited, 2010.
- [5] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nature Materials[J], 2005, 4(5): 366-377.
- [6] YANG H, LIU Y, WANG Z, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2016, 133(20): 42-49.
- [7] ZHANG J, ZHAO X S. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(9): 5420-5426.
- [8] WENG Y T, WU N L. Journal of Power Sources[J], 2013, 238: 69-73.
- [9] ANOTHUMAKKOOL B, SONI R, BHANGE S N, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(4): 1339-1347.
- [10] LEE S H, CHO W, HWANG D K, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 245: 607-614.
- [11] XIAO X, LI H, SI P. Talanta[J], 2013, 116: 1054-1059.
- [12] FARMA R, DERAMAN M, AWITDRUS A, *et al.* Bioresource Technology[J], 2013, 132: 254-261.
- [13] SUN X, CHENG P, WANG H, *et al.* Carbon[J], 2015, 92: 1-10.
- [14] HUANG Y, PENG L, LIU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(24): 15205-15215.
- [15] XUE C, YANG F, WANG E, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 271: 406-416.
- [16] LIU Z, FU D, LIU F, *et al.* Carbon[J], 2014, 70: 295-307.
- [17] FRACKOWIAK E, LOTA G, MACHNIKOWSKI J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2006, 51(11): 2209-2214.
- [18] YADAV P, BANERJEE A, UNNI S, *et al.* Chemsuschem[J], 2012, 5 (11): 2159-2164.
- [19] MIAO F, SHAO C, LI X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(15): 5623-5631.
- [20] HOU Y, CHEN L, ZHANG L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2013, 225: 304-310.

(编辑 费蒙飞)