

电化学超级电容器电极材料的研究进展*

张熊 马衍伟†

(中国科学院电工研究所 北京 100190)

摘要 超级电容器是一种利用电化学双电层储能或在电极材料表面及近表面发生快速可逆氧化还原反应而储能的装置,具有高的比功率、比能量和长的循环寿命.文章综述了超级电容器电极材料的储能机理、特点及应用,并重点介绍了石墨烯、二氧化锰及其复合电极材料在超级电容器中应用的最新研究进展.

关键词 超级电容器,电极材料,石墨烯,二氧化锰,复合材料

Recent advances in the development of electrode materials for supercapacitors

ZHANG Xiong MA Yan-Wei†

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Supercapacitors are energy-storage devices which obtain energy from the electrochemical double-layer or the redox-type reactions at or beyond the surface of the electrode. They possess high power density and energy density, and have a long life cycle. This review will survey the fundamental principles, characteristics and applications of electrode materials for supercapacitors, with special emphasis on the recent progress of research on graphene, manganese oxide and their composites as electrode materials.

Keywords supercapacitors, electrode materials, graphene, manganese oxide, composite

1 引言

随着全球气候变暖,资源匮乏,生态环境日益恶化,人类将更加关注太阳能、风能等清洁和可再生的新能源.但是,可再生能源(主要包括风能、太阳能)的本身特性决定了这些发电的方式和电能输出往往受到季节、气象和地域条件的影响,具有明显的不连续性和不稳定性,如太阳能可以在晴天发电,而在阴天和晚上就无法工作,风能发电也同样受到时间和气象的影响.也就是说,可再生能源发出的电能波动较大,可调节性差,从而为可再生能源的大规模利用带来了诸多问题,如果接入电网,电网的稳定性将受到影响.要解决这一问题,必须发展配套的高效储能装置,以解决发电与用电的时差矛盾以及间歇式可再生能源发电直接并网时对电网的冲击.同时,储能技术在离网的太阳能、风能等可再生能源发电应用中也具有至关重要的作用.目前,高效储能技术已被

认为是支撑可再生能源普及的战略性技术,得到各国政府和企业界的高度关注.

超级电容器(supercapacitors 或 ultracapacitors),又称电化学电容器(electrochemical capacitors)^[1-5],它是一种介于常规电容器与二次电池之间的新型储能器件(见图1),同时兼有常规电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优点.此外,超级电容器还具有对环境无污染、效率高、循环寿命长、使用温度范围宽、安全性高等特点.超级电容器在新能源发电、电动汽车、信息技术、航空航天、国防科技等领域中具有广泛的应用前景.如超级电容器用于可再生能源分布式电网的储能单元,可以有效提高电网的稳定性.单独运行时,超级电容器可作为太阳能或风能发电装置的辅助电源,可将发电装置

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-YW-W26)、国家自然科学基金(批准号:21001103)资助项目

2011-03-02 收到

† 通讯联系人. Email: ywma@mail. iee. ac. cn

所产生的能量以较快的速度储存起来,并按照设计要求释放,如太阳能路灯在白天由太阳能提供电源并对超级电容器充电,晚上则由超级电容器提供电力.此外,超级电容器还可以与充电电池组成复合电源系统,既可满足电动车启动、加速和爬坡时的高功率要求,又可延长蓄电池的循环使用寿命,实现电动车动力系统性能的最优化.

当前,国内外已实现了超级电容器的商品化生产,但还存在着价格较高、能量密度低等问题,极大地限制了超级电容器的大规模应用.超级电容器主要由集流体、电极、电解质和隔膜等4部分组成,其中电极材料是影响超级电容器性能和生产成本的最关键因素.研究和开发高性能、低成本的电极材料是超级电容器研发工作的重要内容.目前研究较多的超级电容器电极材料主要有碳材料、金属氧化物(或者氢氧化物)、导电聚合物等,而碳材料和金属氧化物电极材料的商品化相对较成熟,是当前研究的热点.因此,本文将重点介绍碳材料、金属氧化物及其复合材料等高性能电极材料的最新研究进展以及商品化应用前景.

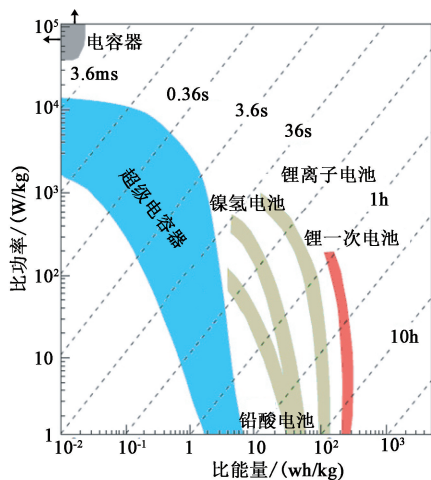


图1 各种电能贮存器件的功率密度与能量密度的关系图^[4]

2 超级电容器电极材料的最新研究进展

2.1 碳材料

碳材料是目前研究和应用最为广泛的超级电容器电极材料,它主要包括活性炭、活性炭纤维、炭气凝胶、模板炭、碳纳米管和石墨烯等.碳材料具有比表面积大、导电率高、电解液浸润性好、电位窗口宽等优点,但是其比电容偏低.碳材料主要是利用电

极/溶液界面形成的双电层储存能量,称双电层电容.增大电极活性物质的比表面积,可以增加界面双电层面积,从而提高双电层电容.

2.1.1 活性炭

活性炭材料由于具有稳定的使用寿命、低廉的价格及大规模的工业化生产基础,已在商品化超级电容器的生产中被广泛采用.1957年,Becker申请了第一个关于活性炭材料电化学电容器的专利.他将具有高比表面积的活性炭涂覆在金属基底上,然后浸渍在硫酸溶液中,借助在活性炭孔道界面形成的双电层结构来存贮电荷^[4].

制备活性炭的原料来源非常丰富,石油、煤、木材、坚果壳、树脂等都用来制备活性炭粉.原料经调制后进行活化,活化方法分物理活化和化学活化两种.物理活化通常是指在水蒸气、二氧化碳和空气等氧化性气氛中,在700—1200℃的高温下,对碳材料前体(即原料)进行处理.化学活化是在400—700℃的温度下,采用磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠和氯化锌等作为活化剂.采用活化工艺制备的活性炭孔结构通常具有一个孔径尺寸跨度较宽的孔分布,包括微孔(<2nm),介孔(2—50nm)和大孔(>50nm).值得注意的是,当比表面积高达3000m²/g时,也只能获得相对较小的比电容(<10μF/cm²),小于其理论双电层比电容的值(15—25μF/cm²),这表明并非所有的孔结构都具备有效的电荷积累^[5].虽然比表面积是双电层电容器性能的一个重要参数,但孔分布、孔的形状和结构、导电率和表面官能化修饰等也会影响活性炭材料的电化学性能.过度活化会导致大的孔隙率,同时也会降低材料的堆积密度和导电性,从而减小活性炭材料的体积能量密度.另外,活性炭表面残存的一些活性基团和悬挂键会使其同电解液之间的反应活性增加,也会造成电极材料性能的衰减.因此,设计具有窄的孔分布和相互交联的孔道结构、短的离子传输距离以及可控的表面化学性质的活性炭材料,将有助于提高超级电容器的能量密度,同时又不影响功率密度和循环寿命.目前商品化超级电容器电极材料的首选仍然是活性炭,不过随着其他新型碳材料如碳纳米管、石墨烯等的不断发展,将来有可能替代活性炭材料.

2.1.2 碳纳米管

碳纳米管是20世纪90年代初发现的一种纳米尺寸管状结构的炭材料^[6],是由单层或多层石墨烯片卷曲而成的无缝一维中空管,具有良好的导电性、大的比表面积、好的化学稳定性、适合电解质离子迁

移的孔隙,以及交互缠绕可形成纳米尺度的网状结构,因而曾被认为是高功率超级电容器理想的电极材料。Niu 等人最早报道了将碳纳米管用作超级电容器电极材料的研究工作。他们将烃类催化热解法获得的多壁碳纳米管制成薄膜电极,在质量分数为 38% 的 H_2SO_4 电解液中以及在 0.001—100Hz 的不同频率下,比电容达到 49—113F/g,其功率密度超过了 8kW/kg ^[7]。但是,自由生长的碳纳米管取向杂乱,形态各异,甚至与非晶态碳夹杂伴生,难以纯化,这就极大地影响了其实际应用。近年来,高度有序碳纳米管阵列的研究再次引起人们的关注,这种在集流体上直接生长的碳纳米管阵列,不仅减小了活性物质与集流体间的接触电阻,而且还简化了电极的制备工序^[8]。

2.1.3 石墨烯

石墨烯(graphene)是由碳原子组成的单层石墨片(见图 2),是英国科学家 Geim 等人于 2004 年发现的^[9]。石墨烯的问世激起了全世界的研究热潮,Geim 等人还因此而获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。石墨烯不仅是已知材料中最薄的一种,而且还非常牢固坚硬;作为单质,它在室温下传输电子的速度比已知导体都快。

碳纳米管和石墨烯分别作为一维和二维纳米材料的代表,二者在结构和性能上具有互补性。从目前来看,石墨烯具有更加优异的特性,例如具有高电导率和热导率($5000\text{W/m}\cdot\text{K}$)、高载流子迁移率($200000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、自由的电子移动空间、高强度和刚度(杨氏模量为 $\sim 1.0\text{TPa}$)、高理论比表面积($2600\text{m}^2/\text{g}$)等^[10]。因此石墨烯在室温弹道场效应管、单电子器件、超灵敏传感器、电极材料(包括透明电极)、有机太阳能电池的受体材料和阳极材料、非线性光学材料、场发射材料、复合功能材料以及药物载体等领域具有广阔的应用前景^[10—12],这也是 Geim 等人获得诺贝尔奖的主要原因。利用石墨烯材料的高比表面积和高电导率等独特优点,可望获得一种价格低廉和性能优越的下一代高性能超级电容器电极材料。

2008 年,Ruoff 研究组率先采用水合肼还原法制备出化学改性的石墨烯,其导电率达到 $2\times 10^2\text{S/m}$ (与本体石墨相当),比表面积也达 $705\text{m}^2/\text{g}$ 。他们还研究了基于石墨烯超级电容器的电化学性能(电容器结构模型如图 3 所示),在水系电解液和有机电解液中的比电容分别为 135F/g 和 99F/g ,同时具有较好的倍率特性^[13]。Rao 等人研究了采用 3 种不同方

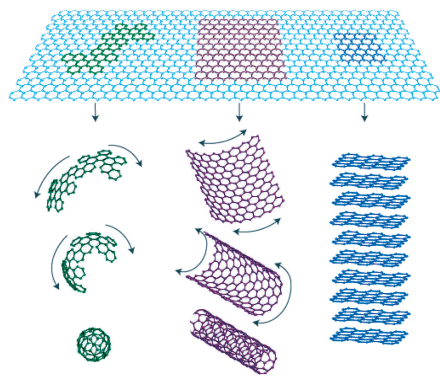


图 2 石墨烯作为基本单元构筑其他石墨化碳材料的示意图^[11]

法制备石墨烯材料的电容特性。发现在 1mol/L 硫酸电解液中,采用氧化石墨热膨胀剥离和纳米金刚石转化法合成的石墨烯比电容较高,达 117F/g ;而采用离子液体作为电解液时,虽然电压窗口可达 3.5V ,但比电容仅为 75F/g ^[14]。

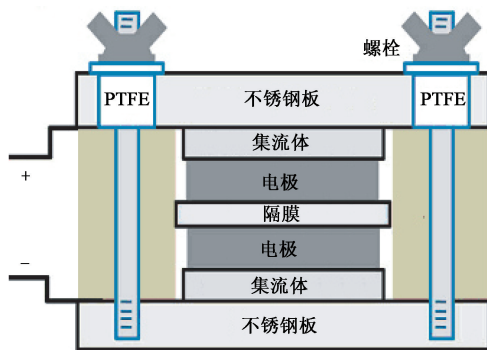


图 3 电容器测试模型^[13]

2009 年,Lv 等人采用氧化石墨真空低温膨胀剥离法制备了石墨烯材料(见图 4),其中单层石墨烯含量占 60%,比表面积为 $382\text{m}^2/\text{g}$ 。相应地,这种石墨烯的电容特性,在 30wt% KOH 电解液中,比电容可高达 279F/g ;在三乙基甲基铵四氟硼酸盐($\text{MeEt}_3\text{NBF}_4$)的乙腈电解液中,比电容仍可达 122F/g ^[15]。这些结果表明,采用这种方法具有过程简单、能耗低、产量高且电化学性能优越等优点。

2009 年,我们首次采用对苯二胺还原法,在有机溶剂中制备出高分散性和高稳定性的石墨烯材料(见图 5)^[16],并通过电泳沉积法在导电玻璃和泡沫镍基底上制备出高导电性的石墨烯薄膜,其面电导率可达 150S/cm 。值得一提的是,在泡沫镍基底上沉积得到的石墨烯薄膜,在 6mol/L KOH 电解液中,当扫描速度为 10mV/s 时,其比电容为 164F/g ;当扫描速度增大到 100mV/s 时,其比电容仍可达 97F/g 。我们的这项研究对石墨烯薄膜电极材料的实用化具有重要意义^[17]。

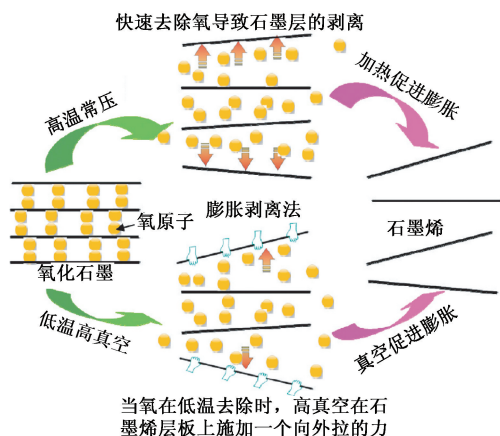


图4 真空低温膨胀剥离法制备石墨烯的示意图^[15]

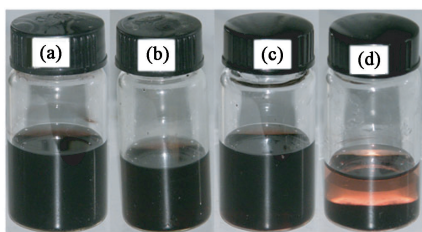


图5 石墨烯在(a)乙醇、(b)乙二醇、(c)N-甲基吡咯烷酮和(d)二甲基酰胺有机溶剂中的分散情况^[16]

此外,我们还采用溴化氢作为还原剂制备了化学修饰石墨烯,如图6所示.用透射电镜照片显示的产物具有典型的石墨烯薄片结构. X 射线光电子能谱(XPS)半定量元素含量分析表明,产物中

C:O比值为 3.9,比氧化石墨前体(C:O 为 2)要高,说明在石墨烯制备过程中有部分含氧基团被去除.因此,大幅降低了氧化含量,有利于提高氧化石墨的导电性;同时保留少量的氧含量又可以提高石墨烯材料的浸润性和法拉第赝电容.在 1mol/L H₂SO₄ 溶液中,其比电容最高可达 348F/g;在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体中,其比电容仍可达 158F/g^[18].这表明,采用表面活性官能基团化学修饰可以有效提高石墨烯的比电容.

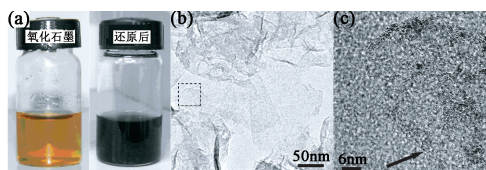


图6 (a)氧化石墨烯被溴化氢还原后在水溶液中的分散情况;(b)和(c)为化学修饰石墨烯的透射电镜照片^[18]

表 1 给出了国内外文献所报道的石墨烯性能的比较,可以看出,石墨烯的制备方法对其比电容的影响非常显著,这主要是由于石墨烯的表面官能基团、导电率和比表面积等与工艺环节紧密相关的原因所导致.此外,目前石墨烯材料的比电容在 200F/g 左右,与一些金属氧化物和导电聚合物相比仍然偏低.这是由于石墨烯容易发生不可逆团聚,使可利用的活性表面大大减少.如何提高石墨烯的比电容呢?

表 1 各种方法制备的石墨烯及其比电容比较

制备方法	比电容/(F/g)	测试条件	电解液	参考文献
水合肼还原氧化石墨烯	135	两电极体系 10mA 充放电测试	5.5mol/L KOH	[13]
氧化石墨热膨胀剥离	117	两电极体系 10mV/s 循环伏安测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[14]
氧化石墨真空低温膨胀剥离	279	两电极体系 10mV/s 循环伏安测试	5.5mol/L KOH	[15]
水合肼还原氧化石墨烯	205	两电极体系 0.1A/g 充放电测试	30% KOH	[19]
电泳沉积化学修饰石墨烯	164	三电极体系 10mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[17]
氧化石墨热膨胀剥离	233	三电极体系 5mV/s 循环伏安测试	2mol/L KOH	[20]
氧化石墨热膨胀剥离	150	三电极体系 0.1A/g 充放电测试	30% KOH	[21]
水合肼还原氧化石墨烯	157	三电极体系 50mV/s 循环伏安测试	0.1mol/L H ₂ SO ₄	[22]
NaBH ₄ 还原氧化石墨烯薄膜电极	135	三电极体系 0.75A/g 充放电测试	2mol/L KCl	[23]
氧化石墨烯电化学还原	164.8	三电极体系 20mV/s 循环伏安测试	0.1mol/L Na ₂ SO ₄	[24]
微波辅助剥离氧化石墨	191	两电极体系 0.15A/g 充放电测试	5mol/L KOH	[25]
水合肼还原氧化石墨烯与乙炔黑复合	175	三电极体系 10mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[26]
液相剥离石墨	120	两电极体系 50mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[27]
溴化氢还原氧化石墨烯	348	三电极体系 0.2A/g 充放电测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[18]

一是对石墨烯表面化学官能集团修饰(包括含氧或者含氮等官能集团),增加法拉第赝电容;二是将石墨烯与金属氧化物或导电聚合物复合,利用石墨烯高的比表面积和导电率、以及金属氧化物或导电聚合物具有大的法拉第赝电容等优点,来提高复合材料的电化学性能,下面我们将详细介绍。

2.2 金属氧化物

金属氧化物主要是通过电极活性物质在电极表面及近表面快速氧化还原反应来储存能量,其工作原理与化学电源相同,但充放电行为与常规电容器类似,故称法拉第赝电容。法拉第赝电容具有相对较高的容量,是双电层电容的10—100倍。加快电极活性物质的电化学反应速率和增大电极活性物质的利用率,是提高基于金属氧化物超级电容器比电容的有效途径。

2.2.1 氧化钨材料

氧化钨材料具有比电容高,导电性好,以及在电解液中非常稳定等优点,是目前性能最好的超级电容器电极材料。早在1995年,美国陆军研究实验室就报道了无定形水合氧化钨比电容高达768F/g,基于电极材料的能量密度为26.7Wh/kg^[28]。目前,美国已将其应用于航空航天、军事科学等重要领域,但是钨资源有限、价格十分昂贵,难以普遍应用。为了进一步提高性能和降低成本,国内外均在积极寻找其他价格较为低廉的金属氧化物电极材料。已有研究表明,二氧化锰^[29—32]、氧化钴^[33]、氧化镍^[34]、氧化铁^[35]和氧化钒^[36]等具有与氧化钨类似的电化学性能,其中二氧化锰为目前研究较多的电极材料之一。

2.2.2 二氧化锰材料

二氧化锰材料具有价格低廉、对环境友好以及电化学工作窗口宽(在水溶液体系中达到1V以上,与氧化钨电极材料相当)等显著优点。更重要的是,二氧化锰基超级电容器可采用中性电解质溶液(如Na₂SO₄,KCl的水溶液等),而不像其他金属氧化物或碳基超级电容器必须采用强酸或强碱电解质,这就使二氧化锰基超级电容器的组装及使用更加安全和方便。此外,将纳米技术应用用于超级电容器电极材料领域,利用纳米二氧化锰电极材料高的比表面积、短的离子扩散和电子输运距离,还可以大大提高其电化学活性。

1999年,Goodenough等人首次研究了无定型二氧化锰电极材料在超级电容器中的应用。他们采用共沉淀法制备出高比表面积的无定型二氧化锰材料(303m²/g),在2mol/L的KCl电解液中,比电容

达203F/g^[29]。Pang等人采用溶胶—凝胶法制备了无定型二氧化锰薄膜,初始比电容高达698F/g,显示出可与氧化钨电极材料相当的比电容特性,但在充放电过程中电化学性能迅速降低^[30],这是由于在充放电循环过程中二氧化锰结构不稳定所致。我们对二氧化锰纳米材料的可控制备及其电容特性也展开了一系列的研究工作^[37—42],例如采用高价金属离子水热矿化法制备出不同晶型和形貌的三维纳米结构的二氧化锰电极材料,其中包括海胆状的 α -MnO₂空心球、 α -MnO₂纳米棒团簇和绒线球状 ϵ -MnO₂实心球(见图7)。研究发现MnO₂晶型和形貌对其电化学的影响显著,其中绒线球状 ϵ -MnO₂电极具有最大的比电容(120F/g),交流阻抗谱也显示 ϵ -MnO₂电极具有最小的法拉第电荷转移阻力^[38]。这种方法过程简单,合成产物粒径均一,形貌可控,为规模化制备纳米二氧化锰电极材料提供了新思路。

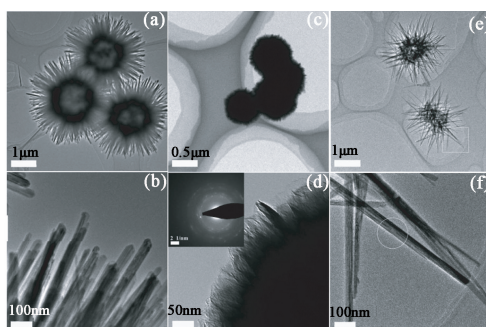


图7 α -MnO₂空心球((a)和(b))、 ϵ -MnO₂实心球((c)和(d))和 α -MnO₂纳米棒团簇((e)和(f))的TEM照片^[38]

2.3 复合材料

将复合材料用于超级电容器是近年来人们研究的热点,通过利用各组分之间的协同效应来提高超级电容器的综合性能。复合材料主要有碳/金属氧化物复合材料,碳/导电聚合物复合材料以及金属氧化物/导电聚合物复合材料等。针对碳材料比电容低的缺点,对其表面用具有大的法拉第赝电容的金属氧化物或者导电聚合物进行修饰,使其比电容大幅度提高(如石墨烯材料)。而金属氧化物的导电性通过复合后,其性能同样得到明显提高(如二氧化锰材料),同时还相应改善了功率特性。

2.3.1 石墨烯复合材料

Wang等人采用水热晶化法在石墨烯上制备出Ni(OH)₂纳米片,如图8所示^[43]。在1mol/L的KOH电解液中,当恒流充放电电流密度为2.8A/g时,基于整个复合材料质量的比电容可达935F/g,而基于Ni(OH)₂质量的比电容则高达1335F/g(电位窗口为-0.05—0.45V,参比电极为Ag/AgCl)。他们还研究

了不同制备条件和石墨烯前体含量氧的差异对复合材料比电容的影响,当扫描速度为 40mV/s 时,采用在石墨烯表面原位生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、石墨烯与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 机械混合以及在氧化石墨烯表面上生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等方法,制备出的复合材料的比电容分别为 877, 339 和 297F/g。上述结果表明,高导电性的石墨烯有助于宏观团聚状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与集流体之间实现快速而有效的电荷输运,同时伴随着能量的快速存储和释放。

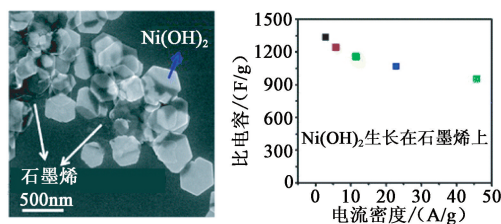


图 8 在石墨烯表面原位生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及比电容特性^[43]

2010 年, Yan 等人采用原位聚合法制备出石墨烯与聚苯胺 (PANI) 复合材料 (见图 9), 在 6mol/L 的 KOH 电解液中, 当扫描速度为 1mV/s 时, 复合材料的比电容高达 1046F/g (电位窗口为 -0.7—0.3V, 参比电极为 Hg/HgO), 而纯聚苯胺和石墨烯的相应值仅分别为 115F/g 和 183F/g。复合材料体现出如此高的比电容特性是由于聚苯胺和石墨烯协同效应

所致, 石墨烯不仅可以充当导电通道的角色, 同时还可利用其大的比表面积来负载纳米尺度的聚苯胺, 从而提高了聚苯胺的利用率和稳定性^[44]。

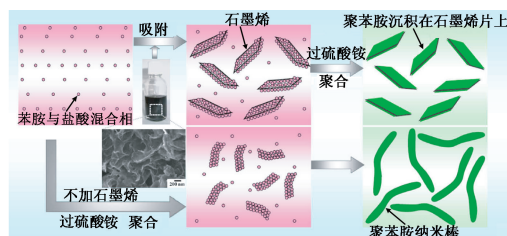


图 9 聚苯胺与石墨烯复合材料制备的示意图^[44]

最近, 我们研究组同样采用原位聚合的方法制备出石墨烯与聚吡咯的复合材料, 在 1mol/L 的 H_2SO_4 电解液中, 当恒流充放电电流密度为 0.2A/g 时, 复合材料的比电容高达 420F/g; 充放电电流密度增大到 5A/g 时, 比电容为 204F/g, 保持率仍达 49%。而纯聚吡咯在电流密度为 0.2A/g 时, 比电容为 338F/g; 电流密度为 5A/g 时, 比电容仅为 43F/g, 保持率为 13%。这些结果说明, 聚吡咯与石墨烯复合之后, 比电容和倍率特性都得到显著提高, 这是由于石墨烯具有导电率高和比表面积大的缘故, 从而提高了聚吡咯的倍率特性和利用率^[45]。

目前石墨烯与金属氧化物 (或氢氧化物)、导电聚合物复合材料在超级电容器中的研究进展如表 2 所

表 2 各种石墨烯复合材料的比电容性能比较

复合材料	比电容/(F/g)	测试条件	电解液	参考文献
石墨烯-SnO ₂	43.4	三电极体系, 10mV/s 循环伏安测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[46]
石墨烯-ZnO	~12	三电极体系, 10mV/s 循环伏安测试	1mol/L KCl	[47]
石墨烯-ZnO	61.7	三电极体系, 50mV/s 循环伏安测试	1mol/L KCl	[48]
石墨烯-SnO ₂	42.7	三电极体系, 50mV/s 循环伏安测试		
石墨烯-Mn ₃ O ₄	256	三电极体系, 5mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[49]
石墨烯-MnO ₂	310	三电极体系, 2mV/s 循环伏安测试	1mol/L Na ₂ SO ₄	[50]
石墨烯-Co ₃ O ₄	243.2	三电极体系, 10mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[51]
石墨烯-Co(OH) ₂	972.5	三电极体系, 0.5A/g 充放电测试	6mol/L KOH	[52]
石墨烯-Ni(OH) ₂	935	三电极体系, 2.8A/g 充放电测试	1mol/L KOH	[43]
石墨烯-RuO ₂	570	三电极体系, 1mV/s 循环伏安测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[53]
石墨烯-PANI	480	三电极体系, 0.1A/g 充放电测试	2mol/L H ₂ SO ₄	[54]
石墨烯-PANI	1046	三电极体系, 1mV/s 循环伏安测试	6mol/L KOH	[44]
石墨烯-PANI 薄膜	210	两电极体系, 0.3A/g 充放电测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[55]
氧化石墨烯-PANI	746	三电极体系, 0.2A/g 充放电测试	1mol/L H ₂ SO ₄	[56]

示.随着研究的不断深入,新型石墨烯复合材料在高性能超级电容器电极材料中将会得到更加广泛的应用.

2.3.2 二氧化锰复合材料

由于二氧化锰属于半导体材料,与贵金属氧化物相比,导电性较差,严重影响了二氧化锰材料的电化学性能.因此,研究人员多采用掺杂或者复合的手段来提高二氧化锰材料的导电性.碳纳米管、介孔碳以及最近出现的石墨烯等碳材料与二氧化锰复合的研究工作已有相关的文献报道^[57-59].此外,导电聚合物与二氧化锰的复合也引起了人们的极大关注^[60-64].这种有机-无机复合材料,能充分发挥两类材料的各自优势,极大地改善了电极的综合性能.

2007年,Rios等人采用电化学沉积法首先在钛片上沉积一层3-甲基聚噻吩(PMeT)导电聚合物,然后再沉积一层 MnO_2 ,制备成PMeT/ MnO_2 复合电极.循环伏安测试表明,在1mol/L的 Na_2SO_4 溶液中,当扫描速度为20mV/s时,其复合材料的比电容为218F/g(基于 MnO_2 质量的比电容达381F/g),比纯的 MnO_2 电极的比电容(122F/g)要高很多.研究发现,比电容的增加是由于预先沉积的PMeT物质改变了电极的表面形貌,当再沉积 MnO_2 后,会形成一层多孔和粗糙的表面,增大了电极的比表面积,从而使比电容提高^[61].

Liu等人采用一步电化学共沉积法在多孔氧化铝膜中制备了 MnO_2 与聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)同轴纳米线.在1mol/L的 Na_2SO_4 溶液中,当电流密度由5mA/cm²增大到25mA/cm²时, MnO_2 /PEDOT同轴纳米线比电容由210F/g变为185F/g,保持率为85%,说明这种复合材料具有非常好的倍率特性;而采用相同方法合成的 MnO_2 纳米线的比电容由215F/g迅速衰减至80F/g.究其原因,这种特殊核壳结构的纳米线可以缩短离子的扩散距离,同时在 MnO_2 纳米线表面覆盖一层高导电率的PEDOT,有利于电子的传输^[63].

最近,我们采用剥离重组法制备出聚吡咯插层层状二氧化锰纳米复合材料.研究发现,该复合材料的室温导电率为 $1.3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$,比二氧化锰前体提高了4—5个数量级($6.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$).在相同测试条件下,其比电容(241F/g)要明显高于层状二氧化锰前体的比电容(177F/g)和纯聚吡咯的比电容(146F/g).当充放电电流密度为0.2A/g时,复合材料的比电容为290F/g;而在2A/g的充放电电流密度下,复合材料充放电循环3000次,比电容仅衰减了3.5%,说明这种复合材料具有十分优越的循环

稳定性.采用上述插层复合的方式(见图10),可以实现导电聚合物(聚苯胺或聚吡咯)与二氧化锰分子级别的复合,同时提高了二氧化锰材料的导电性和导电聚合物的循环稳定性;此外,通过导电聚合物将二氧化锰层板撑开,还提高了复合材料的空隙率,这有利于离子在电极材料中的扩散^[62,64].

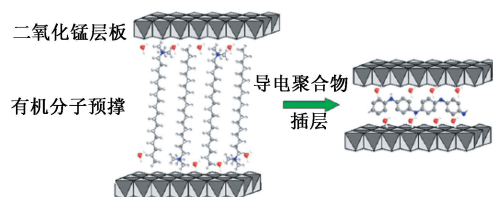


图10 导电聚合物插层二氧化锰结构示意图

3 展望

超级电容器作为一种新兴的储能元件,具有极其广阔的市场前景,而高性能电极材料的研究是当前超级电容器研究的重点.超级电容器要想满足电动汽车和可再生能源发电等对高能量/高功率密度的需求,必须使电极材料具有比电容高、比表面积大、导电率高、循环寿命长和成本低等特点.活性炭的孔径控制较难,比表面积利用率低;碳纳米管的价格比较昂贵,难以纯化,从而极大地影响了碳纳米管在超级电容器中的实际应用.石墨烯是一种新型的碳材料,它具有优良的导电性和开放的表面结构,具有优异的储能特性.如能实现其规模化的制备,并降低成本,性能可控,则石墨烯电极材料将具有诱人的应用前景,并可望在不久的将来走向产业化.对于廉价金属氧化物——二氧化锰,如能有效地解决其导电率和循环稳定性差的问题,进一步提高电极材料的利用率,也将有助于实现二氧化锰超级电容器大规模的应用.

另一方面,采用复合材料作为电极材料,扬各材料之长而避其短,也即采用所谓“协同效应”,有利于提高材料的综合电化学性能.当前,国内外制备高能量密度、高功率密度和低成本的新型复合材料(如石墨烯、二氧化锰复合材料等)的研究热点是复合体系的筛选以及新型的纳米复合技术.但从总体上来说,复合材料的合成方法、作用机制以及电化学性能的研究还处于发展阶段,要完全满足实用化的要求,还有待于进一步的深入研究和完善材料的性能.

参考文献

- [1] Burke A. J. Power Sources, 2000, 91: 37

- [2] Frackowiak E, Beguin F. *Carbon*, 2001, 39: 937
- [3] Winter M, Brodd R J. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4245
- [4] Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, 2008, 7: 845
- [5] Zhang L L, Zhao X S. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38: 2520
- [6] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
- [7] Niu C, Sichel E K, Hoch R *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70: 1480
- [8] Zhang H, Cao G, Yang Y. *Energ. Environ. Sci.*, 2009, 2: 932
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306: 666
- [10] Park S, Ruoff R S. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4: 217
- [11] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 183
- [12] Geim A K. *Science*, 2009, 324: 1530
- [13] Stoller M D, Park S, Zhu Y *et al.* *Nano Lett.*, 2008, 8: 3498
- [14] Vivechand S R C, Rout C S, Subrahmanyam K S *et al.* *J. Chem. Sci.*, 2008, 120: 9
- [15] Lv W, Tang D M, He Y B *et al.* *ACS Nano*, 2009, 3: 3730
- [16] Chen Y, Zhang X, Yu P *et al.* *Chem. Commun.*, 2009, 4527
- [17] Chen Y, Zhang X, Yu P *et al.* *J. Power Sources*, 2010, 195: 3031
- [18] Chen Y, Zhang X, Zhang D *et al.* *Carbon*, 2011, 49: 573
- [19] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 13103
- [20] Du Q, Zheng M, Zhang L *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 3897
- [21] Du X, Guo P, Song H *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 4812
- [22] Han T H, Lee W J, Lee D H *et al.* *Adv. Mater.*, 2010, 22: 2060
- [23] Yu A P, Roes I, Davies A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 253105
- [24] Shao Y Y, Wang J, Engelhard M *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 743
- [25] Zhu Y, Murali S, Stoller M D *et al.* *Carbon*, 2010, 48: 2118
- [26] Yan J, Wei T, Shao B *et al.* *Carbon*, 2010, 48: 1731
- [27] An X, Simmons T, Shah R *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10: 4295
- [28] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 2699
- [29] Lee H Y, Goodenough J B. *J. Solid State Chem.*, 1999, 144: 220
- [30] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 444
- [31] Hu C C, Tsou T W. *Electrochem. Commun.*, 2002, 4: 105
- [32] Zhang X, Yang W S, Evans D G. *J. Power Sources*, 2008, 184: 695
- [33] Xiong S L, Yuan C Z, Zhang M F *et al.* *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 5320
- [34] Lang J W, Kong L B, Wu W J *et al.* *Chem. Commun.*, 2008, 4213
- [35] Du X, Wang C Y, Chen M M *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 2643
- [36] Fang W C, Fang W L. *Chem. Commun.*, 2008, 5236
- [37] Yu P, Zhang X, Chen Y *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 118: 303
- [38] Yu P, Zhang X, Wang D L *et al.* *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9: 528
- [39] Zhang X, Yu P, Wang D *et al.* *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 10: 898
- [40] Zhang X, Yu P, Chen Y *et al.* *Mater. Lett.*, 2010, 64: 583
- [41] Yu P, Zhang X, Chen Y *et al.* *Mater. Lett.*, 2010, 64: 1480
- [42] Yu P, Zhang X, Chen Y *et al.* *Mater. Lett.*, 2010, 64: 61
- [43] Wang H L, Casalongue H S, Liang Y Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 7472
- [44] Yan J, Wei T, Shao B *et al.* *Carbon*, 2010, 48: 487
- [45] Zhang D, Zhang X, Chen Y *et al.* *J. Power Sources*, 2011, 196: 5990
- [46] Li F, Song J, Yang H *et al.* *Nanotechnology*, 2009, 20: 455602
- [47] Zhang Y, Li H, Pan L *et al.* *J. Electroanal. Chem.*, 2009, 634: 68
- [48] Lu T, Zhang Y, Li H *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 4170
- [49] Wang B, Park J, Wang C *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 6812
- [50] Yan J, Fan Z, Wei T *et al.* *Carbon*, 2010, 48: 3825
- [51] Yan J, Wei T, Qiao W *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 6973
- [52] Chen S, Zhu J W, Wang X. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 11829
- [53] Wu Z S, Wang D W, Ren W *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20: 3595
- [54] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S *et al.* *Chem. Mater.*, 2010, 22: 1392
- [55] Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y *et al.* *ACS Nano*, 2010, 4: 1963
- [56] Wang H L, Hao Q L, Yang X J *et al.* *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2010, 2: 821
- [57] Raymundo-Pinero E, Khomenko V, Frackowiak E *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: A229
- [58] Dong X P, Shen W H, Gu J L *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 6015
- [59] Zhang H, Cao G P, Wang Z Y *et al.* *Nano Lett.*, 2008, 8: 2664
- [60] Prasad K R, Miura N. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, 7: A425
- [61] Rios E C, Rosario A V, Mello R M Q *et al.* *J. Power Sources*, 2007, 163: 1137
- [62] Zhang X, Ji L Y, Zhang S C *et al.* *J. Power Sources*, 2007, 173: 1017
- [63] Liu R, Lee S B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 2942
- [64] Zhang X, Yang W S, Ma Y W. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2009, 12: A95