

掺杂离子对聚吡咯膜的电化学容量性能的影响

王 杰 徐友龙* 陈 曦 杜显锋 李喜飞

(西安交通大学电信学院, 西安 710049)

摘要: 用电化学方法制备了分别以对甲基苯磺酸根(TOS⁻), 高氯酸根(ClO₄⁻)和氯离子(Cl⁻)掺杂的聚吡咯(PPy)膜. 用循环伏安(CV)、恒电流充放电和电化学阻抗谱(EIS)等测试了它们的电化学容量性能. 用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分别研究了这三种PPy膜的形貌和结构. 研究发现, 由于具有疏松多孔的形貌和更有序的分子链结构, PPy-TOS和PPy-Cl膜具有较好的充放电能力, 在深度充放电时仍具有很小的电化学电阻, 其离子扩散接近理想电容器的离子扩散机理. PPy-Cl(聚合电量 2 mAh·cm⁻²)的比容量在扫描速率为 5 mV·s⁻¹时高达 270 F·g⁻¹, 扫描速率 200 mV·s⁻¹时仍高达 175 F·g⁻¹, 特别是, 其比能量高达 35.3 mWh·g⁻¹. PPy-TOS 由于有质量较大的掺杂离子(TOS⁻)因而比容量略低(146 F·g⁻¹, 扫描速率 5 mV·s⁻¹), 但具有超快速充放电能力, 在扫描速率为 200 mV·s⁻¹时, 比容量为 123.6 F·g⁻¹, 其比功率高达 10 W·g⁻¹. 并且, 两种电极材料均具有稳定的电化学循环性能.

关键词: 聚吡咯; 容量; 电化学聚合; 掺杂离子; 超级电容器

中图分类号: O646

Effect of Doping Ions on Electrochemical Capacitance Properties of Polypyrrole Films

WANG Jie XU You-Long* CHEN Xi DU Xian-Feng LI Xi-Fei

(School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

Abstract: Conducting polypyrrole films (PPy) doped with *p*-toluenesulfonate (TOS⁻), ClO₄⁻, and Cl⁻ were electrochemically prepared, respectively. The electrochemical capacitance properties of the PPy films were investigated with cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The morphology observation and structure analysis of PPy films were performed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that PPy-Cl and PPy-TOS were characterized with a highly porous and ordered structure, which led to their fast ion switch processes. Moreover, they exhibited a rectangle-like shape of voltammetry characteristics even at a scanning rate of 50 mV·s⁻¹, a linear variation of the voltage with respect to time in charge/discharge process and almost ideal capacitance behavior in low frequency even on deeply charged/discharged states in 1 mol·L⁻¹ KCl solution. Furthermore, specific capacitance of PPy-Cl (polymerization charge of 2 mAh·cm⁻²) would reach 270 F·g⁻¹ (scanning rate of 5 mV·s⁻¹) or 175 F·g⁻¹ (scanning rate of 200 mV·s⁻¹) and its specific energy could reach 35.3 mWh·g⁻¹. Moreover, with heavier doping ion (TOS⁻), PPy-TOS (polymerization charge of 2 mAh·cm⁻²) had a slightly smaller specific capacitance (146 F·g⁻¹, scanning rate of 5 mV·s⁻¹) but very rapidly charge/discharge ability (specific capacitance of 123.6 F·g⁻¹ at scanning rate of 200 mV·s⁻¹) and its specific power could reach 10 W·g⁻¹. In addition, both PPy-TOS and PPy-Cl had a good cycleability. All of the above implied that the PPy-Cl and PPy-TOS were two kinds of promising electrode material for supercapacitors.

Key Words: Polypyrrole; Capacitance; Electrochemical polymerization; Doping ion; Supercapacitor

随着石化资源的逐步枯竭和它对环境和生态影响的日益严重, 节约和高效洁净使用能源越来越

受到重视. 电化学电容器(超级电容器)作为高效储能器件之一受到人们广泛关注^[1]. 由于存在不同的氧

Received: October 18, 2006; Revised: November 21, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: ylxu@mail.xjtu.edu.cn; Tel: +8629-82665161.

国家自然科学基金(50473033)和高等学校博士学科点专项基金(20040698016)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化状态, 导电聚合物(如聚苯胺, 聚噻吩, 聚吡咯以及它们的衍生物)在电化学储能特别是电化学电容器^[2-4]方面具有广泛的应用前景. 其中, 导电聚吡咯由于具有优异的电性能和电化学性能, 特别还具有合成容易和环境友好^[5]等优势, 被认为是最具有实用价值的导电聚合物材料之一.

因为聚吡咯的充放电过程实际是掺杂对离子(阴离子)的掺杂与脱掺杂过程, 因此制备时掺杂阴离子和测试溶液阴离子对聚吡咯的电化学性能有决定性的影响^[6]. Song 等^[7]研究表明用高氯酸根(ClO_4^-)掺杂的聚吡咯比用硝酸根(NO_3^-)掺杂的聚吡咯具有更高的比容量. Ingram 等^[8]研究发现用萘多磺酸根阶梯掺杂的聚吡咯具有非常快速的充放电能力, 但比容量较低. 合成温度是另一个重要的影响因素, Hu 等^[9]在 0 °C 下制备的 PPy-Cl 的电化学容量性能接近理想电容器性能, 其比容量高达 $260 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但其聚合电量不超过 $1 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比容量将随着厚度的进一步增加而降低.

提高聚合物电化学容量性能的一个常用方法是制备碳纳米管和聚合物的复合物, 利用碳纳米管的高导电性提高聚合物的导电性和“中空”结构增强离子扩散来提高聚合物的比容量及其稳定性和快速充放电能力^[10-13]. 本文在正交实验得出的优化的合成条件下电化学制备了对甲基苯磺酸根(TOS^-), 氯离子(Cl^-)和高氯酸根(ClO_4^-)掺杂的本征聚吡咯膜(PPy), 并考察了它们的电化学比容量和快速充放电特性. 用电化学阻抗谱(EIS)对 PPy 膜在不同充放电状态下的离子传输机理进行了探讨. 然后用场发射扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分别研究了聚吡咯膜的微观形貌和分子链结构, 对三种 PPy 膜的电化学性能做出初步的解释.

1 实验部分

1.1 聚吡咯膜的制备与表征

吡咯单体(Py, Aldrich)减压蒸馏后使用, 浓度为 $0.1\text{--}0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 电解液中支撑盐(分别为对甲基苯磺酸钠, TOSNa ; 高氯酸锂, LiClO_4 ; 氯化钾, KCl)浓度为 $0.1\text{--}0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别用对甲基苯磺酸(TOSH), 高氯酸(HClO_4)和盐酸(HCl)调节溶液的 pH 值为 1-9; 溶剂为去离子水; 聚合时电解液温度为 0-25 °C; 聚合电流密度为 $0.5\text{--}10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 聚合电量为 2 mAh ; 工作电极($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)为钼皮剪切而成, 用金相砂纸打磨后, 在超声波中用丙酮清洗, 充分除

去油脂后烘干备用; 聚合完成后用去离子水多次洗涤 PPy 膜, 然后烘干备用.

聚吡咯的形貌和厚度用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(日本电子株式会社, JEOL)观测; XRD 图谱用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(日本岛津制作所, SHIMADZU LIMITED)得到; 聚吡咯的组成由 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(英国 KRATOS ANALYTICAL Ltd)测试; 聚吡咯膜的质量用 AG 135 型电子天平(瑞士 Mettler-Toledo)公司, 精度 0.01 mg 称量.

1.2 聚吡咯膜的电化学性能测试

所有电化学测试均在联机的带阻抗测试功能的 VMP2 型电化学工作站(美国普林斯顿应用研究)上进行的. 三电极测试时, 聚吡咯膜作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂电极作为对电极. 两电极测试系统由相同条件下制备聚吡咯膜组成对称的电解池. 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 水溶液. 循环伏安法测试的扫描速率为 $5\text{--}200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 恒电流测试的电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电化学阻抗测试在某一恒定电位上加一个振幅为 10 mV 的交流电位, 频率范围为 $100 \text{ kHz}\text{--}10 \text{ mHz}$.

2 结果与讨论

2.1 PPy-TOS、PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的 CV 分析

用正交实验方法考察了聚合电流密度、聚合溶液 pH、单体浓度、掺杂剂浓度、聚合温度、测试溶液的 pH 和测试溶液中电解质种类与浓度等因素对 PPy 电化学容量的影响. 得出优化的合成条件为, 温度 0 °C, 电流密度 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, pH=3, 吡咯浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 掺杂离子浓度 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 优化的测试条件为, 电解质 KCl, pH=6. 其中最重要的影响因素是掺杂阴离子的种类. 因此在上述优化条件下, 本文着重考察掺杂离子 TOS^- , Cl^- 和 ClO_4^- 对 PPy 的电化学性能的影响. 鉴于较薄的聚吡咯膜在超级电容器应用中没有实用价值, 以下讨论的聚吡咯膜的聚合电量均为 $2 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 厚度约 $60\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$ (与孔隙率有关).

图 1 为 TOS^- , Cl^- 和 ClO_4^- 掺杂的 PPy 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中的 CV 图, 电位测试范围为 $-0.4\text{--}0.5 \text{ V}(vs \text{ SCE})$. 图 1(a)中的扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 从图中可以看出, 三种离子掺杂的 PPy 的 CV 曲线都接近矩形, 表现出快速的离子交换行为^[14]. PPy-Cl 的 CV 曲线具有最大的面积, 也就是 PPy-Cl 具有最大

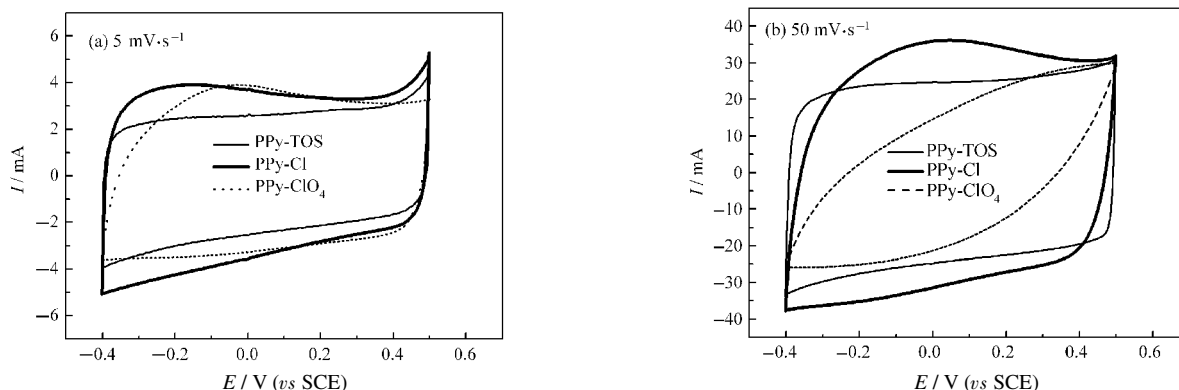


图 1 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 在不同扫描速率时的循环伏安图

Fig.1 CV curves of PPy-TOS, PPy-Cl, and PPy-ClO₄ at different scanning rates in 1 mol·L⁻¹ KCl solution, polymerization charge: 2 mAh·cm⁻²

的容量.扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时的 CV 曲线如图 1(b) 所示,可以看出,PPy-ClO₄ 的 CV 曲线不再呈矩形,包含的面积远小于 PPy-TOS 和 PPy-Cl;而 PPy-Cl 和 PPy-TOS 的 CV 曲线,特别是 PPy-TOS 的 CV 曲线仍接近矩形.说明在这三种材料中,PPy-TOS 具有最快的充放电速率,其次是 PPy-Cl;充放电速率最慢的是 PPy-ClO₄.

2.2 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的电化学容量分析

为了进一步考察其快速离子交换能力,测试了 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 在不同扫描速率(v)下的电化学容量,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,当扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 时,它们的比容量(C)分别为 141.6、270.0 和 219.6 F·g⁻¹.随着扫描速率(放电速率)增加,比容量发生了衰减,当扫描速率为 200 mV·s⁻¹ 时,比容量分别为 123.6、176.0 和 51.2 F·g⁻¹.用公式(1)计算了衰减率(η),其中 C_5 和 C_{200} 分别代表扫描速率 5 mV·s⁻¹ 和 200 mV·s⁻¹ 时的比容量.

$$\eta = (C_5 - C_{200}) / C_5 \times 100\% \quad (1)$$

用公式(1)计算得到的 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的衰减率分别为 12.7%、34.8%和 76.7%.因此,比容量衰减最快的是 PPy-ClO₄,其次是 PPy-Cl;衰减最慢的是 PPy-TOS.再次证明 PPy-TOS 具有最快的充放电速率.然而,PPy-Cl 不仅在扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 时,具有最高的比容量 270.0 F·g⁻¹,而且在扫描速率为 200 mV·s⁻¹ 时,仍具有最高的比容量 176.0 F·g⁻¹.因此,PPy-Cl 是一种更理想的超级电容器电极材料.需要指出的是,从图 1(b)可以看出,当扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时,PPy-TOS 和 PPy-Cl 的循环伏安曲线具有相近的面积,也就是说它们具有相近的容量.然

而从图 2 中可以看出,此时它们的比容量分别为 134.8 F·g⁻¹ 和 236.0 F·g⁻¹,相差较大.这是因为掺杂离子 TOS⁻ 的质量远大于 Cl⁻,而用 XPS 分析发现,两种 PPy 又具有相近的掺杂比.因此,用同样电量合成的这两种 PPy,尽管有相近的容量,但 PPy-Cl 由于质量较低而具有更高的比容量.这也是用萘多磺酸根阴离子掺杂 PPy 的比容量较低的原因^[8].

用恒电流充放电的方法研究了这三种 PPy 膜的充放电过程和电化学容量.它们在电流密度为 1 mA·cm⁻² 时的电位-时间曲线如图 3 所示.可以看出,除了 PPy-ClO₄ 在充电开始时有较大的极化电压外,其余两种 PPy 在充放电时都没有明显的极化电压(IR 降).而且,在充放电的整个电位范围内,电位和时间都保持较好的线性关系.另外,从图 3 可以计算出 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的放电比容量分别为 162、262 和 195 F·g⁻¹,该值和用循环伏安法在

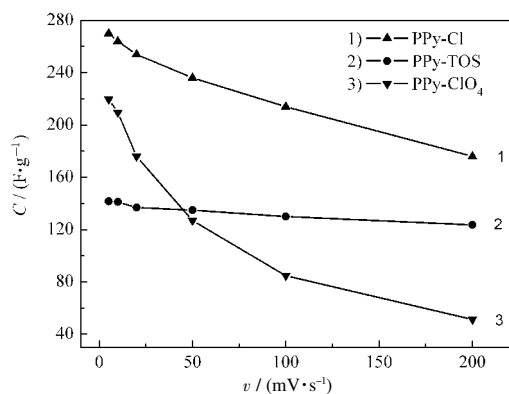


图 2 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 在不同扫描速率时的比容量

Fig.2 Specific capacitances of PPy-TOS, PPy-Cl, and PPy-ClO₄ at scan rates of 5–200 mV·s⁻¹ in 1 mol·L⁻¹ KCl solution, polymerization charge: 2 mAh·cm⁻²

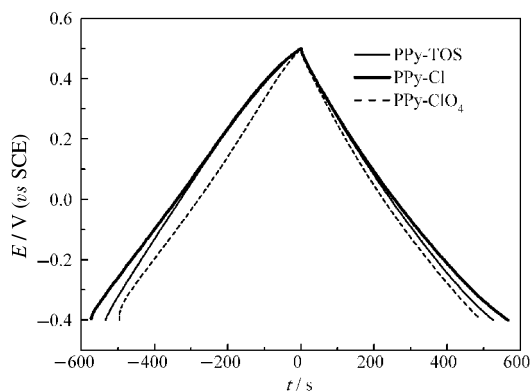


图3 PPY-TOS, PPY-Cl 和 PPY-ClO₄ 的恒电流充放电曲线

Fig.3 Charge/discharge curves of PPY-TOS, PPY-Cl, and PPY-ClO₄

$I=1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, polymerization charge: $2 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$

扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时得到的值相近。

2.3 PPY-TOS, PPY-Cl 和 PPY-ClO₄ 的 EIS 分析

进一步用电化学阻抗谱来研究 PPY 电极材料的电化学电阻和离子扩散机理。上面三种 PPY 膜在开路电位(OCP), 500 mV 和 -400 mV (vs SCE) 时的 EIS 分别如图 4(a-c) 所示。阻抗谱主要由两部分组成, 高频区的半圆表示界面电荷转移的电荷转移电阻, 低频的斜线表示与电化学电容有关的充电机理^[15], 如果低频曲线与阻抗的实轴成 45° 角, 则表示离子扩散模型为 Warburg 扩散, 成 90° 角则表示理想的电容型离子扩散, 但由于“弥散效应”, 实际电容器的低频曲线的斜率会略低于 90° ^[16]。从图 4(a) 可以看出, 在 OCP 时, 三种 PPY 电极在低频时都接近理想电容器的阻抗特征。另一方面, PPY-TOS 和 PPY-Cl 的电荷转移电阻较低, 分别为 $0.1 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 而 PPY-ClO₄ 的电荷转移电阻略高, 但仍只有 $2.5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这是由于在开路电位下加一较小的扰动电位(本文采用 10 mV), PPY 的充放电状态仍在

聚合完成时的平衡态附近, 因此具有较高的电导率和较高的电化学活性而具有较低的电荷转移电阻。

当聚吡咯在深度放电时, 将发生大量脱掺杂, 不仅会使聚吡咯的导电性降低, 而且会导致 PPY 体积收缩^[17], 甚至导致 PPY 疏水^[18]而增加离子进出难度, 因此其电荷转移电阻将大幅度增加, 甚至其离子扩散机理可能改变。三种 PPY 在 -400 mV 时的 EIS 谱如图 4(b) 所示。从图中可以看出, PPY-ClO₄ 的电荷转移电阻增加到约 $15 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 离子扩散模型由理想电容扩散模型转变为 Warburg 扩散, 也就是说, 聚吡咯膜对阴离子扩散有明显的阻挡作用。这和图 3 中只有 PPY-ClO₄ 在充电时有较大的 IR 降相吻合。因此, 聚吡咯的充放电容量将小于在开路时的容量, 这也是其 CV 曲线偏离矩形的原因, 如图 1(a) 所示; 在快速充放电时, 该情况会更加明显, 如图 1(b) 所示。不同的是, PPY-TOS 和 PPY-Cl 在 -400 mV 时低频扩散机理仍接近理想电容器的扩散机理, 并且电荷转移电阻增加不明显, 分别为 $0.5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.9 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

聚吡咯深度充电的 EIS 谱如图 4(c) 所示。从图中可以看出, 三种 PPY 在低频时的扩散机理都接近理想电容器的扩散机理, 这是因为在充电状态(掺杂态)下, 聚吡咯的体积将膨胀, 结构更开放^[17], 并且电解液更加浸润^[18], 因此有利于阴离子的扩散。但是我们也可以看出, PPY-ClO₄ 的电荷转移电阻为 $5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 其值低于在 -400 mV 时的值 ($15 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), 但高于在开路状态时的值 ($2.5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)。这是由于在开路状态时, 聚吡咯掺杂和脱掺杂都很容易; 而在深度掺杂时, PPY 难以进一步掺杂, 因此后者的电荷转移电阻较高。而 PPY-TOS 和 PPY-Cl 的电荷转移电阻仍很低, 约为 $0.9 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.7 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

从图 4 我们也可以看出, 在 $-400 - 500 \text{ mV}$ (vs SCE) 之间, PPY-TOS 和 PPY-Cl 的电化学电阻都很低;

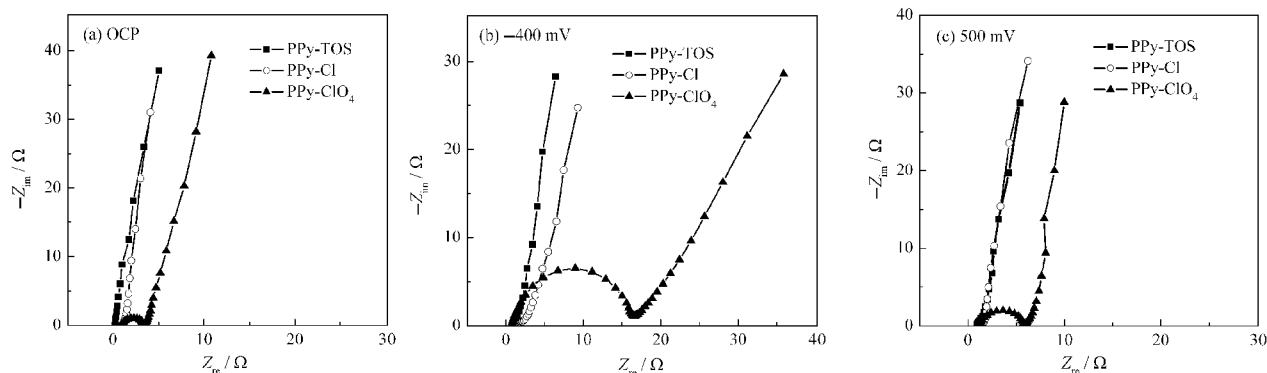


图4 PPY-TOS, PPY-Cl 和 PPY-ClO₄ 在不同电位时的 EIS 图

Fig.4 EIS spectra of PPY-TOS, PPY-Cl, and PPY-ClO₄ at different potentials

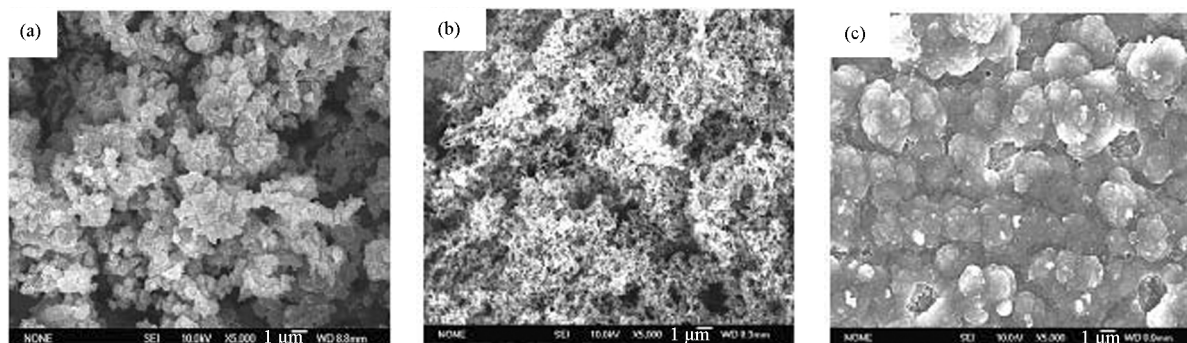


图 5 PPy-TOS (a), PPy-Cl (b)和 PPy-ClO₄ (c) 的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of PPy-TOS (a), PPy-Cl (b), and PPy-ClO₄ (c)

并且离子扩散机理都接近理想电容器的离子扩散机理. 因此, PPy-TOS 和 PPy-Cl 在不同电位下均能保持大致相同的容量, 这也是它们的循环伏安曲线接近矩形的原因.

2.4 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的 SEM 和 XRD 表征

三种电极材料的扫描电镜(SEM)照片分别如图 5(a-c)所示. 从图 5 可以看出, PPy-Cl 具有最高的孔隙率, PPy-TOS 次之, 而该条件下合成的 PPy-ClO₄ 具有传统的椰菜花形貌, 最致密. 因此, PPy-TOS 膜和 PPy-Cl 膜均有利于电解液的扩散, 这也是在图 2 中这两种材料容量随着扫描速率的增加衰减相对较慢和在 PPy 体积收缩时(深度脱掺杂)仍具有理想电容器的离子扩散模型的原因之一.

以上三种材料的 XRD 谱见图 6. 可以看出, PPy-ClO₄ 在 2θ 为 15° – 30° 出现了宽的衍射峰, 表明其主要为无定型结构, 但仍具有少量的短程有序的结晶结构. PPy-Cl 在 21° 和 23° 附近出现了代表 PPy 链和掺杂离子引起的衍射峰^[9], 表明 PPy-Cl 中 PPy 和 Cl⁻ 排列的有序度增加. PPy-TOS 在 26° 附近代表 PPy 链

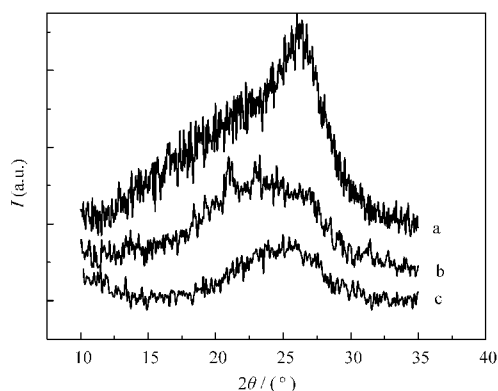


图 6 PPy-TOS (a), PPy-Cl (b)和 PPy-ClO₄ (c)的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of PPy-TOS (a), PPy-Cl (b), and PPy-ClO₄ (c)

间有序的衍射峰更加明显, 表明在 PPy-TOS 中, PPy 链间更加有序^[20]. 因此阴离子在 PPy-TOS 和 PPy-Cl 中更容易迁移, 这就是它们具有更快的离子传输和更高电化学活性的另一个原因.

2.5 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的比功率和比能量

三种电极材料在两电极体系测试时仍具有相似的容量性能. 图 7 为在两电极测试系统中 PPy-Cl 和 PPy-TOS 的 Ragone 图. 比能量(W)根据比容量(C)和电位窗(U)计算所得($W=0.5CU^2$), 比功率(P)为比能量除以放电时间(t)所得^[21]. 从图中可以看出, PPy-Cl 具有更高的比能量, 高达 $35.3 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时具有较高的比功率($2.54 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$), 这是由于 PPy-Cl 具有更高的比容量和较快的离子迁移速率. 而 PPy-TOS 具有更优异的功率特性, 比功率高达 $10 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于溶液中的 Cl⁻ 离子在 PPy-TOS 膜中能够更加快速嵌入与脱嵌.

2.6 PPy-TOS, PPy-Cl 和 PPy-ClO₄ 的循环稳定性

采用两电极体系用恒电流充放电法研究了 PPy-Cl 和 PPy-TOS 电极的电化学容量的稳定性.

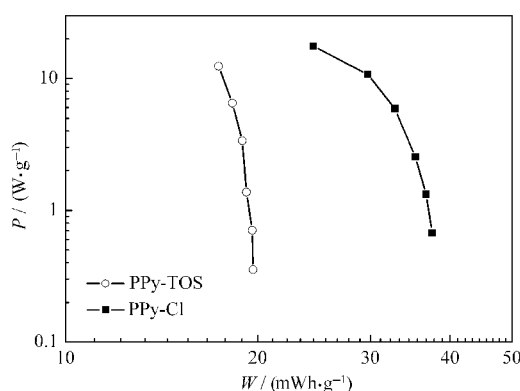


图 7 PPy-Cl 和 PPy-TOS 的 Ragone 图

Fig.7 Ragone plots of PPy-Cl and PPy-TOS

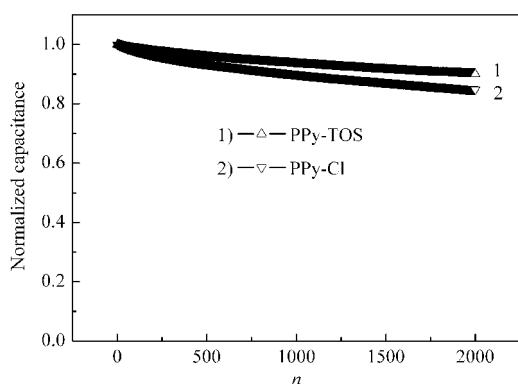


图8 PPy-Cl 和 PPy-TOS 的循环性能图

Fig.8 Variation of capacitance of PPy-Cl and PPy-TOS as a function of cycle number (n)
charge/discharge current density: $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

图8为 PPy-TOS 和 PPy-Cl 连续 2000 个循环充放电的归一化容量图. 放电电流负载均为 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 从图 8 可以看出, PPy-Cl 在 2000 个循环的快速充放电下容量仅仅衰减了 15%, 电荷充放电效率(放电电量/充电电量 $\times 100\%$)一直保持在 96.7%左右, 表现出稳定的电化学容量性能. 而 PPy-TOS 表现出更稳定的循环性能, 2000 个循环容量仅仅衰减了 10%, 充放电效率一直保持在 97.4%左右. 另外需要说明的是, 导电聚合物作为超级电容器电极材料的循环性能的稳定性的稳定性不仅与电极材料和充放电速率有关, 而且与电解液组成(溶剂、电解质阴离子和电解质阳离子)以及电位窗密切相关. 如果导电聚吡咯作为超级电容器的阳极, 而采用其它活性材料(如金属氧化物, MnO_2)作为阴极将得到高电位窗和高稳定性的非对称超级电容器^[22].

3 结论

在用正交实验法得到的优化条件下用电化学方法制备 TOS^- , ClO_4^- 和 Cl^- 掺杂的 PPy 膜并研究了其电化学容量性能. 其中 PPy-TOS 具有最快速的充放电能力, 在扫描速率从 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 到 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 衰减率仅为 12.7%, 由于掺杂离子 TOS^- 质量较大因而比容量较低, 约 $141.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时), 但具有最优异的功率特性, 高达 $10 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. PPy-Cl 具有更高的比容量(约 $270 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和比能量(约 $35.3 \text{ mWh} \cdot \text{g}^{-1}$). 阻抗分析发现, PPy-TOS 和 PPy-Cl 在开路和深度充放电时的电荷转移电阻都小于 1Ω , 并表现出理想电

容器的离子扩散模型. 并且 PPy-TOS 和 PPy-Cl 均表现出稳定的循环性能. 因此 PPy-TOS 和 PPy-Cl 是两种潜在的优异的超级电容器电极材料.

References

- Winter, M.; Brodd, R. J. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*(10): 4245
- Xu, Y. L.; Wang, J.; Sun, W.; Wang, S. H. *J. Power Sources*, **2006**, *159*(1): 370
- Li, W.; Chen, J.; Zhao, J.; Zhang, J.; Zhu, J. *Mater. Lett.*, **2005**, *59*(7): 800
- Yang, H. S.; Zhou, X.; Zhang, Q. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(4): 414 [杨红生, 周 啸, 张庆武. *物理化学学报*, **2005**, *21*(4): 414]
- Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, R. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(7): 481
- Weidlich, C.; Mangold, K. M.; Juttner, K. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*(7-8): 1547
- Song, S. H.; Han, D. S.; Lee, H. J.; Cho, H. S.; Chang, S. M.; Kim, J. M.; Muramatsu, H. *Synth. Met.*, **2001**, *117*(1-3): 137
- Ingram, M. D.; Staesche, H.; Ryder, K. S. *J. Power Sources*, **2004**, *129*(1): 107
- Hu, C. C.; Lin, X. X. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(8): A1049
- Lota, K.; Khomenko, V.; Frackowiak, E. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*(2-3): 295
- Hughes, M.; Shaffer, M. S. P.; Renouf, A. C.; Singh, C.; Chen, G. Z.; Fray, D. J.; Windle, A. H. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(5): 382
- Han, G.; Yuan, J.; Shi G.; Wei, F. *Thin Solid Films*, **2005**, *474*(1-2): 64
- Wang, X. F.; Ruan, D. B.; Wang, D. Z.; Liang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(3): 261 [王晓峰, 阮殿波, 王 大志, 梁 吉. *物理化学学报*, **2005**, *21*(3): 261]
- Ghosh, S.; Inganäs, O. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(14): 1214
- Roland, H.; Jorge, G. C.; Germa, G. B. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *577*(1): 99
- Cao, C. N.; Zhang, J. Q. *Introduction to electrochemical impedance spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2004: 26 [曹楚南, 张鉴清. *电化学阻抗谱导论*. 北京: 科学出版社, 2004: 26]
- Otero, T. F.; Boyano, I. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(28): 6730
- Cascales, J. J. L.; Fernandez, A. J.; Otero, T. F. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(35): 9339
- Allen, N. S.; Murray, K. S.; Fleming, R. J.; Saunders, B. R. *Synth. Met.*, **1997**, *87*(3): 237
- Cheah, K.; Forsyth, M.; Truong, V. T. *Synth. Met.*, **1998**, *94*(2): 215
- Wang, J.; Xu, Y. L.; Chen, X.; Du, X. F. *J. Power Sources*, **2007**, *163*(2): 1120
- Khomenko, V.; Raymundo-Pinero, E.; Frackowiak, E.; Beguin, F. *Appl. Phys. A*, **2006**, *82*(4): 567