

过渡金属氧化物/聚苯胺电极材料研究进展

周博洋^{1, 2}, 李智芳^{1, 2}, 李跃宇^{1, 2}, 杨 健^{1, 2}, 于 森^{1, 2}, 张 倩^{1, 2}, 杨长龙^{1, 2 *}

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江省聚合物基复合材料
重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘要:超级电容器(SCs)作为一种储能器件,以其功率密度大、充放电效率高、操作温度窗口宽、循环寿命长等优点受到广泛关注。聚苯胺(PANI)作为电极材料具有本征氧化还原态多、高理论电容等优点,有利于提高超级电容器的能量密度。但由于纯聚苯胺稳定性以及加工性能较差限制了其进一步应用,引入过渡金属氧化物(TMOs),通过二者的协同效应,可以促进氧化还原反应、加快电子转移速度、有效提高电极材料比电容和循环稳定性。本文综述了钨、锰、镍、钴等 TMOs/PANI 纳米复合材料在超级电容器中的新进展,同时扼要总结讨论了 TMOs/PANI 的导电机理。

关键词:过渡金属氧化物; 聚苯胺; 超级电容器; 纳米复合材料

传统化石燃料为经济繁荣和社会发展提供了能源动力,但随着传统化石能源面临枯竭的危险^[1]和环境污染问题日益突显^[2,3],寻求更高效、绿色的储能方式迫在眉睫^[4]。在众多储能方式中,电化学储能(EES)因其将化学能转换为电能的高理论效率以及固态电极提供的高能量密度和高功率密度而备受青睐并获得了很大成功^[5]。超级电容器(SCs)的能量存储机制包括电解液离子在电极材料表面的吸附与脱附过程^[6],以及活性电极材料表面的可逆氧化还原反应过程^[7],因此 SCs 的性能主要取决于电极材料的活性^[8]。

聚苯胺(PANI)充放电循环过程中,由于掺杂/脱掺杂过程中体积变化较大,结构被破坏,机械稳定性和循环稳定性变差^[9,10],严重影响了其在电极材料中的进一步应用。过渡金属氧化物(TMOs)与 PANI 复合可以增强电极材料的稳定性,有利于快速可逆氧化还原反应,在纳米复合材料中可以起到应变缓冲作用。TMOs 具有高理论比电容,可提高 SCs 的能量密度^[11]。与单组分相比,TMOs/PANI 纳米复合材料可以增加材料比表面积,提供更多电荷存储的活性位点,同时缩短离子或电子传输路径,改善电化学反应中电极内应变调节能力^[12]。两者之间的协同效应,提供更高的比电容和更好的导电性。

TMOs 具有多种价态、无毒、合理的空间结构和形貌^[13]、高电化学稳定性、高能量密度^[14]等优点,有利于提高电极材料能量密度。TMOs/PANI 纳米复合材料主要包括 Ru、Mn、Ni、Co 等过渡金属氧化物与 PANI 构成,通过复合电极材料合成方法的选择、纳米结构的构建、成分的调整和设计,可以获得不同性能的纳米复合材料。本文综述了近几年 TMOs/PANI 纳米复合材料在超级电容器中的研究进展,并简要地总结讨论了 TMOs/PANI 的导电机理,对其进一步应用进行了展望。

1 过渡单金属氧化物/PANI 电极材料

1.1 RuO₂/PANI

RuO₂ 成本高以及充放电过程中 RuO₂ 粒子容易发生团聚,RuO₂ 常与活性炭(AC)、碳纳米管

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 11. 003
收稿:2021-11-08;**修回:**2022-02-25;
基金项目:黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135509302),黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2020069),齐齐哈尔大学创新科研项目(YJSCX2021092);
作者简介:周博洋(1998-),女,研究生,主要从事高分子复合材料研究;
*** 通讯联系人:**杨长龙(1964-),男,教授,研究方向为化学反应工程。E-mail: changlongy@163. com.

(CNTs)、石墨烯等材料联合使用。

高峰等^[15]通过电聚合和电沉积的方法,制备了纳米 $\text{RuO}_2/\text{PANI}/\text{碳双壳空心球}(\text{CS})$ 复合材料 ($\text{RuO}_2/\text{PANI}/\text{CS}$),在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,比电容达到 $531\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,具有良好的倍率性能,在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,初始电容保持率为 70%。

用原子层沉积方法在导电聚合物上沉积金属氧化物可有效提高聚合物电极的循环性能,过渡金属氧化物壳层的厚度对这种非均相纳米结构的电化学性能起决定作用。Alshareef 等^[16]报道了 PANI-RuO_2 核壳结构赝电容器电极,通过原子层沉积在 PANI 纳米粒子上生长 RuO_2 薄膜,首次证明了纳米级的 RuO_2 壳层沉积在 PANI 上可以显著提高赝电容的稳定性。在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,比电容为 $710\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,功率密度为 $42.2\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在经过 10000 次循环充放电后,电容保持率可达 88%。针对 PANI 电极材料在氧化还原反应过程中离子输运速度慢,且面积比电容容易随膜厚度增加而达到饱和等问题,Yim 等^[17]以聚苯乙烯(PS)纳米球为模板制备了具有粗糙表面 PANI 纳米球。将 RuO_2 纳米粒子包埋在 PS 纳米球中,通过将苯胺单体聚合在 PS 模板上,获得了分层纳米结构,增加了表面积和孔隙率,促进离子有效扩散,使电容值接近 PANI 的理论值。在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高扫描速率下,电容保持率为 77.6%。两种材料的协同效应,增大了面积比电容,同时解决了 RuO_2 电极与集电体衬底分离的问题。

1.2 MnO_2/PANI

MnO_2 具有低毒性、低成本、比表面积大等优点,与 PANI 复合可以改善电极材料的电性能。

董留兵等^[18]采用逐层构建的方法,将 PANI 、碳纳米纤维(CNFs)和 MnO_2 通过电聚合、浸渍干燥、原位化学反应等程序依次沉积在活性炭纤维布(ACFC)上,构建了三维柔性超级电容器。在复合电极中,由 ACFC 和 CNFs 构成的三维碳网络保证了活性材料均匀分布以及电子和电解质离子的快速传递,面积比电容达到 $4615\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

张向武等^[19]采用静电纺丝和电沉积技术制备了 $\text{MnO}_2/\text{多孔碳纳米纤维}(\text{MnO}_2@\text{PCNFs})$,通过将苯胺涂覆在纳米纤维上原位聚合,制备了 $\text{PANI}@\text{MnO}_2@\text{PCNF}$ 超级电容器电极材料。将纳米粒子 MnO_2 与具有高赝电容性质的 PANI 和 PCNF 复合,改善了电极材料的循环稳定性,在 1000 次循环后电容保持率仍高达 91%,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $289\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,SCs 的能量密度为 $119\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Sulaiman 等^[20]通过静电纺丝、炭化、电沉积等方法合成了新型三元复合材料 $\text{CNFs}/\text{PANI-MnO}_2$,其比电容为 $973.66\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,能量密度为 $66.12\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,循环 5000 次后电容保持率为 97.6%,表明协同效应可获得较高的比电容和良好的循环稳定性。

1.3 NiO/PANI

NiO 具有比表面积高、化学稳定性好、电化学氧化还原活性高等优点^[21],通过改变制备方法可以获得不同形貌的纳米 NiO 。

Majid 等^[22]采用水热和电沉积相结合的方法合成了纳米花状 NiO ,与聚苯胺嵌套在碳布上制备无粘结剂电极材料,在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 显示良好的比电容值为 $192.31\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,即使在连续 4500 次循环后仍表现出良好的电化学可逆性和高的电容保留率。针对金属有机骨架材料(MOFs)电导率低和稳定性差等缺点,陶凯等^[23]在 Ni-MOF 生长之前,在泡沫镍(NF)表面镀上 PANI 来解决上述问题。聚苯胺不仅促进了 Ni-MOF 纳米片阵列的形成,而且提高了 Ni-MOF 纳米片的导电性,同时提供良好的机械附着力。 $\text{Ni-MOF}/\text{PANI}/\text{NF}$ 具有较高的面积比电容 $3626.4\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。采用 $\text{Ni-MOF}/\text{PANI}/\text{NF}$ 和 AC 的非对称超级电容器可以提供最大能量密度为 $45.6\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,10000 次循环后电容保持率为 81.6%,优于大多数 MOFs 基非对称超级电容器(ASC)器件。

1.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PANI}$

Co_3O_4 的电化学性能取决于材料的结构形态和金属价态,通过制备不同形貌特征的 Co_3O_4 纳米复合材料,可以获得更好的电荷存储性能,由于其独特的分层空心结构,缩短了离子/电子传递路径,有利于

提高电子传递速率,并具有较高的比表面积。沸石咪唑酯骨架(ZIF)衍生的纳米多孔碳(NPCs)具有优异的孔隙率、较大比表面积和电荷存储能力等特性,在能源存储领域受到关注。樊慧庆等^[24]将牺牲模板法与原位聚合相结合,成功制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 纳米笼($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{NCs}$), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{NCs}$ 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $1301\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,在 2000 次循环后电容保持率达到 90%。Kim 等^[25]通过控制苯胺与 Co_3O_4 纳米片在 ZIF-8NPC 表面的原位聚合,制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PANI}@ \text{ZIF-8NPC}$ 纳米材料,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $1407\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,电流密度为 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,在循环充放电 10000 次后,其电容保持率为 88.43%。

Co_3O_4 在纳米尺度下粒子容易团聚,导致活性中心的降低,而将纳米粒子在导电基体原位生长可以有效克服团聚问题。薛晨阳等^[26]采用水热法制备以泡沫镍为基底的 Co_3O_4 纳米棒,再利用原位聚合制备 $\text{PANI-Co}_3\text{O}_4$,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $3105.46\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,是 Co_3O_4 的 14.7 倍。3000 次循环后,电容保持率为 74.81%,具有良好的循环稳定性。

由于 Co_3O_4 的带隙较大,导致其导电性较差,电荷转移缓慢,引入高导电性材料,可以解决这一问题。Ansari 等^[27]采用原位聚合法和水热法制备了 Ag 和 Co_3O_4 修饰的 PANI 纤维。Ag 和 Co_3O_4 为法拉第反应提供了扩展位点,增加了比电容值。在 $3\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下,Ag/ $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 的比容量为 $262.62\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ 。组成的超级电容器(Ag/ $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{PANI} // \text{AC}$)经 3500 次循环后,电容保持率为 121.03%。Ag 和 Co_3O_4 的高导热性和导电性,有助于使载流子沿 Ag、 Co_3O_4 和 PANI 导电,进而提高超级电容器性能。

2 钴基双金属氧化物/PANI 电极材料

双氧化还原反应可以提高二元金属氧化物存储电荷能力,不同金属离子的协同作用的优势可以提高电化学性能。通过调整结构、掺杂其他元素可以改善纳米复合材料的电化学性能。过渡二元金属氧化物比单一过渡金属氧化物具有更高的效率、电化学活性、稳定性以及高电容等优点。

2.1 Cu-Co/PANI

Ramesh 等^[28]通过水热法合成尖晶石结构 CuCo_2O_4 纳米粒子,采用共混法制备了 $\text{PANI-CuCo}_2\text{O}_4$ 复合材料。由于 CuCo_2O_4 纳米粒子均匀分布以及形成有效嵌层结构,提高了导电性能。 $\text{PANI-CuCo}_2\text{O}_4$ 在 $0.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容 $403\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$,能量密度为 $76\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,在 3000 次循环后,其电容保持率为 94%。水热法、热分解法和电沉积法是制备 CuCo_2O_4 的常用方法,针对这些方法耗时长、成本高等问题,Vishista 等^[29]采用快速、简单、低成本的溶液燃烧法合成了 CuCo_2O_4 ,通过物理共混法制备了球形的 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合材料。在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 的比电容为 $659\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,而纯 CuCo_2O_4 的最大比电容为 $515\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。复合材料的等效串联电阻(ESR)为 3.52 V ,纯材料的 ESR 为 5.93 V 。Merlin 等^[30]首次采用原位聚合的方法合成了 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 纳米复合材料。PANI 具有良好的导电性和机械稳定性,可以抑制 CuCo_2O_4 在充放电过程中的结构崩溃。独特的花状形态与导电通道相结合,使其具有良好的导电性和较短的离子和电子传递路径。在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 的比电容为 $1042\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$,且表现出高的循环稳定性,在 5000 次循环下,电容保持率为 97%。

2.2 Mn-Co/PANI

MnO_2 循环稳定性差,在充-放电循环过程中,锰氧化物的比电容容易衰减,加入适量的 Co 可以有效抑制 Mn 的溶解^[31],提高电极材料的电化学可逆性和稳定性。金波等^[32]使用自组装法制备花状 MnCo_2O_4 ,并将还原氧化石墨烯(rGO)引入 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{PANI}$ 合成了 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{PANI-rGO}$ 。rGO 和 PANI 的双重导电功能提高了电极材料的电导率。反应单元之间形成电子转移网络,加快电子转移,使更多的活性物质参与电极反应过程,从而提高电极材料的容量。隋艳伟等^[33]采用水热法制备了以花蕊状 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 纳米棒为载体的 PANI 基杂化电极($\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@ \text{PANI}$)。这种结构不仅有效保证 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 与 PANI 电极材料之间的协同作用,而且加速快速充放电过程中电解质离子的扩散和迁移,提高了 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@ \text{PANI}$ 的储能性能。壳层材料 PANI 具有优良的导电性,而 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 纳米棒的离

子输运路径短,比表面积大, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{PANI}$ 制成的电极在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $1098\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{PANI}$ 电极在 5000 次循环后的电容保持率为 83.2%。

2.3 Ni-Co/PANI

核壳结构有利于提高机械稳定性,可以解决 PANI 循环稳定性差的问题,但聚苯胺构成的外壳会阻止金属氧化物与电解质的紧密接触,降低金属氧化物的电化学利用率。程起林等^[34]研究一种有效的制备核壳纳米结构的方法,首先通过原位聚合将 3D 多孔 PANI 纳米纤维固定在碳布上,然后通过电化学沉积在 PANI 上原位生长镍钴-层状双金属氢氧化物(NiCo-LDH)纳米片。PANI 的三维网络有利于 NiCo-LDH 纳米片的生长,缩短电子和离子的转移距离,分层核壳纳米结构提高了电解质离子与活性材料的接触面积。LDH 纳米片不仅促进离子和电子的传递,而且缓解了氧化还原反应过程中电极发生应变的情况。PANI/LDH 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $1845\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,ASC 器件的能量密度为 $46.0\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,5000 次循环后,电容保持率达到 82%,具有良好的循环稳定性。王素敏等^[35]以碳布为基底,研究了双金属氧化物在柔性固态超级电容器上的应用,在 NiCo_2O_4 纳米线上生长 NiMoO_4 纳米片,最终形成了分层花状纳米结构。为提高导电性,原位聚合 PANI,最终其形貌呈现出独特的分层海参状,有利于电解质离子在活性电极材料的纳米孔内的吸附、渗透和快速转移,获得优异的电化学性能。在 $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,面积比电容达到 $2.38\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$,在经过 5000 次循环后,电容保持率为 92.36%。

薛晨阳等^[36]采用在 Ni 基体上合成了一种新型 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-PANI}$ 复合材料。其中 PANI 在水溶液中原位聚合,实现了 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的共掺杂聚合物。在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-PANI}$ 具有 $3108\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高比电容,而 NiCo_2O_4 的比电容为 $530\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充放电循环 1000 次后,电容保持率为 96.1%。用 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-PANI}$ 和活性炭制备的超级电容器,最大能量密度为 $77.6\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于这两种组分的协同作用,缩短电子传输路径,防止 PANI 部分的电极极化,从而提高电导率以及能量密度。

2.4 Zn-Co/PANI

Vishista 等^[37]采用溶液燃烧法合成了 ZnCo_2O_4 纳米颗粒,采用物理共混法制备了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合材料,发现电化学性能受电子密度分布和化学键的变化影响。在电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,复合材料的比电容值为 $867\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,循环 1000 次,复合材料电容保持率可达 98.9%。Kim 等^[38]使用水热法制备 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{N-GO/PANI}$ 纳米复合材料。片状 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{N-GO/PANI}$,具有较高的比表面积和孔隙率,与 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{N-GO}$ 相比,具有更强的电化学活性。加入 PANI 的复合电极具有良好的电化学性能,在 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下,比电容为 $720\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,在循环 10000 次后,电容保持率为 96.4%,明显优于 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{N-GO}$ 复合材料。

3 TMOs/PANI 的导电机理

纳米结构复合材料表现出高度可逆的伏安响应特性和高速率性能,由于大部分反应位点位于无序的近表面区域,使得位点能量分散,增加了离子扩散过程的可及活性位,降低了纳米结构材料中电荷存储的动力学限制,从而提高电荷存储率能力。

3.1 过渡单金属氧化物/PANI 电极材料的导电机理

PANI 聚合过程中掺杂过渡金属阳离子,并在酸性溶液中与 H^+ 共掺杂,受到正电荷间的排斥作用,产生 π 电子共振,使 PANI 从双极化子转变成单极化子的速率加快,电子可以在能带中自由运动。随着质子化作用的发生及热振动,导致 PANI 在掺杂中形成的电荷沿主链发生离域,电荷的局域化导致缺陷周围发生局部扰动。随着最高占据分子轨道(HOMO)的上移,最低未占分子轨道(LUMO)的下移,PANI 的 HOMO 和 LUMO 之间形成的局域带隙变小。加入的 TMOs 在低活化能下具有多重氧化态,在高温下发生氧化还原反应,形成空穴,LUMO 接受电子,在外加电场的作用下,满带的电子可以向导带定向跃迁,使导带存在自由移动的电荷,从而产生导电作用。TMOs 的掺杂可以改变聚苯胺的聚合速率,

有利于法拉第过程中电荷的吸附、转移和传递,增加活性位点的数量^[39],同时,可以提高 PANI 的稳定性,增加复合材料共轭的电子-离子传递动力学,保持氧化还原活性位点密度和更好的电化学可及性,能有效增强材料电导率^[40]。

3.2 钴基双金属氧化物/PANI 电极材料的导电机理

在 Co_3O_4 的晶体结构中,二价阳离子取代 Co^{2+} 形成双金属氧化物 MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$),具有尖晶石结构的双金属氧化物与单金属氧化物材料相比,两种阳离子在单晶中共存,所以有较好的电导性和较高的电化学活性以及更加丰富的氧化还原反应。对于 PANI 基纳米复合材料,双金属氧化物的高导电性可以提供快速的电子传输路径,防止 PANI 电极极化,使其具有优异的功率密度。第二,过渡金属阳离子与 PANI 中的氮原子配位,PANI 修饰复合电极,提供更加稳定的分子结构,以及更多的 N 活性中心。第三,聚苯胺与双金属氧化物之间的协同作用,提供离子通道,降低电极材料由于电子和离子转移而产生的阻力,缩短了电子移动路径,同时增加比表面积,为电荷存储提供更多的活性位点,提高电化学性能。

4 结论

PANI 在电化学领域得到广泛应用,但 PANI 在循环稳定性、加工性等方面还存在问题,因此常把 PANI 与 TMOs 结合构建纳米复合材料,TMOs 在复合材料中可以起到应变缓冲作用,增强聚苯胺基电极的稳定性,由于 PANI 与 TMOs 的协同效应,在超级电容器中表现出优越的电化学性能。通过控制 TMOs/PANI 电极材料的形貌,增加比表面积,可以显著改善离子/电子的传递速度,从而提高比电容值,在超级电容器的应用中具有广阔的前景。TMOs/PANI 纳米复合材料也为设计制造柔性可穿戴设备提供了新思路。

参考文献:

- [1] 顾波,秦志宏,杨小芹,陈强. 功能材料,2021,52(9): 9043~9050.
- [2] Wang Y Z, Liang Z Z, Zheng H Q, Cao R. Chem Asian J, 2020, 15(22): 3717~3736.
- [3] 庄钊,王文姣,马勇,韩永芹,白瑞钦,李廷希. 功能材料,2019,50(11): 11038~11044.
- [4] Muzaffar A, Ahamed M B, Deshmukh K, Thirumalai J. Renew Sust Energy Rev, 2019, 101: 123~145.
- [5] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R C, Zhan C, Jiang D E. Chem Rev, 2020, 120(14): 6738~6782.
- [6] Zhao X, Mao L, Cheng Q H, Li J, Liao F F, Yang G Y, Xie L, Zhao C L, Chen L Y. Chem Eng J, 2020, 387: 124081.
- [7] Li Z H, Gong L J. Materials, 2020, 13(3): 548.
- [8] Ye Q L, Luo Y L, Cen Q C, Dong R T, Luo T P, Xu X T, Wang F, Li B. J Energy Storage, 2021, 36: 102330.
- [9] Jabeen N, Xia Q Y, Yang M, Xia H. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(9): 6093~6100.
- [10] Wang Y Q, Ding Y, Guo X L, Yu G H. Nano Res, 2019, 12(9): 1978~1987.
- [11] Abdah M, Azman N H N, Kulandaivalu S, Sulaiman Y. Mater Des, 2020, 186: 108199.
- [12] Banerjee J, Dutta K, Kader M A, Nayak S K. Polym Adv Technol, 2019, 30(8): 1902~1921.
- [13] Liu R, Zhou A, Zhang X R, Mu J B, Che H W, Wang Y M, Wang T T, Zhang Z X, Kou Z K. Chem Eng J, 2021, 412: 128611.
- [14] Shaheen N, Aadil M, Zulfiqar S, Sabeeh H, Agboola P O, Warsi M F, Aboud M F A, Shakir I. Ceram Int, 2021, 47(4): 5273~5285.
- [15] Zhao D, Guo X Y, Gao Y, Gao F. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(10): 5583~5589.
- [16] Xia C, Chen W, Wang X B, Hedhili M N, Wei N N, Alshareef H N. Adv Energy Mater, 2015, 5(8): 1~9.
- [17] Kwon H, Hong D, Ryu I, Yim S. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(8): 7412~7423.
- [18] Wang J J, Dong L B, Xu C J, Ren D Y, Ma X P, Kang F Y. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(13): 10851~10859.
- [19] Dirican M, Yanilmaz M, Asiri A M, Zhang X W. J Electroanal Chem, 2020, 861: 113995.
- [20] Jalil N A, Abdah M, Azman N H N, Sulaiman Y. J Electroanal Chem, 2020, 867(33): 114188.
- [21] Cho E C, Chang-Jian C W, Lee K C, Huang J H, Ho B C, Ding Y R, Hsiao Y S. Compos B Eng, 2019, 175: 107066.
- [22] Razali S A, Majid S R. Mater Des, 2018, 153: 24~35.

[23] Cheng Q H, Tao K, Han X, Yang Y J, Yang Z, Ma Q X, Han L. Dalton Trans, 2019, 48(13): 4119~4123.

[24] Ren X H, Fan H Q, Ma J W, Wang C, Zhang M C, Zhao N. Appl Surf Sci, 2018, 441: 194~203.

[25] Chhetri K, Tiwari A P, Dahal B, Ojha G P, Mukhiya T, Lee M, Kim T, Chae S H, Muthurasu A, Kim H Y. J Electroanal Chem, 2020, 856: 113670.

[26] Fan Y Y, Chen H M, Li Y K, Cui D F, Fan Z, Xue C Y. Ceram Int, 2021, 47(6): 8433~8440.

[27] Iqbal J, Numan A, Ansari M O, Jafer R, Jagadish P R, Bashir S, Hasan P M Z, Bilgrami A L, Mohamad S, Ramesh K, Ramesh S. Polymers, 2020, 12(12): 2816.

[28] Omar F S, Numan A, Duraisamy N, Ramly M M, Ramesh K, Ramesh S. Electrochim Acta, 2017, 227: 41~48.

[29] Shanmugavalli V, Vishista K. J Inorg Organomet Polym Mater, 2020, 30(4): 1448~1462.

[30] Rajkumar S, Elanthamilan E, Merlin J P, Priscilla I J D, Lydia I S. Sustain Energy Fuels, 2020, 4(10): 5313~5326.

[31] Panahi S, Es'haghi M. Can J Chem, 2018, 96(5): 477~483.

[32] Huang P, Xu F C, Zhu G R, Dong C W, Jin B, Li H, Jiang Q. ChemPlusChem, 2019, 84(10): 1596~1603.

[33] Li Z L, Sui Y W, Qi J Q, Wei F X, He Y Z, Meng Q K, Ren Y J, Zhang X P, Zhan Z Z, Sun Z. Compos Interfaces, 2020, 27(7): 631~644.

[34] Ge X J, He Y, Plachy T, Kazantseva N, Saha P, Cheng Q L. Nanomaterials, 2019, 9(4): 527.

[35] Shen J W, Wang Q G, Zhang K., Wang S M, Li L, Dong S B, Zhao S T, Chen J, Sun R S, Wang Y, Jian Z Y, Zhang W Z. Electrochim Acta, 2019, 320: 134578.

[36] Li Y K, Zhang Z X, Chen Y, Chen H M, Fan Y Y, Li Y F, Cui D F, Xue C Y. Appl Surf Sci, 2020, 506: 144646.

[37] Shanmugavalli V, Saravanan O V, Vishista K, Saravanan R. Ionics, 2019, 25(9): 4393~4408.

[38] Kathalingam A, Ramesh S, Yadav H M, Choi J H, Kim H S, Kim H S. J Alloys Compd, 2020, 830: 154734.

[39] Wu K Z, Fu P Y, Wang Z J, Zhao Q W, Guo J N, Ruan B, Wu M X. Polym Adv Technol, 2021, 32(5): 2082~2092.

[40] Delbari S A, Ghadimi L S, Hadi R, Farhoudian S, Nedaei M, Babapoor A, Namini A S, Le Q V, Shokouhimehr M, Asl M S, Mohammadi M. J Alloys Compd, 2021, 857: 158281.

Research Progress on Transition Metal Oxide/Polyaniline Electrode Materials

ZHOU Bo-yang^{1, 2}, LI Zhi-fang^{1, 2}, LI Yue-yu^{1, 2}, YANG Jian^{1, 2}, YU Miao^{1, 2},
ZHANG Qian^{1,2}, YANG Chang-long^{1, 2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
2. Key Laboratory of Polymer Matrix Composites in Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China)

Abstract: As a kind of energy storage devices, supercapacitors (SCs) have attracted widespread attention for their advantages of high power density, good charging and discharging efficiency, wide operating temperature windows, and a long cycle life. As an electrode material, polyaniline (PANI) has the advantages of multiple intrinsic redox states and high theoretical capacitance, which is conducive to improving the energy density of supercapacitors. However, due to the unsatisfied stability of pure polyaniline and poor processing performance, the introduction of transition metal oxides (TMOs) can promote the oxidation-reduction reaction, accelerate the speed of electron transfer, and effectively improve the specific capacitance and circulation stability of electrode materials through the synergistic effect of the two components. In this paper, the new progress of TMOs/PANI nanocomposites such as Ruthenium, manganese, nickel and cobalt involved supercapacitors is reviewed, and the conductive mechanism of TMOs/PANI nanocomposites is summarized and concisely discussed.

Key words: Transition metal oxide; Polyaniline; Supercapacitor; Nanocomposite