

普鲁士蓝镶嵌聚吡咯薄膜电极的制备及其电化学电容性质的研究

胡晓梅¹, 王亿周¹, 何雨石², 张维民^{1*}

(1. 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:为提高聚吡咯电极材料电化学性能, 研制出一种普鲁士蓝(PB)镶嵌聚吡咯(PPy)薄膜电化学电容器电极。采用化学沉淀法结合气相聚合(VPP)法将同步合成的PB引入PPy薄膜中, 制备了自支撑聚吡咯/普鲁士蓝(PPy/PB)复合电极材料。利用扫描电子显微镜、拉曼光谱、X射线粉末衍射技术等对复合材料的形貌及结构进行表征。在三电极体系和对称超级电容器中研究PPy/PB复合材料的电化学表现, 研究表明, PPy/PB复合材料组装的超级电容器比电容高达447.6 F/g。不同电流密度下充放电性能研究表明, 电流密度从1.0 A/g增大到10.0 A/g时, PPy/PB比容量保持率为70.8%, 具有优异的倍率性能。通过4 000次恒流充放电后PPy/PB电容保持率为76.9%, 高于纯PPy电极材料, 显示出较好的电容性能。

关键词:聚吡咯; 导电聚合物; 超级电容器; 普鲁士蓝; 赝电容

中图分类号: TM53; TB33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0143-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.026

Preparation of Prussian blue embedded polypyrrole thin-film electrode and study on its electrochemical capacitance properties

HU Xiao-mei¹, WANG Yi-zhou¹, HE Yu-shi², ZHANG Wei-min^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: To improve the electrochemical performance of polypyrrole electrode materials, a Prussian blue (PB) embedded polypyrrole thin film electrochemical capacitor electrode is developed. Self-supported polypyrrole/Prussian blue (PPy/PB) composite electrode materials are prepared by combining chemical precipitation and vapor phase polymerization (VPP) methods with adding the synchronously synthesized PB into PPy film. Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray powder diffraction technology, etc. are employed to characterize the morphology and structure of the composite materials. The electrochemical performance of PPy/PB composites is studied in three-electrode system and symmetric supercapacitor, respectively. The results prove that the specific capacitance of the supercapacitor assembled by PPy/PB composite electrode exhibits an excellent capacitance of 447.6 F·g⁻¹. It is shown that the retention rate of specific capacity is 70.8% when the current density increases from 1.0 A·g⁻¹ to 10 A·g⁻¹, indicating that PPy/PB has an excellent rate performance. The capacitance retention rate of PPy/PB is 76.9% after 4 000 GCD cycles, which is higher than that of pure PPy, showing better electrochemical performance.

Key words: polypyrrole; conducting polymer; supercapacitor; Prussian blue; pseudo capacitance

在各种新能源器件中, 燃料电池、各种可充电电池和超级电容器等备受关注^[1-2]。近年来, 电化学超级电容器获得快速发展, 被认为是非常有应用前景的能量转换和存储装置之一。与电池相比, 超级电容器具有充放电速率快、功率密度高、循环寿命长、安全性高以及环境友好等优点^[3-5]。根据储能机制不同, 超级电容器可以分为2种类型: 双电层电容器和赝电容电容器^[6]。双电层电容器存储能量的机制与传统电容器相同, 电荷存储在电极与电解

质界面处形成的双电层中, 不存在法拉第过程, 比电容相对较低^[7]。赝电容器是通过电极和电解质之间的可逆氧化还原反应来存储电荷, 同时兼有双电层充放电和法拉第过程带来的容量, 故比电容得到较大提升^[8]。双电层电容目前最常用的双电层电极材料是各种具有高比表面积、高导电性的碳材料, 但有限的能量密度限制了其广泛应用^[9]。相比之下, 赝电容器因具有高能量密度而同时兼具电容和电池的容量释放特性, 故有更好的应用前景。

收稿日期: 2023-02-14; 修回日期: 2023-04-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21776175)

作者简介: 胡晓梅(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为应用电化学, 15666363457@163.com; 张维民(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化学和电化学工程, 通讯联系人, wmzhang@sdut.edu.cn。

在各类电容器中,电极材料是决定其性能的关键因素^[10]。

赝电容器常用的电极材料有各种导电聚合物、金属氧化物、过渡金属氧化物等^[11-12]。其中导电聚合物因其易于合成和优异的导电性而备受关注,如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PEDOT)等^[13]。相比之下,由于大分子结构中单键和双键交替共轭,双键中多余的电子可以在聚合物链上自由移动,故 PPy 的电子导电性在所有导电聚合物中相对较高(可达 $1.02 \times 10^2 \text{ S/cm}$)。并且 PPy 还具有易于合成、低成本、低毒性、良好的氧化还原可逆性能和环境稳定性等优点^[14-15]。然而为了满足实际应用需求,PPy 的比电容需要通过各种策略进一步提升。另外在长期充放电过程中粒子的嵌入脱出导致的体积不可逆变化,使得电极材料循环稳定性差等不足阻碍了 PPy 在高性能超级电容器中的进一步应用^[16-17]。为提升 PPy 的比电容,通过构筑复合材料、造孔等方法对 PPy 进行改性。如 Haldar 等^[18]在聚酰亚胺(COF)中合成 PPy 制备的 PPy@COF 复合材料组装的无碳固态电容器具有 358 mF/cm^2 的高赝电容(1 mA/cm^2)。其中具有氧化还原活性的 COF、PPy 和有机电解质之间的协同作用提高了超级电容器的能量和功率密度,复合材料可最大限度地减小电荷传输阻力。Fan 等^[19]将多孔石墨烯与 PPy 膜复合制备了自支撑无粘合剂的多孔石墨烯/PPy 膜,该多孔的石墨烯/PPy 膜具有高效的离子传输通道和较大的比表面积。在 1.0 A/g 时,该电极具有出色的体积电容(416 F/cm^3)和高质量电容(438 F/g),在 2000 次循环后仍可保持 82.4% 的电容。Zhuo 等^[20]将多孔碳气凝胶用作导电聚合物 PPy 的载体,制备的多孔复合电极不仅可以使 PPy 高效渗透并均匀分布在碳网络中,而且还可以确保电解质的快速转移。Yang 等^[21]利用一种新的异质界面诱导形成策略,通过二元电沉积制备苦瓜状 PPy 薄膜。具有大量垂直排列的锯齿的苦瓜状 PPy 薄膜,为电解质提供了丰富的电活性接触位点,提高了电解质离子在电极中的扩散速率,并且增强了电极的利用效率。Kharade 等^[22]通过恒电流电沉积将 PPy 和 Cr_2O_3 薄膜分别沉积在不锈钢基板上制备层状的 PPy/ Cr_2O_3 薄膜。层状 PPy/ Cr_2O_3 薄膜电极显示出比纯 PPy 和 Cr_2O_3 电极更高的循环稳定性和出色的电化学性能。

笔者引入 PB 制备 PPy/PB 复合材料^[23-29],通

过化学沉淀法结合气相聚合物制备出 PB 镶嵌 PPy 的薄膜电极,并对材料进行了电化学表征。

1 实验部分

1.1 实验药品

对甲苯磺酸铁($\text{Fe}^{\text{III}}_p\text{-TS}$)、正丁醇、硫酸钠、吡咯单体, Aladdin (Shanghai, China) 生产;亚铁氰化钾、无水乙醇,国药试剂生产;ITO 导电玻璃,珠海凯为光电科技生产;去离子水为实验室自制。

1.2 样品制备

采用化学沉淀结合气相聚合法制备 PPy/PB 复合电极。首先配置 30% 对甲苯磺酸铁的正丁醇溶液和 50 mmol/L 的亚铁氰化钾溶液。分别按对甲苯磺酸铁溶液和亚铁氰化钾溶液以 1:1、1.5:1、2:1 和 3:1 的体积比混合,制备成不同浓度的普鲁士蓝的对甲苯磺酸铁溶液。将适量溶液滴加在 ITO 导电玻璃上,将玻璃转移至 75°C 的加热板上,待溶剂挥发后,再转移至充满吡咯单体的锥形瓶中。反应 20 min 后聚合反应结束,用无水乙醇将电极上未反应的单体清洗除去,在空气中干燥后即得 PPy/PB 薄膜电极。用不同体积比的混合溶液制备的 PPy 薄膜分别被标记为 PPy、PPy/PB-1:1、PPy/PB-1.5:1、PPy/PB-2:1 和 PPy/PB-3:1。

1.3 材料表征

样品形貌特征分别用扫描电镜(SEM, FEI Quanta 250)和透射电镜(TEM, FEI Tecnai 12)拍摄。利用 HR Evolution Horiba 拉曼光谱仪对材料进行拉曼光谱(Raman)分析,激发激光波长为 532 nm。利用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 光谱仪对材料进行 FT-IR 分析。利用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪对材料进行 XRD 分析。利用美国 Thermo Scientific K-AlphaX 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析。

1.4 电化学性能测试

电化学测量包括循环伏安法(CV)、恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS),仪器使用电化学工作站(zhner Zennium pro, 德国),电解质溶液使用 $1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液。在三电极测试中,PPy 薄膜、铂片和 Ag/AgCl 电极分别用作工作电极、对电极和参比电极。为了防止测量过程中电极机械损坏,将附着在 ITO 导电玻璃上的 PPy 薄膜上覆盖一块隔膜,用 parafilm 包裹。对于两电极对称结构,将 2 片 PPy/PB 薄膜/304 不锈钢箔电极夹在隔膜的两

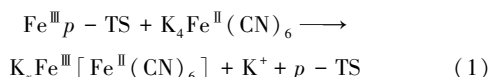
侧,然后用 parafilm 包裹。EIS 频率范围 100 kHz ~ 10 mHz,交流信号幅值为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料合成与结构表征

2.1.1 材料合成

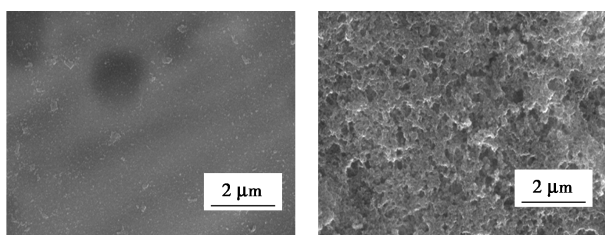
PPy/PB 电极的制备方法是化学沉淀法结合气相聚合,具体反应机理如下:



在制备过程中,首先在对甲苯磺酸铁溶液中加入亚铁氰化钾溶液(加入量低于普鲁士蓝的化学计量比),对甲苯磺酸铁和亚铁氰化钾反应生成普鲁士蓝,由于溶液中对甲苯磺酸铁过量,所以最终形成对甲苯磺酸铁 & 普鲁士蓝沉淀的混合溶液。该溶液作为制备聚吡咯基电极的氧化剂,在气相聚合过程中,对甲苯磺酸铁将吡咯蒸汽氧化,经过自由基形成、链增长和链终止后,最终形成对甲苯磺酸掺杂的导电聚吡咯。由于氧化剂溶液中含有普鲁士蓝,使得在聚合的过程中同时将普鲁士蓝捕获进入聚合物薄膜中,形成 PB 镶嵌的自支撑 PPy/PB 电极。

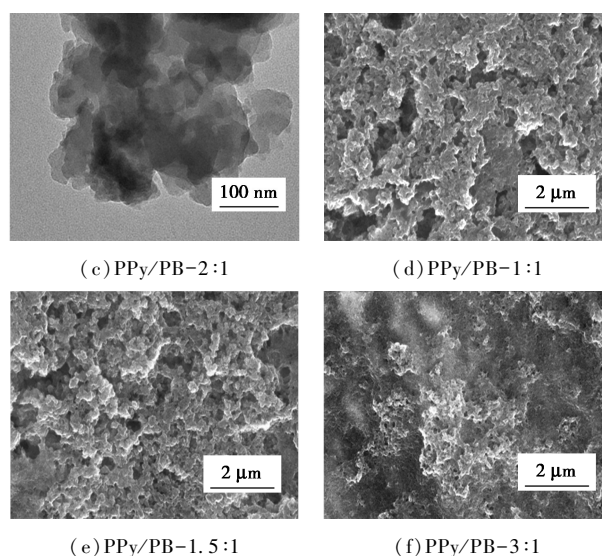
2.1.2 材料表征

利用扫描电镜和透射电镜对材料的微观结构和形貌进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,纯 PPy 薄膜表面呈现出致密结构,PPy 薄膜引入普鲁士蓝后产生大量的孔隙形成粗糙表面。与致密的 PPy 薄膜相比,PPy/PB 内孔的相互渗透可以为电化学反应中离子扩散提供更多的通道。此外,从图 1(b)和图 1(d)~图 1(f)中可以看出,随着铁盐和亚铁氰化钾体积比的不断增加,PPy 膜中形成了更均匀的孔隙,进一步增加铁盐和亚铁氰化钾的体积比到 3:1,可见孔隙缩小并且分布不均。铁盐的进一步增加反而影响电极材料的结构。从形态研究来看,溶液体积比 2:1 为薄膜制备的优化比例。



(a) 纯 PPy

(b) PPy/PB-2:1



(c) PPy/PB-2:1

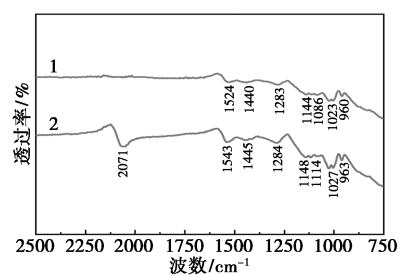
(d) PPy/PB-1:1

(e) PPy/PB-1.5:1

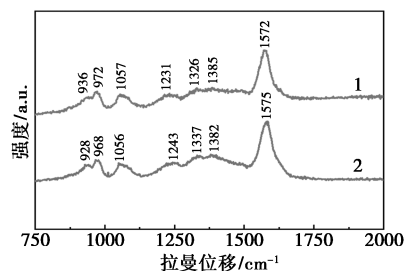
(f) PPy/PB-3:1

图 1 各材料的扫描电镜图和 PPy/PB-2:1 的透射电镜图

通过红外光谱和拉曼光谱分析了 PPy 和 PPy/PB-2:1 的化学结构性质,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,PPy 在 960 cm^{-1} 处的峰为吡咯环中的 $=\text{C}-\text{H}$ 平面外弯曲振动峰,表明过程中聚吡咯的形成。 1023 cm^{-1} 处的峰对应于 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的特征吸附峰,可识别 PPy 中 $p-\text{TS}$ 掺杂剂。在 1086 、 1144 cm^{-1} 和 1283 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}-\text{N}$ 键的拉伸振动。 1440 cm^{-1} 和 1524 cm^{-1} 处的峰分别归因于吡咯环中的 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 拉伸振动。PPy/PB 光谱中 2071 cm^{-1} 处的强吸收带归因于 PB 的 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}=\text{Fe}^{\text{III}}$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团的拉伸吸收带。从图 2(b)



(a) 红外光谱图



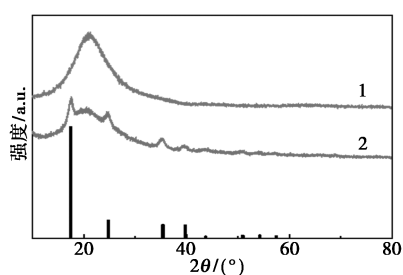
(b) 拉曼光谱图

1—纯 PPy; 2—PPy/PB-2:1

图 2 纯 PPy 和 PPy/PB-2:1 的红外和拉曼光谱

中可以看出,在 928 和 968 cm^{-1} 处的峰为 C—H 拉伸,1 056 cm^{-1} 处的峰与 C—H 键的拉伸变形有关,1 243、1 337 cm^{-1} 和 1 382 cm^{-1} 处的峰属于 C—N 拉伸,1 575 cm^{-1} 处的峰对应于 C=C 环拉伸。总之,通过红外光谱和拉曼光谱分析可以看出 PPy/PB 的复合结构,并且 PPy/PB-2:1 中的 PPy 特征与纯 PPy 的结构没有明显的变化,表明 PPy/PB 复合材料的合成并没有影响 PPy 原有本征性质。

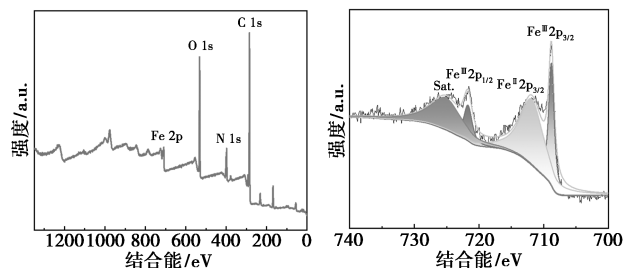
利用 XRD 和 XPS 对合成的复合材料的晶体结构和元素价态进行表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,PPy 基材料呈现非晶态。 $2\theta=21.5^\circ$ 附近出现 1 个宽峰,这是由 PPy 链在面间距处散射引起的,显示 PPy 材料链排列的短程有序性。PPy/PB 纳米复合材料在衍射角 2θ 为 17.5、24.8、35.4、39.8、43.7、51.0° 和 57.5° 处出现的衍射峰与 PB 的标准卡片 PDF #73-0678 一致,分别对应 PB 的 (200)、(220)、(400)、(420)、(422)、(440) 和 (620) 晶面。XRD 测试结果进一步证实了 PB 的存在以及被引入 PPy 膜中。



1—PPy;2—PPy/PB-2:1

图 3 PPy/PB-2:1 的 XRD 谱图

PPy/PB-2:1 的 XPS 全谱和 Fe2p 的高分辨率光谱如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,所得的 XPS 谱图表明了 C、O、N 和 Fe 元素的存在,表明合成的复合材料中存在 PB 和 PPy。从图 4(b) 中可以看出,Fe^{III} 2p_{3/2} 在 708.2 eV 和 Fe^{III} 2p_{1/2} 在 721.9 eV



(a) XPS 全谱

(b) Fe2p 的高分辨率光谱

图 4 PPy/PB-2:1 的 XPS 全谱和 Fe2p 的高分辨率光谱

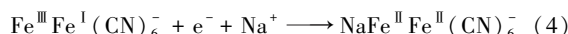
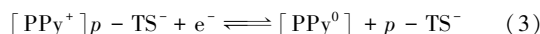
时的结合能源于 Fe³⁺。在 711.3 eV 处观察到的峰可归因于 [Fe(CN)₆]⁴⁻ 的 Fe^{II} 2p_{3/2}。

2.2 电化学性能测试

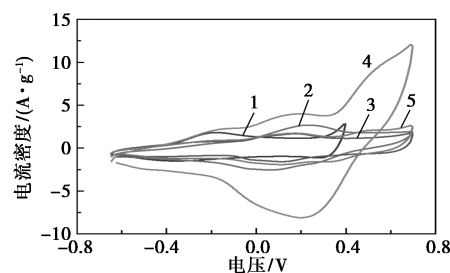
通过三电极和两电极体系测试 PPy/PB 电极应用于电容器中的电化学性能。

2.2.1 三电极体系

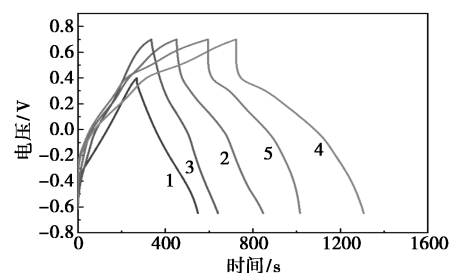
在三电极实验体系中,采用循环伏安法(CV)和恒流充放电法(GCD)测定 PPy 以及 PPy/PB 电极在 1.0 mol/L Na₂SO₄ 中的充放电性能,结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,引入 PB 后,复合电极材料的电位窗口扩大至 0.7 V,并且显著提高 PPy 的电化学稳定性。在所有电极中,PPy/PB-2:1 表现出最高的比电容。观察 PPy/PB-2:1 的 CV 曲线发现,在 0.2 V 左右出现 1 对氧化还原峰,表明 PB 材料在氧化还原反应过程中伴随着阳离子的嵌入。通常还与 p-TS 的掺杂和脱掺杂过程有关。此外,峰的对称性表明了反应的可逆性。以上两氧化还原反应对应的反应机理分别如下:



从图 5(b) 中可以看出,放电时间最短的曲线为纯 PPy 电极,放电时间最长的为 PPy/PB-2:1 电极。放电时间越长,电容性能越好,这与从 CV 曲线中得到的结果相符。各曲线呈现近似三角形,对称性良



(a) 5 mV/s 时的 CV 曲线



(b) 1.0 A/g 时的 GCD 曲线

1—纯 PPy;2—PPy/PB-1:1;3—PPy/PB-1.5:1;

4—PPy/PB-2:1;5—PPy/PB-3:1

图 5 不同 PPy 电极在 5 mV/s 时的 CV 曲线和 1.0 A/g 时的 GCD 曲线

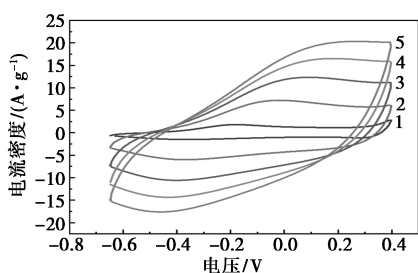
好,说明材料具有较高的库仑效率。电容是根据 GCD 结果用以下方程计算:

$$C = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (5)$$

$$C_s = (I \times \Delta t) / (A \times \Delta V) \quad (6)$$

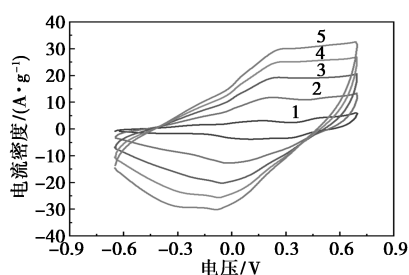
式中: C 为质量电容; I 为电流大小, A ; Δt 为放电时间, s ; ΔV 为电压的窗口, V ; m 为复合材料的质量, g ; C_s 为面积电容; A 为电极的几何面积。

PPy 与 PPy/PB-2:1 电极在不同扫描速率下的 CV 和不同电流密度下的 GCD 曲线如图 6 所示。从图 6(b) 中可以看出,随着扫描速度的增加,曲线积分面积和峰值电流不断增大,但峰位置偏移不如纯 PPy 电极明显,表现出更好的法拉第行为和电荷存储特性。扫描速率增大时, CV 曲线的形状保持不变,表明 PPy/PB 具有良好的电容性能和高倍率性能。电化学电容器的比电容随着电流密度的增加而减小,这是因为在大电流下电解质离子到达材料活性物质表面的响应时间变短所致。电流密度增大时电极充放电曲线形状基本保持不变,表明电极材料具有良好的电化学可逆性。通过 GCD 图计算可得,电流密度为 1.0 A/g 时, PPy 电极传递比电容为 266.1 F/g, 在 10.0 A/g 的高电流密度下, 电容保持率达到 56.5% (150.5 F/g); 而电流密度为 1.0 A/g 时 PPy/PB-2:1 电极提供高达 447.6 F/g 的比电容。即使在 10.0 A/g 的高电流密度下, 电容能够保持率达到 70.8% (317.0 F/g), 表明电极材料具有良好的倍率性能。



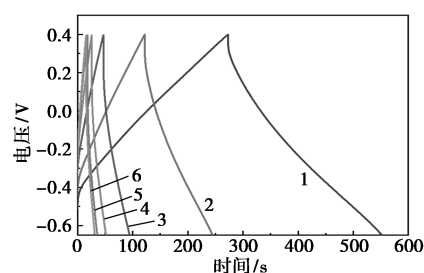
1—5 mV/s; 2—25 mV/s; 3—50 mV/s; 4—75 mV/s; 5—100 mV/s

(a) 纯 PPy 在不同扫速下的 CV 曲线



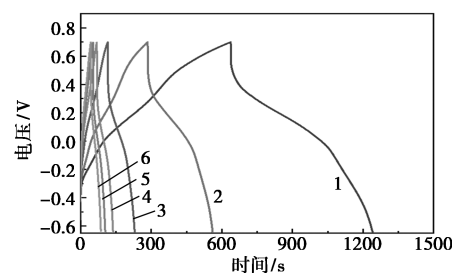
1—5 mV/s; 2—25 mV/s; 3—50 mV/s; 4—75 mV/s; 5—100 mV/s

(b) PPy/PB-2:1 在不同扫速下的 CV 曲线



1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—4.0 A/g; 4—6.0 A/g; 5—8.0 A/g; 6—10.0 A/g

(c) 纯 PPy 在不同电流密度下的 GCD 曲线



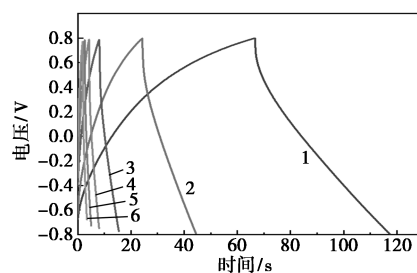
1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—4.0 A/g; 4—6.0 A/g; 5—8.0 A/g; 6—10.0 A/g

(d) PPy/PB-2:1 在不同电流密度下的 GCD 曲线

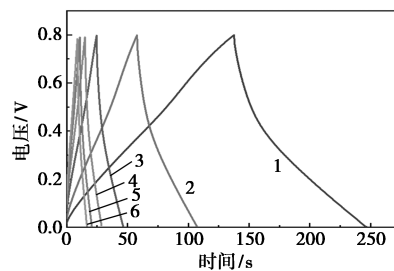
图 6 PPy 与 PPy/PB-2:1 电极的 CV 和 GCD 曲线

2.2.2 两电极对称超级电容器性能研究

分别将 PPy 和 PPy/PB-2:1 电极组装成两电极对称配置, 以考察实际电容器器件中的性能, 其 GCD 分布如图 7 所示。从图 7 中可以看出, PPy/



(a) 纯 PPy 的 GCD 曲线



(b) PPy/PB-2:1 的 GCD 曲线

1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—4.0 A/g; 4—6.0 A/g; 5—8.0 A/g; 6—10.0 A/g

图 7 不同电流密度时纯 PPy 和 PPy/PB-2:1 对称超级电容电容器的 GCD 曲线

PB-2:1 对称电容器在 1.0 A/g 时的比电容为 272.5 F/g, 10.0 A/g 时的比电容为 195 F/g, 对应的电容保留率为 71.6%。相比之下, 在电流密度为 1.0 A/g 和 10.0 A/g 时, PPy 的比电容分别为 127.5 F/g 和 45 F/g, 电容保持率为 35.3%。

利用电化学阻抗谱(EIS)分析了电极相关机制并量化电化学动力学参数, 结果如图 8(a) 所示, 插图中显示了放大倍数能奎斯特图的高频率区域。从图 8(a) 中可以看出, PPy/PB-2:1 电极的总阻抗低于 PPy 电极, 表明其更快的电化学动力学。高频区半圆曲线直径代表电极材料界面间的电子传输, 较大的半圆说明电极具有较高的界面电阻。与 PPy 相比, 在高频时 PPy/PB-2:1 呈更小的半圆形, 表明 PPy/PB-2:1 具有更小的电荷转移电阻。电化学阻抗结果表明, PPy 与 PB 的结合可以为离子和电子的传递提供良好的途径, 改善电极的电荷转移性能, 促进法拉第过程, 从而提升电极性能。稳定性是电极在实际应用中的关键参数, 电流密度为 6.0 A/g 时 PPy/PB-2:1 和致密 PPy 器件的长期循环性能如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, 在 4 000 次循环后, PPy/PB-2:1 器件的电容保持率为 76.9%, 高于致密 PPy 器件的 46.8%。PB 的掺杂, 改善了电极的形貌和几何结构, 进一步改善了活性材料与电

解质之间的接触, 缓解了 PPy 在充放电过程中体积的变化, 获得更好的循环稳定性。

通过上述物理表征和电化学性能测试发现, PPy/PB 表现出更优异的比电容、倍率性能和良好的容量保持率。PB 开放式的框架结构增加了复合材料活性物质的比表面积, 提供了更多的活性位点, 缩短了电子传输和离子迁移到材料中的路径, 缓解了离子嵌入脱出过程中引起的材料体积的变化, 提高了电导率。

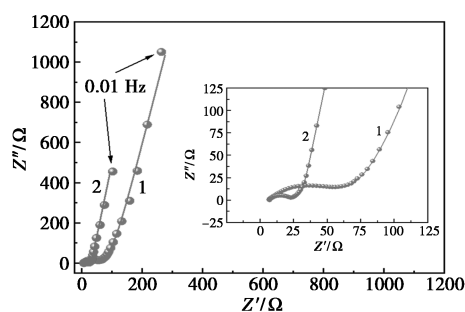
3 结论

采用化学沉淀法结合改进的气相聚合法制备出普鲁士蓝镶嵌聚吡咯薄膜电极。该 PPy/PB 复合材料作为超级电容器电极材料表现出优异的超级电容器性能。PPy 的存在提升了 PB 的电子导电性, 可以促使其容量发挥。而 PB 的引入有效改善了基底 PPy 的几何形貌和空隙结构, 同时在已有比电容的基础上进一步极大提升整体的比电容。

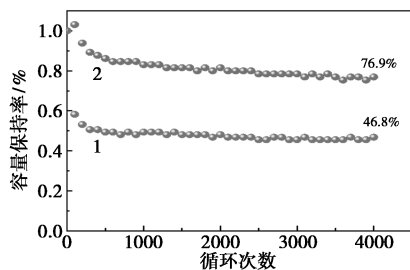
对于优化的电极(PPy/PB-2:1), 在三电极体系中, 在电流密度为 1.0 A/g 时, 比电容为 447.6 F/g。电化学研究表明, 与 PPy 相比, PPy/PB-2:1 薄膜电极表现出更高的倍率性能和优异的循环性能。PPy/PB 电极在掺杂/脱掺杂(对应于 GCD)后可以更好地适应充放电过程中的体积变化。综上所述, PPy/PB 复合材料在未来大功率和高性能超级电容器的应用中有着广阔的前景。

参考文献

- [1] Goda E S, Lee S, Sohail M, *et al.* Prussian blue and its analogues as advanced supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 206-229.
- [2] Zhou L, Zhang M, Wang Y, *et al.* Cubic Prussian blue crystals from a facile one-step synthesis as positive electrode material for superior potassium-ion capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 106-113.
- [3] Zou Y, Wang Q, Xiang C, *et al.* One-pot synthesis of ternary polypyrrole Prussian-blue graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 126-134.
- [4] Muthusamy S, Charles J, Michael M S, *et al.* Enhanced specific capacitance of a novel ternary polypyrrole incorporated with prussian blue and mesoporous carbon black for high performance supercapacitor applications [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 120: 110587-110598.
- [5] Kim Y K, Shin K Y. Dopamine-assisted chemical vapour deposition of polypyrrole on graphene for flexible supercapacitor [J]. *Applied*



(a) 阻抗图



(b) 6.0 A/g 电流密度下长循环图

1—纯 PPy; 2—PPy/PB-2:1

图 8 纯 PPy 和 PPy/PB-2:1 对称超级电容器的阻抗图和 6.0 A/g 电流密度下长循环图

- Surface Science, 2021, 547: 149141–149149.
- [6] Wu S, Feng Q, Zhou S, *et al.* Core-shell shaped Ni(2) CoHCF@PPy microspheres from prussian blue analogues for high performance asymmetric supercapacitors [J]. Nanotechnology, 2021, 32(44): 445402–445412.
- [7] Huang Y, Li H, Wang Z, *et al.* Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor [J]. Nano Energy, 2016, 22: 422–438.
- [8] Dai Y, Liu C, Bai Y, *et al.* Framework materials for supercapacitors [J]. Nanotechnology Reviews, 2022, 11(1): 1005–1046.
- [9] Wang T, Wang Y, Zhang D, *et al.* Structural tuning of a flexible and porous polypyrrole film by a template-assisted method for enhanced capacitance for supercapacitor applications [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(15): 17726–17735.
- [10] Zheng S, Xue H, Pang H. Supercapacitors based on metal coordination materials [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 373: 2–21.
- [11] Luo M, Dou Y, Kang H, *et al.* A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015, 19(6): 1621–1631.
- [12] Chee W K, Lim H N, Huang N M. Electrochemical properties of free-standing polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide flexible supercapacitor [J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(1): 111–119.
- [13] Ruan Y, Chen L, Cui L, *et al.* PPy-modified prussian blue cathode materials for low-cost and cycling-stable aqueous zinc-based hybrid battery [J]. Coatings, 2022, 12(6): 779–791.
- [14] Wang J, Li X, Du X, *et al.* Polypyrrole composites with carbon materials for supercapacitors [J]. Chemical Papers, 2016, 71(2): 293–316.
- [15] Feng X, Yan Z, Li R, *et al.* The synthesis of shape-controlled polypyrrole/graphene and the study of its capacitance properties [J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(8): 2291–2304.
- [16] Luo Y, Peng J, Yan Y. Self-induced cobalt-derived hollow structure Prussian blue as a cathode for sodium-ion batteries [J]. RSC Adv, 2021, 11(50): 31827–31833.
- [17] Arul N S, Han J I. Polypyrrole nanostructures//activated carbon based electrode for energy storage applications [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(8): 7890–7900.
- [18] Haldar S, Rase D, Shekhar P, *et al.* Incorporating conducting polypyrrole into a polyimide COF for carbon-free ultra-high energy supercapacitor [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(34): 2200754–2200770.
- [19] Fan Z, Zhu J, Sun X, *et al.* High density of free-standing holey graphene/PPy films for superior volumetric capacitance of supercapacitors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(26): 21763–21772.
- [20] Zhuo H, Hu Y, Chen Z, *et al.* Cellulose carbon aerogel/PPy composites for high-performance supercapacitor [J]. Carbohydr Polym, 2019, 215: 322–329.
- [21] Yang L, Shi M, Jiang J, *et al.* Heterogeneous interface induced formation of balsam pear-like PPy for high performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2019, 244: 27–30.
- [22] Kharade P M, Thombare J V, Kadam S L, *et al.* Layered PPy/Cr₂O₃ as a supercapacitor electrode with improved electrochemical performance [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(23): 17908–17916.
- [23] Song X, Song S, Wang D, *et al.* Prussian blue analogs and their derived nanomaterials for electrochemical energy storage and electrocatalysis [J]. Small Methods, 2021, 5(4): 2001000–2001036.
- [24] Zhang G, Yao H, Zhang F, *et al.* A high over-potential binder-free electrode constructed of Prussian blue and MnO₂ for high performance aqueous supercapacitors [J]. Nano Research, 2019, 12(5): 1061–1069.
- [25] Ma F, Li Q, Wang T, *et al.* Energy storage materials derived from Prussian blue analogues [J]. Sci Bull (Beijing), 2017, 62(5): 358–368.
- [26] Lee P K, Nia P M, Woi P M. Self-assembled Prussian blue-polypyrrole nanocomposites for energy storage application [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2019, 49(6): 631–638.
- [27] Zhu P, Li X, Yao H, *et al.* Hollow cobalt-iron prussian blue analogue nanocubes for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 31: 101544–101551.
- [28] Kjeldgaard S, Dugulan I, Mamakhel A, *et al.* Strategies for synthesis of Prussian blue analogues [J]. Royal Society Open Science, 2021, 8(1): 201779–201792.
- [29] Hurlbutt K, Wheeler S, Capone I, *et al.* Prussian blue analogs as battery materials [J]. Joule, 2018, 2(10): 1950–1960. ■
- [29] Lunter D J. Evaluation of mesoporous silica particles as drug carriers in hydrogels [J]. Pharmaceutical Development and Technology, 2017, 23(8): 826–831.
- [30] Amin A R M, Manteghi F, Haghverdi M. Synthesis and characterization of hollow mesoporous silica spheres and studying the load and release of dexamethasone [J]. Silicon, 2019, 11(3): 1401–1411.
- [31] Jadach B, Feliczak-Guzik A, Nowak I, *et al.* Modifying release of poorly soluble active pharmaceutical ingredients with the amine functionalized SBA-16 type mesoporous materials [J]. Journal of Biomaterials Applications, 2019, 33(9): 1214–1231. ■
- (上接第 142 页)
- [25] 支德福, 白宇超, 张琳, 等. 基于超顺磁 Fe₃O₄ 的磁响应型纳米药物载体的研究进展 [J]. 化学通报, 2017, 80(11): 987–994, 1060.
- [26] Li Q, Wang W, Hu G, *et al.* Evaluation of chitosan derivatives modified mesoporous silica nanoparticles as delivery carrier [J]. Molecules, 2021, 26(9): 2490.
- [27] 郭靖靖. 靶向介孔二氧化硅基材料用于骨感染诊疗一体化研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- [28] Saroj S, Rajput S J. Tailor-made pH-sensitive poly acrylic acid functionalized mesoporous silica nanoparticles for efficient and controlled delivery of anti-cancer drug Etoposide [J]. Drug Development & Industrial Pharmacy, 2018, 44(7): 1198–1211.