

碳纳米管@聚苯胺/二硫化钼复合材料的制备及其电化学性能研究

符刚¹, 张秀玲^{2*}

(1. 太原师范学院, 山西 晋中 030619; 2. 太原学院材料与化学工程系, 山西 太原 030032)

摘要:采用原位聚合法及水热法两步制备碳纳米管@聚苯胺/二硫化钼(C-P-M)和碳纳米管/二硫化钼@聚苯胺(C-M-P)2种复合物。通过改变材料的复合顺序以及钼源的种类来调控复合材料的形貌结构,探究其对电化学性能影响的根本原因,从而达到优化复合材料性能的目的。电化学测试结果表明,C-P-M的电化学储能性能优于C-M-P,并且以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为Mo源合成的三元复合物(C-P-M-2)的性能要优于以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为Mo源合成的三元复合物(C-P-M-1)。在电流密度为1 A/g时,C-P-M-2的比电容达到563.7 F/g;在电流密度为10 A/g下经过1 000圈循环稳定性测试,其比电容仍保留为原来的83%。

关键词:碳纳米管;聚苯胺;二硫化钼;超级电容器

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0205-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.037

Preparation of carbon nanotube@ polyaniline/molybdenum disulfide composite for supercapacitor application

FU Gang¹, ZHANG Xiu-ling^{2*}

(1. Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China;

2. Department of Materials and Chemical Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China)

Abstract: Carbon nanotube @ polyaniline/molybdenum disulfide (C-P-M) and carbon nanotube/molybdenum disulfide@ polyaniline (C-M-P) composites are both prepared via in-situ polymerization and hydrothermal methods. The morphology and structure of these composites are controlled by changing the composite sequence and the types of molybdenum sources. The root causes of different effects on electrochemical properties are explored, so as to optimize the performance of composites. Electrochemical tests show that the electrochemical energy storage performance of C-P-M is better than that of C-M-P, and C-P-M-2 ternary composite synthesized with $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ as Mo source has a better performance than C-P-M-1 synthesized with $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as Mo source. At a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of C-P-M-2 reaches $563.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. After experiencing 1 000 cycles of stability testing at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of C-P-M-2 remains 83% of its initial value.

Key words: carbon nanotube; polyaniline; molybdenum disulfide; supercapacitor

超级电容器可缓解能源短缺和环境污染问题^[1-6],而电极材料是超级电容器的重要组成部分,是决定电容器性能和成本的关键因素。因此,寻求一种价格低廉、性能卓越的电极材料是将超级电容器真正投入市场的前提。

与其他碳材料相比,碳纳米管具有独特的中空结构,有利于电子或离子在材料表界面的快速进入与脱出。但是单纯的碳纳米管储能能力较差,因此常将其与其他材料复合改善性能。聚苯胺是法拉第

电容器理想的电极材料之一^[7-8],主要是由于具有较高的电化学活性、良好的生物相容性以及低廉的成本等优点^[9-10]。然而单纯的聚苯胺循环稳定性较差^[11]、环境依赖性强,这主要是由于在进行充放电时聚苯胺分子并不是都能充分地进行氧化还原反应,而且在长期的充放电循环过程中,聚苯胺体积反复变化造成高分子链的破坏,聚苯胺电极的容量衰减较明显。将聚苯胺与碳材料复合可以明显地增强其循环稳定性^[12]。而二硫化钼(MoS_2)具有类似

收稿日期:2022-07-05;修回日期:2023-04-05

基金项目:山西省基础研究计划(自由探索类)项目(202103021223003);山西省高校科技创新项目(2021L576);太原学院院级青年项目(21TYKQ19)

作者简介:符刚(1989-),男,硕士,助教,主要从事新能源材料研究,fg296838042@163.com;张秀玲(1993-),女,博士,讲师,主要从事新能源材料研究,通讯联系人,18883720662@163.com。

于石墨烯的二维层状结构,具有良好的离子导电性^[13],其理论比电容高达 1 504 F/g,已成为研究热点^[13-14]。将碳纳米管、二硫化钼、聚苯胺 3 种物质复合有望制备出高性能的超级电容器电极材料。

笔者以碳纳米管(CNT)为骨架,采用两步法制备了碳纳米管/二硫化钼@聚苯胺三元复合物(C-M-P),通过调整材料的复合顺序、原料的比例以及种类,分别合成了 C-P-M-1 和 C-P-M-2。对复合材料的电化学性能进行测试,并分析对比了其电化学储能性能差异的原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、L-半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)、四硫代钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ 、碳纳米管(CNT)、聚四氟乙烯 $[(\text{C}_2\text{F}_4)_n]$,分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、盐酸(HCl)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓硝酸(HNO_3)、乙炔黑、溴化钾(KBr)、N-甲基吡咯烷酮,分析纯,成都科龙化工试剂厂生产。

电热恒温鼓风干燥箱,重庆实验设备厂生产;高功率数控超声波清洗器,广州洁盟超声波设备有限公司生产;电化学工作站,上海辰华有限公司生产;分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;循环水式真空泵,深圳市三里化学品有限公司生产;砂芯过滤装置,建湖申发玻璃仪器厂生产;pH计,北京时代新维测控有限公司生产;蒸馏水仪器,天津三思试验仪器制造有限公司生产;高压反应釜,上海一凯仪器设备有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司生产;X-射线衍射仪,日本岛津生产;傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司生产。

1.2 材料的制备

1.2.1 CNT-MoS₂ 二元复合物(C-M)的制备

称取 20 mg 混酸处理后的碳纳米管粉末以及 30 mg 钼酸钠分散在 25 mL 蒸馏水中,再向混合物中加入 75.7 mg L-半胱氨酸。滴加几滴 12 mol/L HCl 调节 pH 至小于 1。持续搅拌 15 min,然后转移至高压反应釜,在 180℃ 下水热反应 24 h。对产物进行抽滤,并用蒸馏水和无水乙醇多次洗涤,60℃ 下烘干样品备用。按照同样的方法合成碳纳米管与二水钼酸钠质量比为 1:0.75 和 1:3 的 2 种不同的二元复合物。

1.2.2 CNT-MoS₂-PANI 三元复合物(C-M-P)的制备

称取 20 mg C-M 置于 10 mL 1 mol/L 盐酸中,超声至分散均匀。接着向混合物中加入 19.6 μL 苯胺,搅拌 30 min 后,滴加 32.7 mg 过硫酸铵(APS)与 10 mL 1 mol/L HCl 的混合液,滴速保持在 30 s/滴。该反应在冰浴条件下反应 12 h 后,抽滤混合物,用蒸馏水和无水乙醇洗涤多次,60℃ 下烘干 12 h 即可。按照同样的方法合成二元复合物与苯胺质量比为 1:2 和 1:4 的碳纳米管/二硫化钼/聚苯胺三元复合物。

1.2.3 CNT-PANI 二元复合物(C-P)的制备

称取 20 mg 处理的碳纳米管,将其分散在 10 mL 1 mol/L HCl 中,超声至分散均匀。接着向混合物中加入 19.6 μL 苯胺,搅拌 30 min 后,缓慢滴加 32.7 mg 过硫酸铵与 10 mL 1 mol/L HCl 的混合液。反应在冰浴环境中进行 12 h 后,将沉淀分离,用蒸馏水和无水乙醇多次洗涤产物,接下来在 60℃ 下烘干。按照同样的方法,改变 2 种物质的质量比为 1:2 和 1:4 合成二元复合物。

1.2.4 CNT-PANI-MoS₂ 三元复合物(C-P-M)的制备

以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 Mo 源制备 CNT-PANI-MoS₂ 三元复合物(C-P-M-1)。称取 20 mg C-P 以及 7 mg 二水钼酸钠放入 50 mL 烧杯中,加入 25 mL 蒸馏水振荡几分钟后,向混合物中加入 17.5 mg L-半胱氨酸。得到的混合物超声一段时间至分散均匀后,滴加几滴 12 mol/L HCl 调节 pH 至小于 1。将已经呈酸性的整个体系磁力搅拌 15 min,然后转移至高压反应釜,在 180℃ 下水热反应 24 h。反应结束后,待反应釜冷却至室温后,抽滤并用蒸馏水和无水乙醇对产物进行多次洗涤,样品在 60℃ 下烘干。

以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源制备 CNT-PANI-MoS₂ 三元复合物(C-P-M-2)。称取 20 mg 的 C-P,加入 15 mL 蒸馏水,超声至分散均匀。称取 7 mg 四硫代钼酸铵,溶于 15 mL 蒸馏水中,超声均匀。将分散均匀的四硫代钼酸铵水溶液加入到二元复合物的混合液中,搅拌 1 h 后转移至高压反应釜,在 180℃ 下水热反应 24 h。产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤多次,在 60℃ 下烘干。

1.3 物理表征

利用日本岛津公司生产的 XRD-6000 射线衍射仪进行 XRD 测试。其中 XRD 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射

线,扫描范围为 $5\sim 70^\circ$,收集XRD图谱。在 Nicoletti S50 型红外光谱仪上对样品进行红外测试。

1.4 电化学性能测试

将活性材料、乙炔黑和聚四氟乙烯按 $8:1:1$ 的质量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,用超声波将混合物搅拌至均质浆液,然后均匀涂在 1.0 cm^2 的碳纸上,制备出工作电极。所制备的复合材料的负载质量约为 1.6 mg 。所有的电化学测试都是在三电极系统中进行。饱和甘汞电极(SCE)、铂片和制备的电极分别为参比电极、对电极和工作电极。在 $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。CV测试电压窗口为 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ 之间。在交流扰动电压为 5 mV 的开路电位下,在 $100\text{ kHz}\sim 0.01\text{ Hz}$ 的频率范围内测量EIS。恒流充放电(GCD)测试在 $0\sim 0.8\text{ V}$ 电压范围内进行。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

CNT-PANI(1:2)和CNT-PANI-MoS₂[(NH₄)₂MoS₄]的FT-IR及XRD图谱如图1所示。

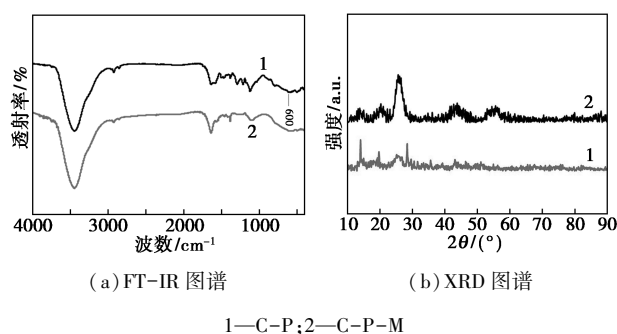


图1 C-P和C-P-M的FT-IR及XRD图谱

由图1(a)可知,CNT-PANI(1:2)在 3500 、 1505 、 1294 、 1124 、 815 cm^{-1} 等处的特征峰分别对应于处理后的碳纳米管表面的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动,以及苯环或醌环表面的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动^[15-17]。与二元复合物相比,在包覆MoS₂后,三元复合物在 600 cm^{-1} 左右有1个小峰,这是由Mo-S键引起的^[18-21],说明经过水热反应之后,MoS₂成功地组装在CNT-PANI表面上。

由图1(b)中可以看出,由于合成的复合物中含有较多的无定型聚苯胺,因此得到的XRD图谱有不够平滑,存在许多宽峰。CNT-PANI(1:2)在 25 、 42° 附近为聚苯胺的特征衍射峰,和碳纳米管的002晶

面在 25.9° 的峰与100晶面在 42.8° 的峰叠加形成。同二元复合物相比,在包覆MoS₂后,三元复合物在 15 、 59° 处的峰分别对应于二硫化钼的(002)和(110)晶面^[21-25],表明二硫化钼成功与二元材料进行了复合。

2.2 电化学性能分析

2.2.1 C-M-P系列复合物的电化学分析

通过水热反应,在处理过的碳纳米管表面包覆一层二硫化钼。在 1 A/g 的电流密度下,不同碳纳米管和Mo源质量比的CNT-MoS₂复合物的恒电流充放电图如图2所示。

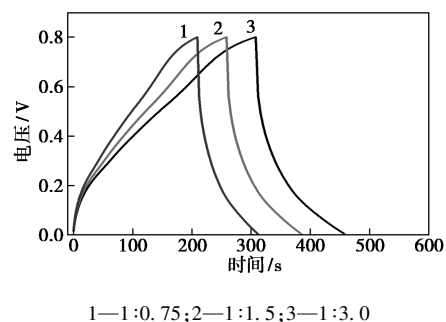


图2 C-M不同质量比的CNT-MoS₂复合物的充放电曲线

比电容的计算式为^[26]:

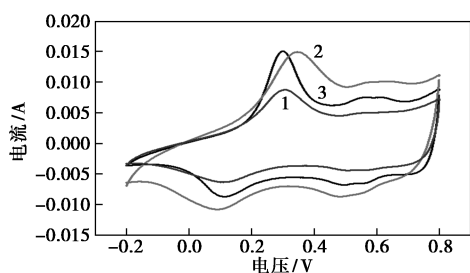
$$C = [t/(V \times m)] \times i \quad (1)$$

其中: C 为比电容, F/g ; t 为放电时间, s ; V 为电势窗口, V ; m 为活性物质质量, g ; i 为电流密度, A/g 。

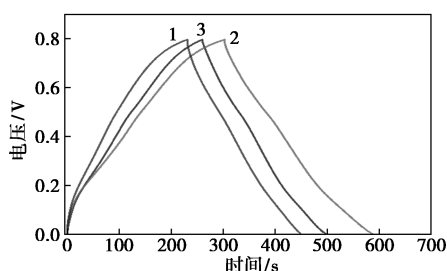
根据比电容的计算式得到3种不同质量比的CNT-MoS₂复合物的比电容分别为 130.7 、 194.5 F/g 和 161.1 F/g 。随着MoS₂质量分数的增加,比电容呈现出先增加后减小的趋势,测试结果表明,当质量比为 $1:1.5$ 时,电化学性能最佳。因此,在后续的实验采用 $1:1.5$ 质量比的复合物来合成CNT-MoS₂-PANI三元复合物。

不同质量比CNT-MoS₂-PANI的循环伏安图及恒流充放电曲线见图3。从图3(a)中可以看出,扫描速度为 20 mV/s 时,不同质量比的C-M-P的循环伏安曲线有明显的氧化还原峰,这是因为三元复合物表面聚苯胺发生了氧化还原反应,表明PANI的赝电容储能特性。随着PANI质量分数的增加,CV曲线的面积呈现出先增加后减小的趋势,当质量比为 $1:2$ 时,CV曲线的面积达到最大,同时氧化还原峰值最大,表明其最佳的储能性能。从图3(b)中可以看出,不同质量比样品在 1 A/g 的电流密度的GCD图及式(1)计算得其比电容分别为 272.8 、

356.4 和 302.7 F/g。由此可知,当二元复合物与聚苯胺的质量比为 1:2 时,比电容最佳,这与 CV 测试结果一致。这主要是由于在整个复合物的比电容上,聚苯胺的贡献大于碳纳米管和二硫化钼的贡献,当质量比为 1:1 时,聚苯胺的量较少,比电容值不高;当质量比为 1:4 时,聚苯胺过多,在一定程度上阻止了电解液进入复合物内部进行反应,导致比电容值有所降低;当质量比为 1:2 时,聚苯胺的量适中,既能保证足够的 PANI 提供赝电容,又能使材料充分参与电化学反应。



(a) 循环伏安图



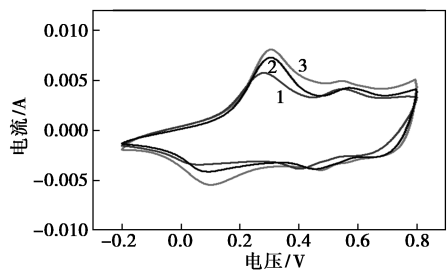
(b) 恒流充放电曲线

1—1:1; 2—1:2; 3—1:4

图 3 不同质量比 CNT-MoS₂-PANI 的循环伏安图及恒流充放电曲线

2.2.2 C-P-M 系列复合物的电化学分析

质量比为 1:1、1:2 以及 1:4 的 CNT-PANI 复合物的 CV 曲线如图 4 所示。



1—1:1; 2—1:2; 3—1:4

图 4 不同质量比 CNT-PANI 复合物的循环伏安图

从图 4 中可以看出, CV 曲线均有明显的氧化还

原峰,表明 PANI 已成功复合。比较 3 种物质的循环伏安图面积可知,当碳纳米管与苯胺的质量比为 1:2 时,复合物的电化学性能最佳。

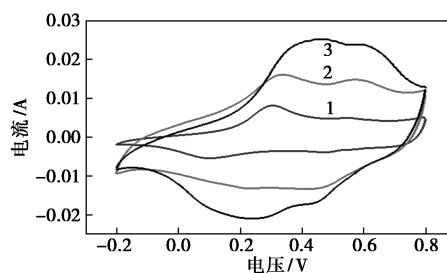
比电容的计算式为^[27-28]:

$$C = [S / (2 \times v \times m)] \quad (2)$$

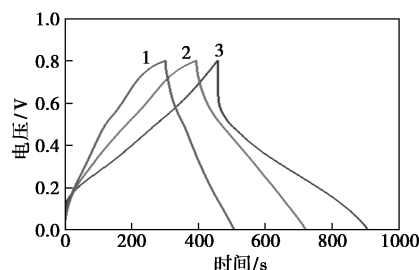
其中: C 为比电容, F/g; S 为循环伏安图的积分面积, $V \cdot A$; v 为测试循环伏安时的扫速, V/s ; m 为所测样品的质量, g。

由式(2)计算可得 3 种不同质量比复合物的比电容分别为 225.3、287.5 F/g 和 246.1 F/g。该二元复合物 C-P 的比电容随着 PANI 质量分数的增加呈现出先增加后减少的趋势,这主要是由于当复合物中 PANI 质量分数较少时, PANI 能均匀地生长在 CNT 表面;当质量分数过多时 PANI 团聚,阻碍了复合材料的有效利用。

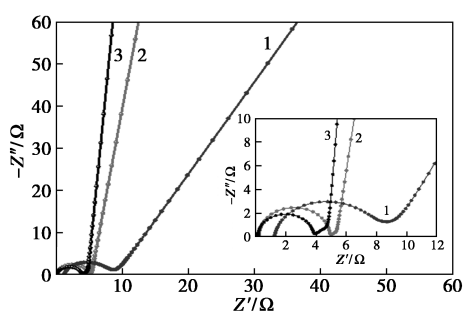
根据不同质量比 C-P 复合物的 CV 测试可知,当质量比为 1:2 时,电化学性能最佳,后续实验以此为基础合成 C-P-M 三元复合物。分别以 $(NH_4)_2MoS_4$ 、 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 为 Mo 源制得的 C-P-M 复合物的 CV 如图 5 所示。从图 5(a)可知,三元复合物 C-P-M 的曲线围成的面积较二元复合物 C-P 的大,表明二硫化钼的复合有利于提升材料的性能。并且以 $(NH_4)_2MoS_4$ 为 Mo 源合成的三元复合物 C-P-M-2 的 CV 曲线面积相对较大,说明其电化学储能性能优于 C-P-M-1。从图 5(b)可知,根据式(1)计算可得 C-P-M-2、C-P-M-1 和 C-P 的比电容分别为 563.7、425.6 F/g 和 265.5 F/g,



(a) 循环伏安图



(b) 恒流充放电曲线



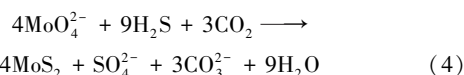
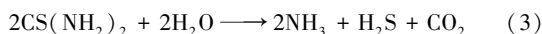
(c) 电化学阻抗图

1—C-P;2—C-P-M-1;3—C-P-M-2

图5 不同钼源制备的CNT-PANI-MoS₂的电化学性能

测试结果与 CV 测试结果基本一致。表明以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源更佳。从图 5(c) 可知,在低频区,C-P-M-2 对应的直线斜率大于 C-P 及 C-P-M-1 对应的直线的斜率,表明 C-P-M-2 具有更好的离子扩散性能。在高频区域,均呈现出半圆形状,直径代表材料的界面电荷转移电阻(R_{ct})。与 C-P 相比,C-P-M-1 和 C-P-M-2 的 R_{ct} 较小,表明二硫化钼的复合能有效促进界面电荷的转移,从而提升三元复合材料的电化学性能。

电化学测试结果均表明,以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源合成的三元复合物表现出更好的电化学性能。这是由于 2 种 Mo 源合成的 MoS_2 的机理存在差异。以钼酸钠为钼源合成复合材料的形成机理是:在 CNT/聚苯胺复合材料体系中预先加入 Na_2MoO_4 ,由于静电吸引, MoO_4^{2-} 吸附聚苯胺纳米线(掺杂的聚苯胺带正电荷)表面。在随后的水热反应中加入硫脲,使得 MoS_2 纳米片在聚苯胺骨架上形成^[29]。其反应方程式如下:

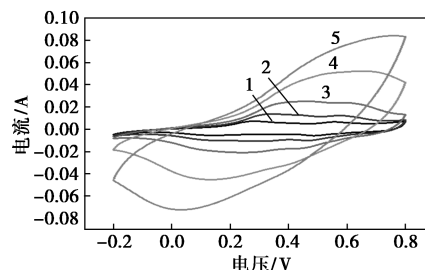


采用四硫代钼酸铵合成 CNT-PANI-MoS₂ 时,其在 PANI 表面发生原位氧化还原反应,生成的 MoS_2 纳米片均匀包裹在聚苯胺纳米纤维表面形成包覆结构^[30-31],这种独特的结构有利于提高材料导电性,为电子转移提供更短的传输路径,同时有利于防止聚苯胺的大体积膨胀和收缩,并保持了纤维在充放电过程中的形状,使复合材料呈现更优异的电容性能及稳定性。

2.2.3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源的 C-P-M-2 三元复合物电化学性能分析

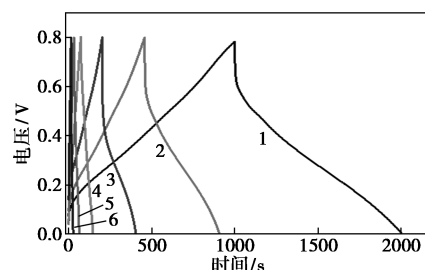
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源的 C-P-M-2 三元复合

物电化学性能如图 6 所示。



1—5 mV/s;2—10 mV/s;3—20 mV/s;4—50 mV/s;5—100 mV/s

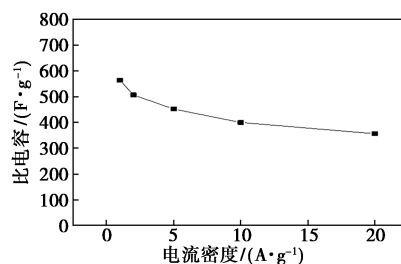
(a) 循环伏安图



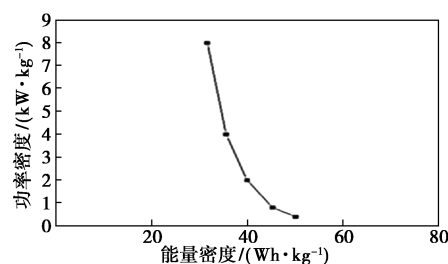
1—0.5 A/g;2—1 A/g;3—2 A/g;4—5 A/g;5—10 A/g;

6—20 A/g

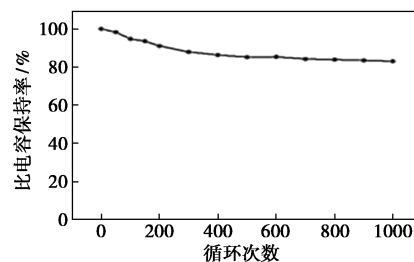
(b) 恒流充放电图



(c) 倍率性能



(d) C-P-M-2 的拉盖图



(e) C-P-M-2 的循环效率图

图6 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为 Mo 源的 C-P-M-2 三元复合物电化学性能

从图 6(a) 中可以看出,随着扫描速率的增加,峰电流明显增大,说明电解质溶液能快速进入材料内部参与电化学反应,即该复合材料具有良好的动力学性能。因电极本身内阻的关系,氧化还原峰随着扫描速率的增加分别向正负两极偏移。从图 6(b) 中可以看出,随着电流密度的增加,放电时间逐渐降低,但形状基本呈现对称三角形,表明其良好的库伦效应和电化学可逆性。从图 6(c)、图 6(d) 中可以看出,当充放电电流密度从 1 A/g (563.7 F/g) 增加到 20 A/g (356.4 F/g) 时,其比电容保持初始的 63.2%,表现出良好的倍率性能。并且在 1 A/g 的电流密度下,C-P-M-2 的能量密度和功率密度分别为 50.1 Wh/kg 和 0.4 kW/kg,即使在 20 A/g 的高电流密度下,仍能保持较高的能量密度和功率密度,分别为 31.7 Wh/kg 和 8.0 kW/kg。从图 6(e) 中可以看出,在 10 A/g 的电流密度下,扫完 1 000 个循环之后,复合材料的比电容仍能保持约 83%,说明复合材料有很好的循环特性。在充放电过程中,单纯的 MoS₂ 容易坍塌和堆叠,单纯的聚苯胺体积容易反复变化,这些变化均会降低材料的循环特性。但是复合结构中引入的碳纳米管充当了骨架和缓冲物质的作用,可以有效防止结构的坍塌和堆叠,增加循环稳定性。

2.3 不同顺序复合物的电化学性能分析

不同顺序三元复合物的性能如表 1 所示。从表 1 可知,无论是怎样的比例,CNT-PANI-MoS₂ 顺序的复合物的比电容总是大于 CNT-MoS₂-PANI 顺序。原因有以下几点:MoS₂ 具有层状结构,而聚苯胺是不定形的高聚物,因此最外层包覆 MoS₂ 比 PANI 更有利于使电解液顺利地渗入内部发生反应,材料的利用率更高,电化学性能更佳;虽然层状 MoS₂ 具有一定的导电性,但与 PANI 相比,其导电能力较弱,因此将其放在第 2 层会掩盖 CNT 的导电性,降低整个复合物的导电能力。

表 1 不同顺序三元复合物的性能比较

物质	$C_m /$ (F·g ⁻¹)	$E /$ (Wh·kg ⁻¹)	$P /$ (kW·kg ⁻¹)
C-M-P(1:2)	356.3	31.7	0.4
C-P-M[(NH ₄) ₂ MoS ₄]	563.7	50.1	0.4
C-P-M(Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O)	425.6	37.8	0.4

根据比能量和功率密度的计算公式可得该实验中 5 种三元复合物的具体数值。经比较可知,C-P-

M[(NH₄)₂MoS₄] 具有较大的比能量,说明其储能性质更加优异。一般而言,双电层超级电容器由于仅靠扩散这样的物理过程储存能量,因此比能量相对较小。但是,由于 PANI 和 MoS₂ 的引入,使该复合材料具有双电层电容以及法拉第赝电容的特性,电荷存储能力大幅增加,比能量增大。

3 结论

采用水热法与原位聚合法在 CNT 表面包覆 MoS₂ 和 PANI 得到 C-M-P,改变 PANI 与 MoS₂ 的顺序得到 C-P-M-1 复合物,通过改变钼源的种类得到 C-P-M-2 复合物。电化学测试结果表明,在 CNT 表面先组装 PANI,再以四硫代钼酸铵为钼源制备得到的复合物具有较好的电化学性质,在电流密度为 1 A/g 时,C-P-M-2 的比电容达到 563.7 F/g,能量密度高达 50.1 Wh/kg,在电流密度为 10 A/g 下循环测试 1 000 圈,比电容仍保持初始的 83%。测试结果表明,C-P-M-2 可以成为超级电容器潜在的电极材料。

参考文献

- [1] Olabi A G, Abbas Q, Al Makky A, *et al.* Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications [J]. *Energy*, 2022, 248: 123617.
- [2] Zhang G C, Feng M, Li Q, *et al.* High energy density in combination with high cycling stability in hybrid supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(2): 2674-2682.
- [3] Gao Y, Zhao L. Review on recent advances in nanostructured transition-metal-sulfide-based electrode materials for cathode materials of asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132745.
- [4] Liu R, Zhou A, Zhang X, *et al.* Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128611.
- [5] Naskar P, Maiti A, Chakraborty P, *et al.* Chemical supercapacitors: A review focusing on metallic compounds and conducting polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(4): 1970-2017.
- [6] Abdel Maksoud M, Fahim R A, Shalan A E, *et al.* Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(1): 375-439.
- [7] Zhang X, Ma L, Gan M, *et al.* Fabrication of 3D lawn-shaped N-doped porous carbon matrix/polyaniline nanocomposite as the electrode material for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 22-31.
- [8] 梁华彬, 林有铨, 李庆余. 有序分子聚集体软模板合成聚苯胺及其在超级电容器中的应用 [J]. *功能材料*, 2021, 52(11): 7.

- [9] Fu G, Ma L, Gan M, *et al.* Fabrication of 3D Spongia-shaped polyaniline/MoS₂ nanospheres composite assisted by polyvinylpyrrolidone (PVP) for high-performance supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 224: 36–45.
- [10] Zhang X, Ma L, Gan M, *et al.* Controllable constructing of hollow MoS₂/PANI core/shell microsphere for energy storage[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 460: 48–57.
- [11] Li L, Lou Z, Han W, *et al.* Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(3): 1600282.
- [12] 王攀, 刘国龙, 蒋倩茹. 石墨烯/聚吡咯/聚苯胺复合材料的制备与电容性能[J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(4): 9.
- [13] 王巍, 郭俊宏. 新型纳米管状二硫化钼的制备[J]. *中国材料进展*, 2021, 40(1): 69–73.
- [14] Ren L, Zhang G, Lei J, *et al.* Growth of PANI thin layer on MoS₂ nanosheet with high electro-capacitive property for symmetric supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 227–234.
- [15] Liang X, Zhao L, Wang Q, *et al.* A dynamic stretchable and self-healable supercapacitor with a CNT/graphene/PANI composite film [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(47): 22329–22334.
- [16] Zhang J, Zhu A. Study on the synthesis of PANI/CNT nanocomposite and its anticorrosion mechanism in waterborne coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106447.
- [17] Zou Y. Structure-properties relationships in continuous carbon and polymer nanofibers[D]. Nebraska; The University of Nebraska-Lincoln, 2018.
- [18] Choudhary R, Mandal G. MoS₂ decorated with graphene and polyaniline nanocomposite as an electron transport layer for OLED applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(2): 1302–1316.
- [19] Hu H, Zhong X, Yang S, *et al.* Tough and stretchable Fe₃O₄/MoS₂/PANI composite hydrogels with conductive and magnetic properties [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 182: 107623.
- [20] Saha S, Chaudhary N, Mittal H, *et al.* Inorganic-organic nanohybrid of MoS₂-PANI for advanced photocatalytic application[J]. *International Nano Letters*, 2019, 9(2): 127–139.
- [21] Ghaleghafi E, Rahmani M B. Exploring different routes for the synthesis of 2D MoS₂/1D PANI nanocomposites and investigating their electrical properties[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2022, 138: 115128.
- [22] Krithika S, Balavijayalakshmi J. Synthesis and fabrication of nanostructured MoS₂/PANI nanocomposites by microwave assisted method for electrochemical applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 50: 17–25.
- [23] Yang J, Ye M, Han A, *et al.* Preparation and electromagnetic attenuation properties of MoS₂-PANI composites: A promising broadband absorbing material[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(1): 292–301.
- [24] Dai J, Lv Y, Zhang J, *et al.* Effect of morphology and phase engineering of MoS₂ on electrochemical properties of carbon nanotube/polyaniline@ MoS₂ composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 591–600.
- [25] Dai J, Zeng S, Lv Y, *et al.* A facile strategy for tailoring polyaniline by MoS₂ nanosheets to obtain excellent electrochemical properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 378: 138149.
- [26] Cao Y J, Lu C Y, Zhang Z W, *et al.* N/O Co-doped porous carbons derived from coal tar pitch for ultra-high specific capacitance supercapacitors[J]. *ACS Omega*, 2022, 27(7): 23342–23352.
- [27] Yewale M, Jadhavar A, Kadam R, *et al.* Hydrothermal synthesis of manganese oxide (Mn₃O₄) with granule-like morphology for supercapacitor application [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19): 29429–29437.
- [28] Raj T V, Hoskeri P A, Hamzad S, *et al.* Moringa Oleifera leaf extract mediated synthesis of reduced graphene oxide-vanadium pentoxide nanocomposite for enhanced specific capacitance in supercapacitors [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 142: 109648.
- [29] Liu H, Zhang F, Li W, *et al.* Porous tremella-like MoS₂/polyaniline hybrid composite with enhanced performance for lithium-ion battery anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167: 132–138.
- [30] Lei J, Jiang Z, Lu X, *et al.* Synthesis of few-layer MoS₂ nanosheets-wrapped polyaniline hierarchical nanostructures for enhanced electrochemical capacitance performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 149–155.
- [31] Wang H, Ma L, Gan M, *et al.* Design and fabrication of macroporous polyaniline nanorods@ graphene-like MoS₂ nanocomposite with high electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 176–182. ■

(上接第 204 页)

- [5] 董莉, 李丽, 段宏义, 等. α 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2019, 36(2): 53–56.
- [6] 邵灵芝, 李术, 符茂华, 等. 聚丙烯在汽车内外饰方面的研究进展[J]. *汽车实用技术*, 2022, 47(10): 184–187.
- [7] 朱锦羨, 杨营, 姚棋, 等. 成核剂对无规共聚聚丙烯性能影响的比较研究[J]. *广东化工*, 2022, 49(19): 7–10.
- [8] 赵莹, 刘国明, 周勇, 等. 聚丙烯多层次结构调控: 成核作用与合金化研究进展[J]. *高分子通报*, 2021(6): 35–47.
- [9] 李馥梅. 透明聚丙烯的制备方法及性能控制因素[J]. *塑料科技*, 2004(5): 39–45.
- [10] 陈枝晴, 王华, 李跃文. 聚丙烯透明改性的研究[J]. *塑料工业*, 2008, 36: 243–245.
- [11] 左瑞清, 丁筠, 乔辉, 等. 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶行为的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(3): 9–11.
- [12] 张跃飞, 罗贤祖, 常瑶, 等. 二环[2.2.1]庚烷二羧酸盐成核剂对聚丙烯结晶行为和力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2013, 41(3): 76–78. ■