研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

硫酸钴掺杂核壳聚邻甲氧基苯胺复合电极的制备及其储能性能

彭红超[1]，罗灿[1]，周慧琳[1]，林伟杰[2]，刘莹[1]，王艺珊[1]，张倩倩[3]，刘丹[1]，周绿山[1]

（[1]四川文理学院能源化工数智化与低碳制造四川省教育厅高校重点实验室，四川 达州 635000；[2]四川大学制革清洁技术国家工程实验室，四川 成都 610065；[3]广安职业技术学院电子与信息工程学院，四川 广安 638000）

摘要： 聚邻甲氧基苯胺（PMOANI）具有可逆氧化还原活性和典型的赝电容储能性能，但其致密聚集的微观结构不利于电解液离子的有效迁移，限制了其电化学性能。针对上述问题，本工作以埃洛石纳米管（HNT）为支撑骨架，引入硫酸钴（$CoSO_4$）调控PMOANI在HNT表面的生长状态和界面电化学行为，制备了HNT-PMOANI/$CoSO_4$纳米复合材料。结果表明，HNT的管状结构能够有效抑制PMOANI的致密堆积，适量硫酸钴的加入能改善复合材料的表面粗糙度和电荷传输过程，使制备得到的1HNT-1P/0.2复合电极表现出最优的电化学性能。在1 A·g^{-1}电流密度下，1HNT-1P/0.2复合电极的质量比电容达到320.4 F·g^{-1}，高于纯的PMOANI电极的24.1 F·g^{-1}和未引入硫酸钴的1HNT-1P电极的185.5 F·g^{-1}。由于HNT和硫酸钴协同改善了PMOANI的微观形貌、离子迁移能力和结构稳定性，1HNT-1P/0.2复合电极在循环伏安测试和恒电流充放电测试过程中也表现出较高的离子扩散和电化学活性。此外，制备得到的1HNT-1P/0.2复合电极在1 A·g^{-1}下循环1000圈后仍能保持97.6%的初始电容，表明其具有良好的应用前景，也为聚苯胺类赝电容材料的结构设计与性能优化提供了可行的参考策略。

关键词： 聚邻甲氧基苯胺；埃洛石纳米管；硫酸钴；核壳结构；赝电容

中图分类号： TQ 15　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-16

Preparation of the cobalt sulfate-doped core-shell poly(o-methoxyaniline) composite electrode and its energy storage performance

PENG Hongchao[1], LUO Can[1], ZHOU Huilin[1], LIN Weijie[2], LIU Ying[1], WANG Yishan[1], ZHANG Qianqian[3], LIU Dan[1], ZHOU Lvshan[1]

([1]*Key Laboratory of Energy Chemical Industry Digitization and Low-Carbon Manufacturing of Sichuan Provincial Education Department, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou* 635000, *Sichuan, China*; [2]*National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu*, 610065, *China*; [3]*College of Electronics and Information Engineering, Guang'an Vocational and Technical College, Guang'an* 638000, *Sichuan, China*)

Abstract: Poly(o-methoxyaniline) (PMOANI) exhibits reversible redox activity and typical pseudocapacitive energy-storage behavior. However, its densely aggregated microstructure is unfavorable for efficient electrolyte-ion

收稿日期： 2026-08-06　　**修回日期：** 2026-09-15

通信作者： 彭红超（1996—），男，博士，特聘研究员，hcpeng1996@163.com；张倩倩（1998—），女，硕士，专任教师，zhangqianqian@163.com；周绿山（1987—），男，博士，副教授，20140010@sasu.edu.cn

第一作者： 彭红超（1996—），男，博士，特聘研究员，hcpeng1996@163.com

基金项目： 本工作由国家自然科学基金项目(21876119)；四川省科技计划项目(2025ZNSFSC0367)；四川文理学院高层次人才科研启动项目(2025GCC31XZ)和四川文理学院科研创新团队资金资助

引用本文： 彭红超, 罗灿, 周慧琳, 林伟杰, 刘莹, 王艺珊, 张倩倩, 刘丹, 周绿山 . 硫酸钴掺杂核壳聚邻甲氧基苯胺复合电极的制备及其储能性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-16

Citation: PENG Hongchao, LUO Can, ZHOU Huilin, LIN Weijie, LIU Ying, WANG Yishan, ZHANG Qianqian, LIU Dan, ZHOU Lvshan. Preparation of the cobalt sulfate-doped core-shell poly(o-methoxyaniline) composite electrode and its energy storage performance[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-16

transport, which limits its electrochemical performance. To address this issue, halloysite nanotubes (HNTs) in this work were used as a supporting scaffold, and cobalt sulfate ($CoSO_4$) was introduced to regulate the growth behavior of PMOANI on the HNT surface and the interfacial electrochemical properties, thereby successfully yielding the HNT-PMOANI/$CoSO_4$ nanocomposites. The results show that the tubular structure of HNTs effectively suppresses the dense stacking of PMOANI. Meanwhile, an appropriate amount of cobalt sulfate improves the surface roughness and charge-transfer process of the composite. As a result, the as-prepared 1HNT-1P/0.2 composite electrode delivers the best electrochemical performance. At a current density of 1 $A\cdot g^{-1}$, the specific capacitance of the 1HNT-1P/0.2 electrode reaches 320.4 $F\cdot g^{-1}$, which is markedly higher than that of the pristine PMOANI electrode (24.1 $F\cdot g^{-1}$) and the $CoSO_4$-free 1HNT-1P electrode (185.5 $F\cdot g^{-1}$). Because HNTs and cobalt sulfate synergistically improve the microstructure, ion-transport capability, and structural stability of PMOANI, the 1HNT-1P/0.2 composite electrode also exhibits enhanced ion diffusion and electrochemical activity in both cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests. In addition, the 1HNT-1P/0.2 electrode retains 97.6% of its initial capacitance after 1000 cycles at 1 $A\cdot g^{-1}$, which indicates promising application potential and provides a viable strategy for the structural design and performance optimization of polyaniline-based pseudocapacitive materials.

Keywords: poly(o-methoxyaniline); halloysite nanotubes; cobalt sulfate; hollow structure; pseudocapacitance

引 言

微型储能器件和柔性可穿戴传感系统的快速发展对电子器件的能量密度、倍率性能和循环稳定性提出了更高要求[1-3]。法拉第赝电容器件通过电极材料表面快速且可逆的氧化还原反应储存电荷，相较于依靠离子吸附的双电层电容器具有更高的比电容和倍率性能[4-5]。其中，聚苯胺及其衍生物具有较高的理论比电容和溶液可加工性，同时其聚合物结构可以通过分子设计获得更高的电化学活性和离子迁移效率[6-7]。以聚邻甲氧基苯胺（PMOANI）为例，在苯胺主链上引入了亲水性甲氧基后，PMOANI展现出比聚苯胺更优异的水分散性、可加工性以及电化学活性[8]。然而，PMOANI具有导电聚合物普遍存在的成膜问题，即在电极制备工艺中容易形成致密的聚合物层，导致电解质离子难以快速地嵌入聚合物的活性区域进行氧化还原反应[9]。这就使得深层的聚合物活性位点难以得到有效利用，大幅度限制了电极材料的比电容以及充放电性能。此外，PMOANI在反复的充放电过程中还有可能发生聚合物结构的体积变化或者形貌收缩，进一步限制了电解质离子的迁移效率，降低了电极的循环稳定性[10]。因此，如何通过聚合工艺和形貌设计来改善PMOANI的致密结构的限制，进而获得更高效的离子迁移效率和比电容，是PMOANI基赝电容电极材料应用所面临的关键问题。

在聚合物制备过程中引入无机非金属材料、碳材料或者金属化合物进行复合，又或者通过模板法来赋予聚合物疏松多孔的微观结构，能够增加电极材料与电解质离子的有效接触面积，是缩短离子扩散路径以改善电极性能的有效方式[11-12]。在已有的研究中，常见的模板法主要基于聚合物单体与模板材料之间的表面静电吸附力，使聚合物在模板表面原位聚合生长以获得核壳管状结构、球状结构或者分层多孔结构[13-14]。具体而言，聚合物单体首先通过静电吸附作用在模板材料的表面聚集包覆，然后在氧化剂或引发剂的作用下聚合成链，在模板上形成连续致密的聚合物层，其作用往往依赖于各功能组分之间分散状态、界面接触以及聚合物的负载方式[15-16]。Ren等以纳米纤维素为模板吸附邻甲氧基苯胺单体，构筑了纤维素/PMOANI的纳米复合材料，该复合材料在电化学测试中展现出优异的电化学活性以及电致变色性能[17]；Zhang等制备了基于核壳结构的纳米二氧化硅/PMOANI的复合电极，有效改善了PMOANI的离子迁移效率，进而获得了改善的电化学性能[18]。由此可见，通过模板法制备PMOANI复合电极是提高其电化学活性的有效手段，但单一的结构设计带来的性能提升仍然有限，还需要从PMOANI的氧化聚合环境中来优化单体的聚合过程，进而获得协同提升的赝电容储能性能。

基于此，本文以埃洛石（HNT）作为吸附邻甲氧基苯胺单体的结构调控模板，通过原位化学氧化聚合在HNT的表面限域空间内制备得到核壳的HNT-PMOANI纳米复合材料（图1）。与纯的PMOANI材

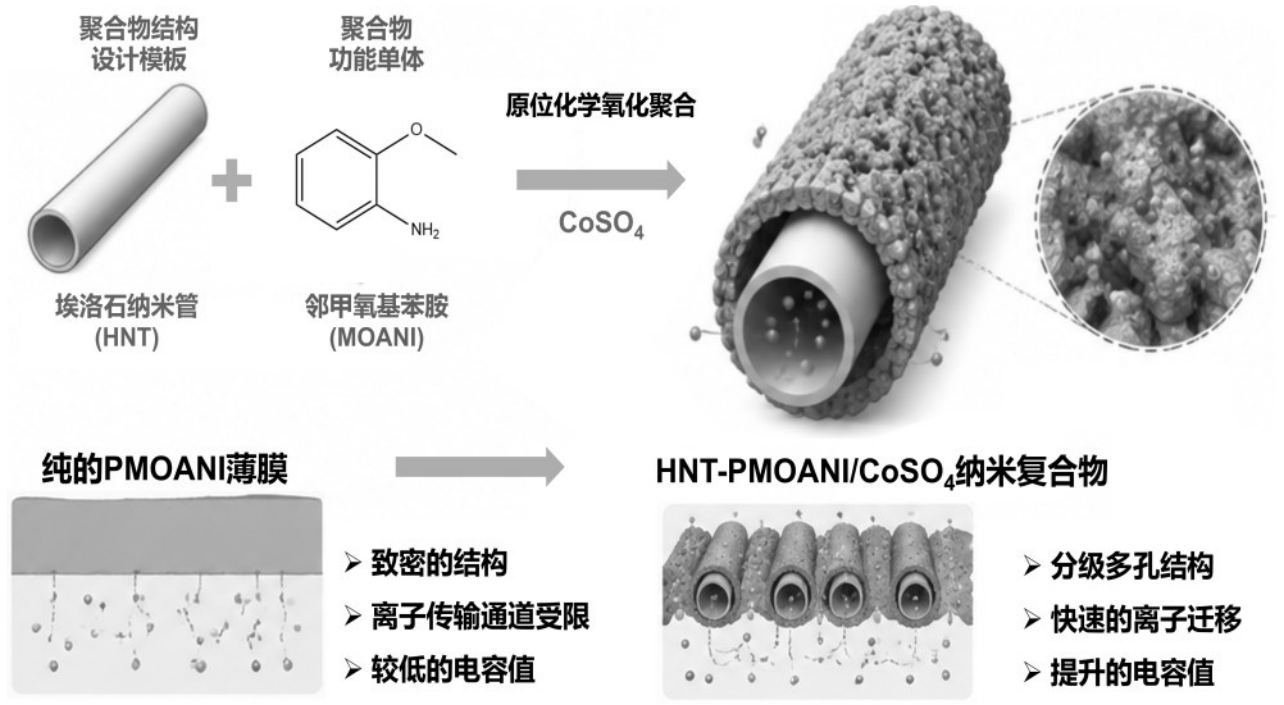


图1 $CoSO_4$掺杂核壳HNT-PMOANI复合电极的制备流程图

Figure 1 Preparation process of the $CoSO_4$-doped hollow HNT-PMOANI composite electrode

料相比，复合材料展现出三维堆积的疏松管状结构，更有利于电解质的浸润和离子迁移，从而提高了电极的电化学活性位点利用率，提高了电极的比电容。在此基础上，在PMOANI的聚合过程中引入适量的硫酸钴（$CoSO_4$）作为掺杂剂，考察其对HNT-PMOANI纳米复合电极的材料形貌、电化学阻抗以及电容行为的影响。结果表明，HNT能通过自身核壳管道结构改善离子迁移来提高PMOANI的赝电容性能，而$CoSO_4$的添加能进一步优化PMOANI在HNT表面的沉积状态，使聚合物结构更加粗糙且连续，从而提供更多的电化学活性位点。经过充分的工艺优化，本工作得到了HNT-PMOANI纳米复合材料的最佳复合比例以及$CoSO_4$的最佳添加量，以此制备得到的HNT-PMOANI/$CoSO_4$电极展现出改进的电化学阻抗以及赝电容性能，进而为PMOANI薄膜的结构改性提供了技术参考，也为理解无机盐添加剂在导电聚合物形成过程中的作用提供了实验依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

邻甲氧基苯胺单体（MOANI，99%，RG）和七水合硫酸钴（$CoSO_4·7H_2O$，≥99%，AR）购自Adamas-beta（泰坦科技）。石油醚、丙酮、无水乙醇、盐酸（HCl，37%）、氯化钠粉末（NaCl，≥99.5%，AR）以及过硫酸铵（APS，98%，RG）购自成都科隆化工试剂厂。埃洛石纳米管（HNT）购自阿拉丁化学试剂有限公司。氧化铟锡（ITO）玻璃购自深圳市华南湘城科技有限公司。整个实验制备中所使用的去离子水由实验室自制。

1.2 核壳HNT-PMOANI纳米复合材料的制备

采用化学氧化聚合法，以HNT作为基础模板，HCl作为PMOANI的酸性掺杂剂，$CoSO_4$为聚合掺杂剂，制备了HNT-PMOANI/$CoSO_4$复合材料。具体如下：首先，将0.62 g的MOANI单体、12.28 g的NaCl粉末、6.90 g的HCl（37%）溶液和0.62 g的HNT粉末（质量比1:1）加入到单口烧瓶中，在室温下磁力搅拌1小时，使得MOANI单体能够在HNT表面羟基的作用下均匀吸附并包覆在HNT表面。然后，在上述均匀溶液中加入0.18 g的$CoSO_4·7H_2O$粉末（0.1 g的$CoSO_4$）作为掺杂剂，1.71 g的APS作为氧化剂引发MOANI单体聚合。同时，在上述分散液中加入去离子水，直至总体积保持在70 mL，并在-10 °C下磁力搅拌4小时，得到紫红色水分散液。本工作采用化学氧化聚合法制备HNT-PMOANI纳米复合材料，聚合温度控制在-10 °C。具体而言，通过低温循环水浴，以乙二醇与水的混合溶液作为循环介质，将反

应体系温度稳定控制在-10 ℃左右。选择该低温条件主要基以下两方面原因：一方面，低温显著降低了MOANI单体的氧化聚合速率，为单体在HNT表面羟基上的充分吸附和均匀包覆提供了足够的时间窗口，确保单体优先在HNT管壁表面有序排列后再进行链增长，从而获得预期的核壳管状结构；另一方面，低温条件能够有效抑制聚合过程中自由基阳离子中间体之间的不可逆偶合、交联等副反应，避免生成结构缺陷或低聚副产物，保证PMOANI在HNT表面的均匀沉积。因此，-10 ℃是实现本工作核壳结构的关键工艺参数。值得一提的是，纯的PMOANI以及HNT-PMOANI纳米复合材料聚合成功后呈现出深绿色。最后，将得到的分散液在10000 rpm转速下通过去离子水进行高速离心洗涤4次，在80 ℃干燥2小时后得到最终的HNT-PMOANI纳米复合材料，标记为1HNT-1P（无$CoSO_4$）以及1HNT-1P/0.1（含$CoSO_4$），其他不同配比的对照样品均通过改变HNT以及$CoSO_4$的添加量，以相同方法制备而成，如表一所示：

表1　不同比例的HNT-PMOANI/$CoSO_4$纳米复合材料的命名及其对应的添加量

命名	PMOANI	2HNT-1P	1HNT-1P	1HNT-2P	1HNT-3P	1HNT-1P/0.1	1HNT-1P/0.2	1HNT-1P/0.3	1HNT-1P/0.4
MOANI	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g
HNT	0 g	1.24 g	0.62 g	0.31 g	0.21 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g	0.62 g
$CoSO_4$	0 g	0 g	0 g	0 g	0 g	0.1 g	0.2 g	0.3 g	0.4 g

1.3　HNT-PMOANI/$CoSO_4$复合电极的制备

将ITO玻璃依次用石油醚、丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗15分钟，去除玻璃表面残留的油污和杂质，然后在60 ℃干燥备用。称取10 mg的1HNT-1P/0.1粉末加入到10 mL的水/乙醇混合溶液中（1:1），室温下超声分散20分钟，得到均匀混合的喷涂分散液。将清洗后的ITO玻璃固定在加热台上（温度设置为100 ℃），通过空气喷枪将喷涂液均匀喷涂在ITO活性区域，控制喷枪直径0.2 mm，空气压力10 MPa，喷涂高度20 cm。期间采取少量多次的分步喷涂方式，每喷涂1 mL后干燥5分钟，通过称重的方式将电极材料的活性负载量控制在1 mg·cm^{-2}。喷涂完成后，将电极在80 ℃干燥30分钟，然后在室温下自然退火，增强1HNT-1P/0.1复合材料与ITO电极之间的结合力，最终在三电极体系下，以0.1 M的HCl溶液作为电解液进行后续电化学性能测试。

1.4　表征与测试

采用扫描电子显微镜（SEM，JSM-5900LV，FEI）和透射电子显微镜（TEM，G2-F20，FEI）观察了$CoSO_4$掺杂核壳HNT-PMOANI纳米复合材料及其他对照样品的微观形貌及EDS元素分布。复合材料的化学结构通过傅里叶变换红外光谱仪（FTIR，Tracer-100，岛津）分析，样品的X射线衍射图谱由X射线衍射仪（XRD，Rigaku D/max-RB，岛津）表征。复合电极的电化学性能均在辰华电化学工作站上进行测试，以铂片电极、饱和甘汞电极和所制备的$CoSO_4$掺杂核壳HNT-PMOANI复合电极分别作为对电极、参比电极和工作电极，以0.1 M的HCl溶液作为电解液。其中，循环伏安（CV）曲线测试的电压范围设置为-0.6 V ~ +1.0 V，扫描速率从20 ~ 100 mV·s^{-1}；恒电流充放电（GCD）性能测试的电压范围设置为0 V ~ +0.7 V，电流密度设置为1 ~ 10 A·g^{-1}；交流阻抗（EIS）测试施加5 mV的正弦电压，测试频率范围设置在0.1 ~ 350 kHz。循环稳定性实验是在1 A·g^{-1}电流密度下，电压范围为0 V ~ +0.7 V，室温下进行的周期性测试。本工作计算所需的计算公式如下：

（1）质量比电容计算公式

根据恒电流充放电（GCD）曲线，电极材料的质量比电容（C_s，F·g^{-1}）通过下式计算：

$$C_s = I \times \Delta t / m \times \Delta V$$

其中，I为放电电流，Δt为放电时间，m为工作电极上活性物质的质量，ΔV为放电电压窗口。

（2）Dunn方法赝电容贡献分离公式

为定量区分表面电容控制与扩散控制对总电荷储存的贡献，采用Dunn方法对CV曲线进行分析：

$$i(V) = k_1\nu + k_2\nu^{1/2}$$

其中，$i(V)$为特定电位下的响应电流，ν为扫描速率，$k_1\nu$和$k_2\nu^{1/2}$分别代表表面电容控制过程和扩散控制过程的贡献。通过不同扫描速率下CV曲线的电流响应，对k_1和k_2进行线性拟合，进而得到各扫描速率下赝电容（表面电容控制）的贡献比例。

（3）表观离子扩散系数计算公式

本工作中表观离子扩散系数（D，m^2·s^{-1}）基于Randles-Sevcik方程进行同一体系内不同样品间的

相对比较：

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times \nu^{1/2}$$

其中，i_p为CV曲线中氧化峰或还原峰的峰值电流，n为反应转移电子数，A为电极几何面积，D为表观离子扩散系数，C为电解液中活性离子的浓度（本工作统一采用0.1 M HCl），ν为扫描速率。由于本工作所使用的复合电极为多孔固态体系，严格而言不满足半无限线性扩散的前提条件，因此该方程计算所得结果仅作为同一体系内离子迁移能力的表观值相对比较，用于定性反映$CoSO_4$添加前后对离子迁移效率的影响趋势。

2 实验结果与讨论

2.1 HNT-PMOANI纳米复合材料的结构表征

HNT具有典型的硅铝酸盐组分，在水中分散时表面具有大量的羟基官能团，能够有效吸附MOANI单体（图2a）[19]。以HNT作为无机骨架，PMOANI能够通过原位化学氧化聚合沉积在HNT表面及其周围，形成具有管状支撑（核）和聚合物包覆（壳）的复合核壳结构。这种复合结构的成功制备可以通过X射线衍射测试验证，图2b展示了纯的HNT、纯的PMOANI和HNT-PMOANI纳米复合材料的XRD图谱，纯的HNT在2θ约12°、20°、25°、35°、38°、55°和62°附近均出现明显的晶体衍射峰，表明其具有典型的无机物晶体结构[20]。相比之下，纯的PMOANI则展现出聚合物体系较宽的衍射峰，主要表现为20°-30°范围内的宽弥散峰，由此说明通过化学氧化聚合得到的PMOANI为无定形或者低结晶态。当HNT和PMOANI复合后，尽管纳米复合材料的XRD特征峰强度发生了变化，HNT-PMOANI纳米复合材料的XRD图谱仍然可以观察到HNT的结晶特征峰，与纯的HNT的特征峰保持一致，同时还能观察到在相同范围内的PMOANI的宽弥散峰，表明PMOANI与HNT成功复合。值得注意的是，引入$CoSO_4$后，HNT的特征峰位置未发生明显偏移，且未观察到新的晶相衍射峰，表明$CoSO_4$的加入并未破坏HNT的晶体骨架，其在复合材料中高度分散或以无定形态存在。HNT-PMOANI纳米复合材料的成功制备可以进一步通过纯的HNT、纯的PMOANI和HNT-PMOANI纳米复合材料的FTIR图谱进行验证。如图2c所示，纯HNT在3695和3620 cm^{-1}附近出现特征吸收峰，分别对应HNT外表面和内表面羟基的伸缩振动；HNT在910 cm^{-1}附近的吸收峰归属于Al-OH的弯曲振动；在535和469 cm^{-1}附近的吸收峰则与HNT中Si-O-Al和Si-O-Si等骨架振动有关[20]。纯的PMOANI由于发生化学氧化聚合并形成共轭聚合物骨架，因此在FTIR图谱中出现了苯环和醌式/苯式结构相关的特征吸收峰。位于3417 cm^{-1}处的宽吸收峰归属于PMOANI的N-H的伸缩振动，而1591 cm^{-1}和1492 cm^{-1}处的强吸收带则分别对应于PMOANI的醌式结构与苯式结构中C=C骨架的伸缩振动；同时，PMOANI在1269 cm^{-1}处的吸收峰归属于芳香仲胺的C-N伸缩振动，在1122 cm^{-1}和821 cm^{-1}处的吸收峰则分别对应于醌式环的C-H面内弯曲振动和苯式环的C-H面外弯曲振动；此外，谱图中位于1070 cm^{-1}处的吸收峰表明聚合物处于翡翠盐形式的掺杂态，具有良好的导电性，而1018 cm^{-1}处的吸收峰则归因于甲氧基（$-OCH_3$）侧基上的C-O的伸缩振动。同样地，HNT-PMOANI纳米复合材料的FTIR图谱同时保留了HNT无机骨架的特征吸收峰以及PMOANI的有机聚合物的特征官能团，并且复合物的特征吸收峰位置和强度有所变化，由此说明PMOANI和HNT之间可能存在氢键、静电作用或界面相互作用，并非简单的物理共混，由此说明HNT-PMOANI纳米复合材料被成功制备。

扫描电子显微镜（SEM）图像能够进一步说明HNT-PMOANI纳米复合材料的成功制备，如图2d所示，纯的HNT表现出典型的一维核壳纳米管道结构，长径比较大，管子直径约为50 nm，管体较直且表面比较光滑，多根HNT纳米管相互堆积形成交错的管状网络。相比较之下，纯的PMOANI则呈现出致密的无定形聚合物结构，主要表现为均匀且连续的片状或珊瑚状结构，从SEM图像来看具有明显的颗粒堆积和裂纹（图2e）。这种形貌说明纯的PMOANI容易发生团聚，不利于电解质离子的浸润，特别是在喷涂成膜的过程中，底层的活性物质难以发生可逆的氧化还原反应。经过HNT的原位氧化聚合后，得到的HNT-PMOANI纳米复合材料仍然能够保持基本的管状骨架。如图2f所示，相较于纯的HNT，纳米复合材料的表面更加粗糙，并且呈现出聚合物包覆的无定形状态，由此说明PMOANI在HNT表面原位生长，均匀地包覆在HNT表面，形成了核壳的纳米复合管道结构。这种由致密片状结构转变为一维管状分布的复合结构能够维持电解质离子的传输通道，有望在提高电极材料比电容的同时

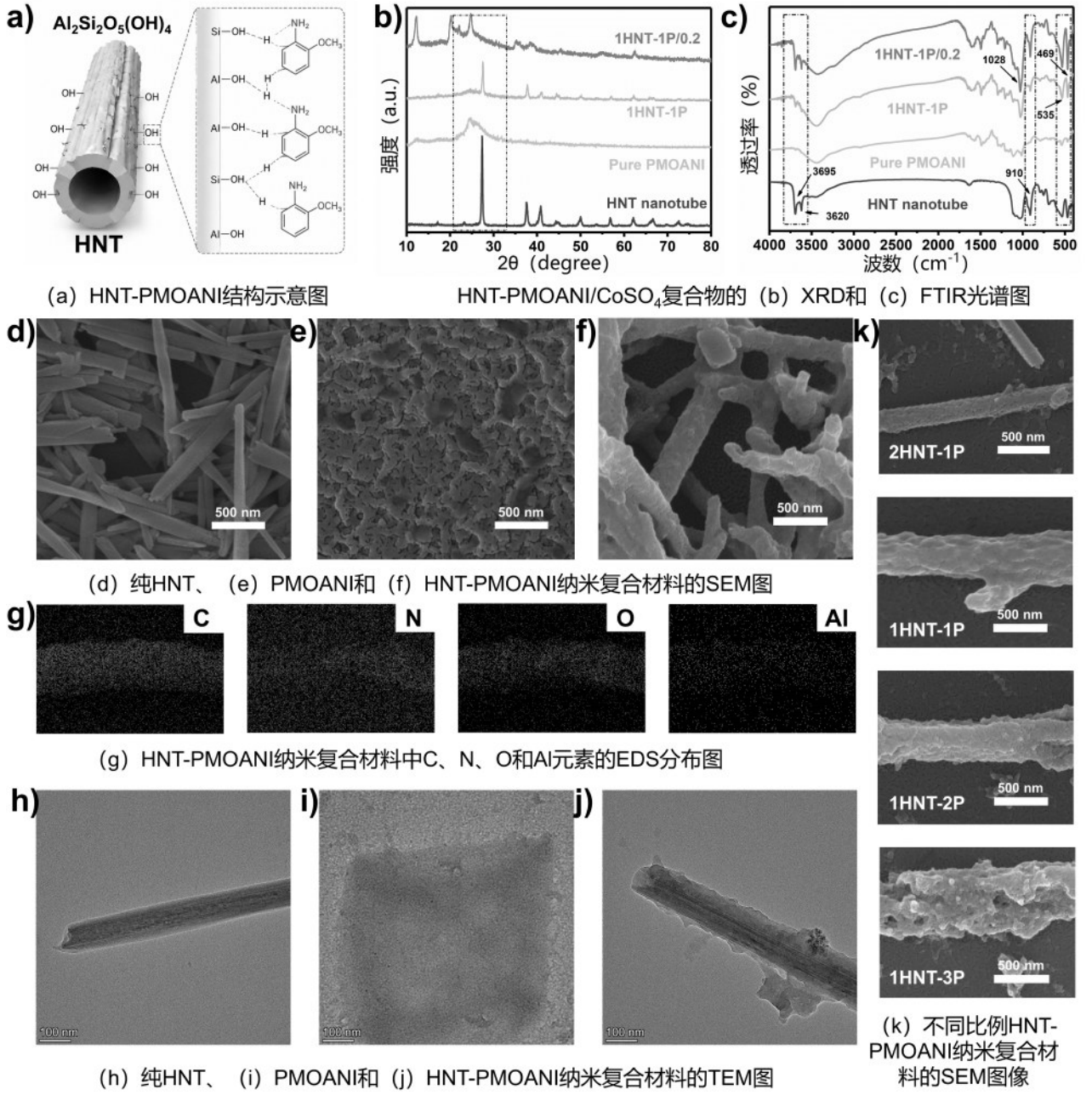


图2　HNT-PMOANI纳米复合材料的结构与形貌表征

Figure 2　Structural and morphological characterization of HNT-PMOANI nanocomposites

改善倍率性能和循环稳定性。透射电子显微镜(TEM)进一步证明HNT-PMOANI纳米复合材料的成功制备以及核壳管道结构。如图2g所示,HNT-PMOANI纳米复合材料的EDS元素分布图中的C、O和N元素主要来源于PMOANI的$-NH_2$官能团以及苯环主链,而Al和O元素主要来源于HNT的硅铝酸盐组分,该元素mapping结果与XRD和FTIR图谱相互验证。在TEM表征中,可以看到HNT表面光滑的单根管状结构(图2h)以及PMOANI致密层状结构(图2i),在经过两者复合后,HNT-PMOANI纳米复合材料呈现出单分散包覆的核壳结构,可以清楚观察到HNT核壳的管状主体,同时管壁外侧出现一层较浅薄的聚合物包覆层以及PMOANI附着形成的粗糙边缘(图2j)。因此,以上各项表征结果均能证明经过HNT的复合后,HNT-PMOANI纳米复合材料由原本致密、无序的聚集形貌转变为核壳管状复合形貌,能够有效增加电极材料与电解液之间的接触面积,为其电容性能提升提供了结构基础。尽管HNT与PMOANI的成功复合能够为后续电容性能的提升提供材料结构基础,但是不同质量比的HNT

与PMOANI的纳米复合材料之间形貌还存在显著差异，而形貌上的差异会显著影响后续的电化学性能。如图2k所示，当MOANI的单体质量比较低时（2HNT-1P，HNT质量:MOANI单体质量 = 1:1），HNT-PMOANI纳米复合材料的管壁较薄且相对光滑，更接近初始HNT的微观形貌，较薄的PMOANI包覆层会在一定程度上降低最终电极材料的质量比电容。随着MOANI单体添加量的增加，PMOANI在HNT管壁上的沉积逐渐增多增厚，导致复合材料的表面粗糙度增加。由此说明，较低的PMOANI包覆层不利于电极材料的质量比电容，而较多的PMOANI包覆层则会影响电解液离子向聚合物层内部的渗透。

2.2 HNT-PMOANI复合电极的性能优化

为了优化出最优的HNT和MOANI单体的质量配比，以获得最佳的电化学性能，通过三电极体系对不同质量比例的复合电极进行性能测试（图3a）。其中，以HNT-PMOANI纳米复合材料修饰电极作为工作电极，参比电极和对电极共同构成电化学测试体系。在电解液中，电解质离子能够向复合电极表面及其内部孔隙区域迁移，并在PMOANI活性位点处发生可逆氧化还原反应。HNT的管状骨架有助于改善PMOANI的堆积状态，使电解液更容易进入复合结构内部，从而提高活性位点利用率。基于优化的微观形貌，HNT-PMOANI复合电极展现出更优的电化学性能，如图3b所示，所有样品在-0.6 V ~ +1.0 V的电压测试范围内均表现出明显的氧化还原峰，说明HNT-PMOANI复合电极的电荷存储主要来自PMOANI的法拉第赝电容反应，并非单纯的双电层吸附。与纯的PMOANI电极相比，在引入HNT进行复合后，电极的CV曲线的活性面积以及峰值电流均得到了明显改善，同时特征氧化还原峰也更加明显，由此表明HNT的引入确实能够改善PMOANI的电化学性能。不同的是，随着PMOANI的占比逐渐增大，电极的峰值电流呈现先增大后减小的趋势，1HNT-1P样品具有最大的峰值电流和活性面积，并且氧化还原峰也更加明显，说明在该质量比例下得到的复合电极能够提供更多的有效电荷存储位点。相比较之下，在相同的电极材料负载量的前提下，2HNT-1P电极中的PMOANI占比较少，电化学活性较弱，导致峰值电流与活性面积都不能得到有效提升。随着PMOANI的含量逐渐增加，过量的聚合物容易形成较厚且致密的包覆层，限制了HNT对离子迁移的促进作用，导致1HNT-2P和1HNT-3P电极的峰值电流呈逐渐下降的趋势，由此说明1HNT-1P电极能够获得最佳的电化学性能。

该测试结果可以通过不同样品的交流阻抗（EIS）测试得到进一步验证，如图3c所示，不同样品电极的Nyquist图均呈现出一条低频区的直线和高频区的半圆，表明电极的电化学过程由电荷转移传质和扩散传质共同控制。其中，高频区半圆弧对应电极/电解液界面的电荷转移阻抗，低频区斜线反映离子扩散及电容行为[21]。图中纯的PMOANI的半圆弧直径较大，说明其电极表面的电荷转移过程受到限制，这是由PMOANI致密的聚合物层导致的。在HNT复合后，由于核壳的管道结构提供了有效的电解质离子的传输通道，测试得到的HNT-PMOANI复合电极的半圆弧发生变化，圆弧半径呈现出先减小后增加的趋势。其中，1HNT-1P电极的Nyquist图在高频区的圆弧半径最小，表明该样品具有最低的电荷转移阻抗。同时，其在低频区的直线部分斜率更大，说明1HNT-1P电极表现出理想的法拉第赝电容和更快的离子传输效率[22]。相比较之下，PMOANI含量过少或过多的复合比例都会对电极的电化学阻抗产生负面影响，这一点可以进一步通过对Nyquist图的等效电路拟合得到证明。通过图3c中的插图电路进行拟合，可以得到不同样品电极的溶液阻抗（R_s）和电荷转移阻抗（R_{ct}）。如图3d所示，由于各个样品电极所采用的电解液、电极连接以及测试条件均保持一致，所以不同样品电极的R_s差异不大（约为12.05 Ω）。然而，受复合材料微观形貌对离子迁移效率的影响，纯的PMOANI的R_{ct}约为11.34 Ω，说明其电荷转移阻抗较大，不利于赝电容储能性能。在与HNT复合后，样品电极的R_{ct}逐渐降低，从2HNT-1P的6.64 Ω降低至1HNT-1P的5.16 Ω，然后再继续增加至1HNT-2P的5.42 Ω和1HNT-3P的9.14 Ω。由此说明1HNT-1P电极具有最低的电荷转移阻抗，这与CV曲线表现出的最优的性能一致。进一步地，通过EIS曲线的电路拟合，可以分析样品电极在低频区影响离子扩散效率的韦伯（*Warburg*）系数，*Warburg*系数与离子扩散阻力密切相关，数值越小，通常说明电解质离子越容易在电极材料中扩散。如图3e所示，纯的PMOANI的系数为4.075，说明其致密的聚合物结构层不利于电解质离子的嵌入；而2HNT-1P电极的*Warburg*系数为1.788，在所有样品电极中是最小值，这是因为此时PMOANI壳

层较薄，HNT的管道形貌能够提供充分的离子迁移通道。随着PMOANI壳层厚度增加，HNT逐渐被包裹覆盖，其离子通道的功能被逐步削弱，因此其*Warburg*系数也逐渐从1HNT−1P的1.976增加到1HNT−3P的3.594。

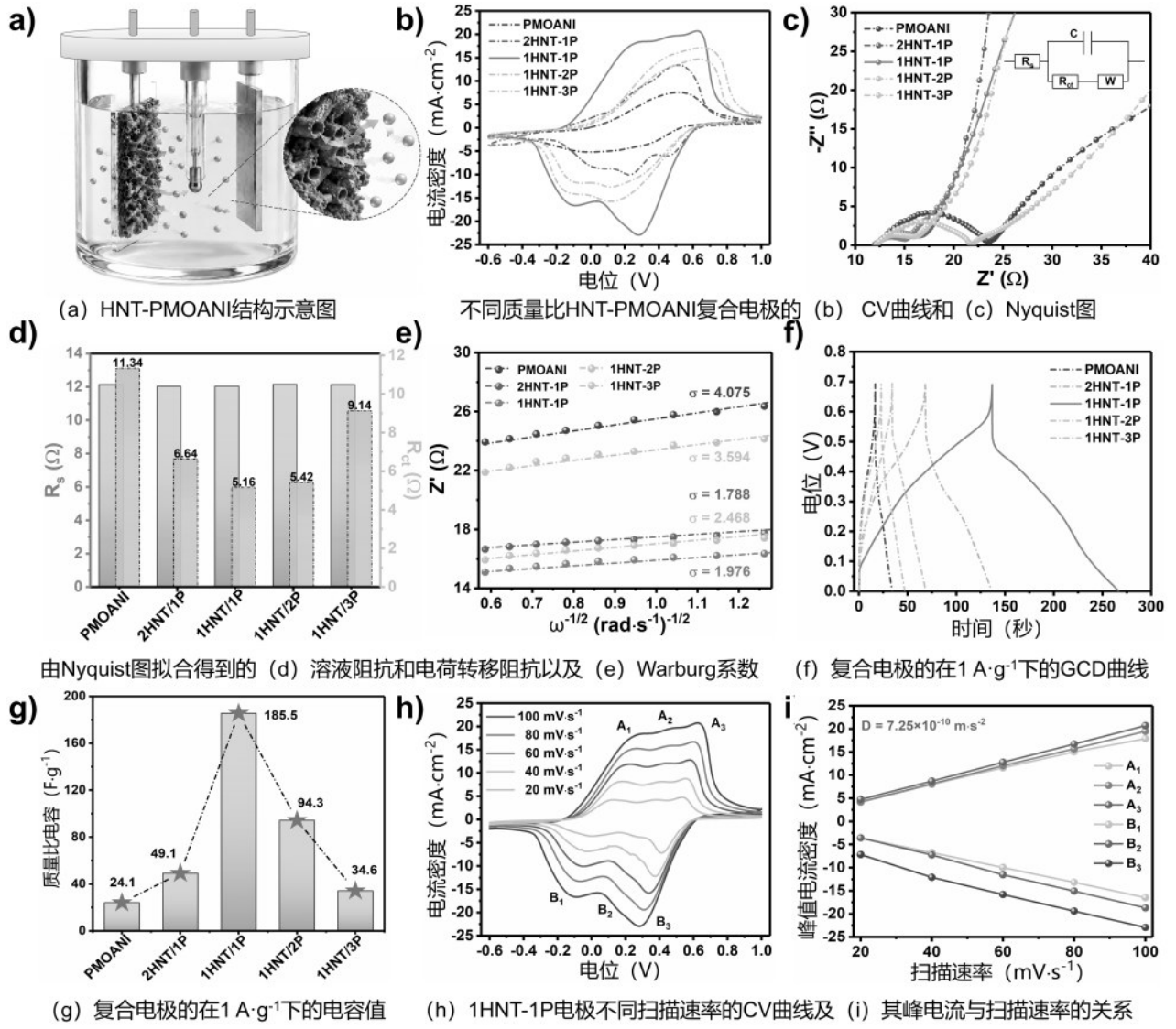


图3　PMOANI和HNT−PMOANI复合电极的性能优化

Figure 3　Performance optimization of PMOANI and HNT−PMOANI composite electrodes

不同样品电极在1 A·g⁻¹电流密度下的恒电流充放电(GCD)曲线同样能得出跟CV曲线和EIS测试一致的优化结果。如图3f所示，不同质量比例的HNT−PMOANI样品电极在0 V ~ 0.7 V电压区间的GCD曲线均表现出非理想的等腰三角形特征，并且在充电期间存在明显的曲线弯曲而在放电期间存在明显的电压降，代表了PMOANI导电聚合物的法拉第赝电容性能。其中，纯的PMOANI电极的充放电时间最短，结合PMOANI的表面形貌分析，可能是致密的聚合物层导致电解质离子未能有效进入深层内部，电极材料的氧化还原反应有限。引入HNT进行复合后，样品电极的GCD充放电时间明显延长，且同样随着PMOANI的占比增加呈现先增加后降低的趋势。其中，1HNT−1P电极的充放电时间明显高于其他比例的样品电极，可以计算得到不同样品电极的质量比电容[23−24]。如图3g所示，在1 A·g⁻¹电流密度下，纯的PMOANI样品电极的比电容仅为24.1 F·g⁻¹，说明PMOANI的致密聚集结构限制了活性位点利用率。需要指出的是，纯PMOANI电极在1 A·g⁻¹下的质量比电容仅为24.1 F·g⁻¹，远低于文献中报道的聚苯胺类材料常规值(100−400 F·g⁻¹)。这一差异并非源于实验操作异常，而是由纯PMOANI

自身致密聚集的微观形貌所决定。从SEM图像(图2e)可以看出,纯PMOANI呈现致密、连续且存在明显裂纹的片状或珊瑚状聚集结构,这种严重团聚导致大量深层活性位点无法与电解液充分接触,实际参与氧化还原反应的聚合物比例极低。EIS测试进一步证实,纯PMOANI的电荷转移阻抗高达11.34 Ω(图3d),远高于所有HNT复合样品;其*Warburg*系数为4.075(图3e),也表明电解质离子在致密结构中的扩散阻力最大。因此,24.1 $F\cdot g^{-1}$的比电容客观反映了未经结构优化的PMOANI因致密堆积导致的活性位点利用率不足,这与文献中经模板法或复合改性后获得高比电容的聚苯胺类材料并不矛盾。该结果也从反面凸显了本工作通过HNT管状骨架和$CoSO_4$协同调控来改善PMOANI电化学性能的必要性和有效性。引入HNT复合后,2HNT-1P样品电极的比电容提高到49.1 $F\cdot g^{-1}$,表明HNT的加入能够改善电极结构,提高赝电容储能性能。1HNT-1P的比电容达到185.5 $F\cdot g^{-1}$,是所有样品电极中最高的比电容,分别约为纯的PMOANI电极的7.7倍和2HNT-1P电极的3.8倍。继续增加PMOANI含量后,1HNT-2P和1HNT-3P的比电容分别下降至94.3 $F\cdot g^{-1}$和34.6 $F\cdot g^{-1}$,说明过量PMOANI并不能带来更高电容,反而会因聚合物堆积和离子传输受限降低实际活性位点利用率。综合CV、EIS、*Warburg*系数和GCD结果可以看出,1HNT-1P样品电极具有最高的氧化还原峰电流、最小的电荷转移阻抗、较低的离子扩散阻力和最高的比电容,在电化学性能和电荷/离子传输之间达到较好平衡,是本工作得到的最优复合比例。因此,后续测试了1HNT-1P样品电极在不同扫描速率下的CV曲线。如图3h所示,随着CV测试的扫描速率由20 $mV\cdot s^{-1}$增加到100 $mV\cdot s^{-1}$,1HNT-1P样品电极的氧化峰和还原峰电流逐渐增大,且曲线仍能保持较清晰的氧化还原峰形,说明1HNT-1P样品电极在较高扫描速率下仍具有较好的可逆赝电容行为[25]。此外,图中可以清晰观察到1HNT-1P样品电极的A_1、A_2、A_3三个氧化峰以及B_1、B_2、B_3三个还原峰[26],通常对应着PMOANI从完全还原态到中间氧化态,再到完全氧化态的逐步氧化过程。随着扫描速率增大,1HNT-1P样品电极的氧化峰向正电位方向轻微移动,还原峰向负电位方向移动,这是电极极化增强和离子扩散滞后造成的常见现象。除此之外,1HNT-1P样品电极的各峰值电流随扫描速率增加呈近似线性变化,说明该电极的电荷储存过程主要受表面快速氧化还原反应控制(图3i)。根据Randles-Sevcik关系计算得到的1HNT-1P样品电极的扩散系数为7.25×10^{-10} $m^2\cdot s^{-1}$,表明电解质离子能够较快地进入电极材料的有效活性区域[27]。

2.3 硫酸钴添加量对HNT-PMOANI复合电极的性能优化

基于HNT对复合材料的形貌设计以及充分的工艺优化,1HNT-1P电极表现出优于纯的PMOANI电极和其他质量比的HNT-PMOANI复合电极的电化学性能。然而,聚苯胺类赝电容材料的质量比电容受到两个因素的限制:一是聚合物链在生长过程中容易发生局部堆积,导致部分氧化还原位点难以与电解液充分接触;二是聚合物电极在充放电过程中需要连续的离子迁移和电荷补偿,如果界面电荷转移阻力较大,材料的实际电容仍会受到限制[28-30]。在确定1HNT-1P的最佳复合比例的基础上,进一步调控PMOANI在HNT表面的界面反应和生长状态是继续提升复合电极性能的关键。因此,本工作进一步在1HNT-1P的合成过程中引入不同质量的硫酸钴作为聚合物掺杂剂,并且对硫酸钴的用量进行优化验证。一方面,Co^{2+}可能与PMOANI链段中的N位点以及$-OCH_3$取代基的含氧位点发生相互作用,影响PMOANI的氧化聚合过程,使PMOANI在HNT表面的沉积更加均匀;另一方面,SO_4^{2-}有望参与聚合物链上的电荷补偿,维持PMOANI的掺杂状态和氧化还原活性[31-33]。基于此,进一步考察不同硫酸钴添加量对1HNT-1P纳米复合材料的微观形貌以及对最终复合电极的电化学性能的影响。图4a-d分别是在1HNT-1P氧化聚合过程中添加了0.1、0.2、0.3和0.4 g硫酸钴后所得的1HNT-1P/x纳米复合材料的SEM图像,所有纳米复合材料均保留了以HNT为核、PMOANI为壳的管状复合形貌,说明硫酸钴的加入并不会破坏由HNT构建的离子传输通道。随着硫酸钴添加量的逐渐增加,PMOANI在HNT表面的聚合沉积状态发生变化:当硫酸钴添加量仅为0.1 g时,1HNT-1P/x纳米复合材料出现较多颗粒状PMOANI沉积,但局部包覆不够均匀(部分区域存在团聚,部分区域包覆明显较少);当添加量增加到0.2 g时,纳米复合材料的管状骨架表面形成较连续且粗糙的PMOANI聚合物包覆层,颗粒分布较均匀;随着硫酸钴的用量进一步增加,1HNT-1P/x纳米复合材料的表面粗糙度进一步增加,且能明显观察到

聚合物管壁变厚，特别是当硫酸钴用量增加到0.4 g时，复合材料出现更多的无规则聚集体，较厚、较致密的PMOANI覆盖层导致整体的管状形貌受到影响，由此说明硫酸钴的用量对于PMOANI的化学氧化聚合过程有促进作用。

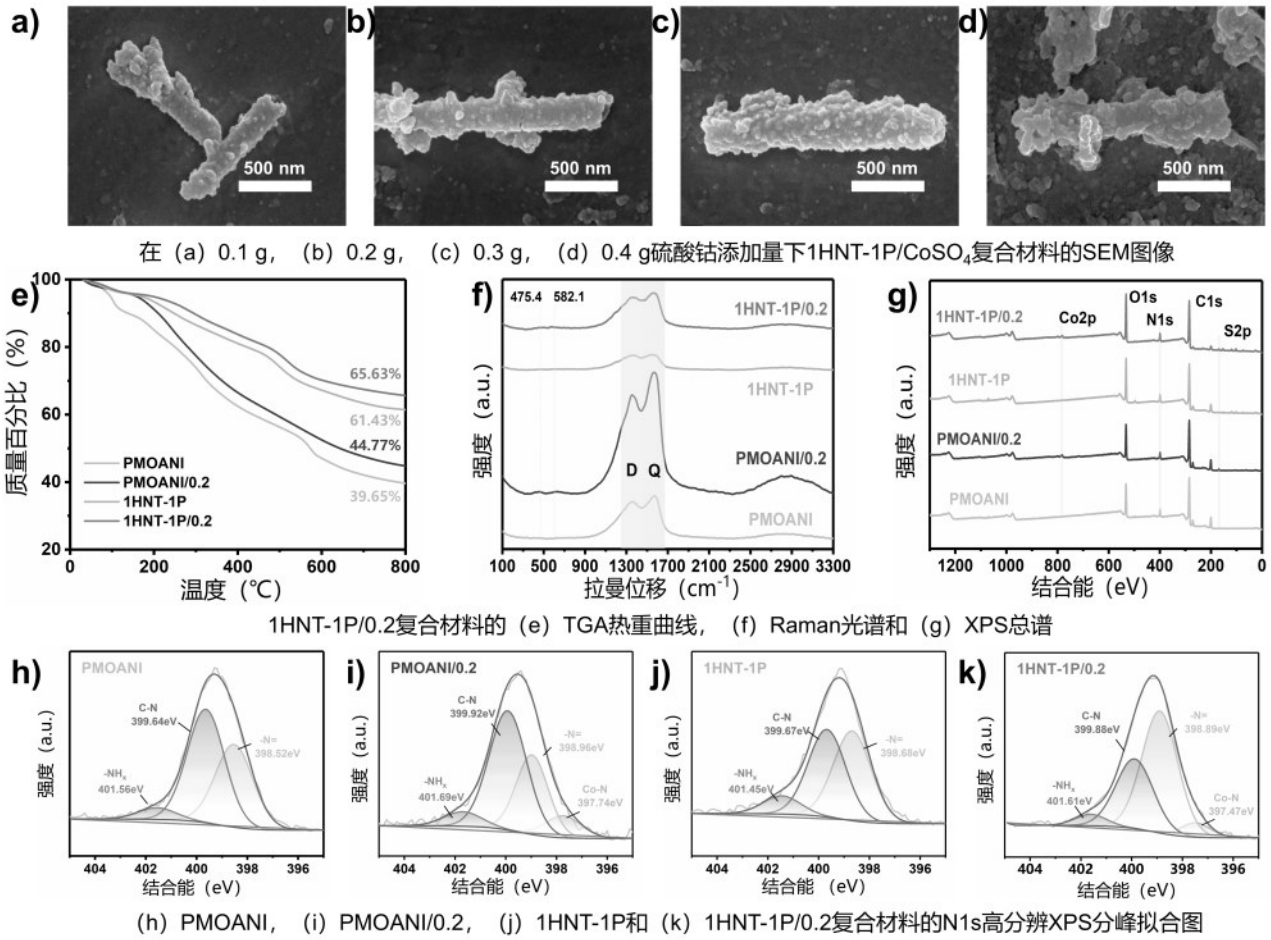
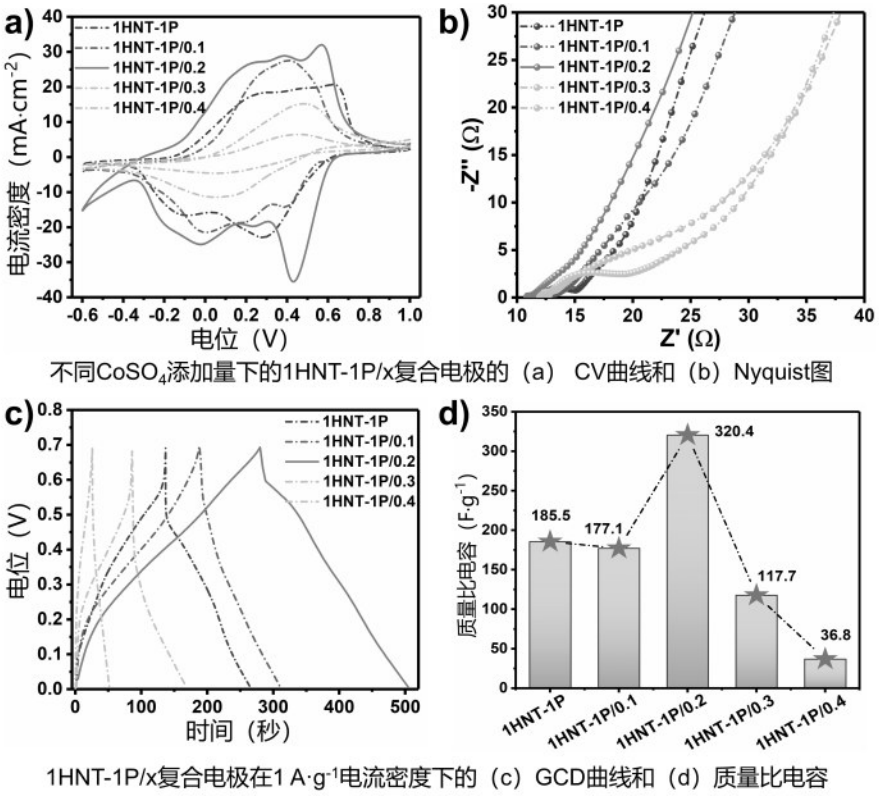


图4 1HNT-1P/$CoSO_4$纳米复合材料结构表征

Figure 4 Structural characterization of 1HNT-1P/$CoSO_4$ nanocomposites

为了深入揭示$CoSO_4$在复合材料中的实际存在状态及其与PMOANI链的具体结合方式，我们补充了热重分析（TGA）、拉曼（Raman）光谱及X射线光电子能谱（XPS）等表征（图4e-k）。首先，从图4e的TGA曲线可以看出，纯PMOANI、PMOANI/0.2、1HNT-1P和1HNT-1P/0.2在800 ℃时的最终残留率分别为39.65%、44.77%、61.43%和65.63%。纯PMOANI与1HNT-1P的残留主要来源于聚合物碳化及HNT无机骨架；而引入$CoSO_4$后，PMOANI/0.2和1HNT-1P/0.2的残留率分别提升了5.12%和4.20%，这直接证实了$CoSO_4$在多次离心洗涤后仍稳定保留在复合材料中，且残留量随掺杂剂用量的增加而增加，与理论掺杂量基本吻合。进一步通过Raman光谱分析$CoSO_4$对PMOANI链结构的影响（图4f）。所有样品在~1350和~1580 cm^{-1}处均出现特征峰，分别对应C－N^+•极化子结构的D带和醌式环C=C伸缩振动的Q带。引入$CoSO_4$后，PMOANI/0.2和1HNT-1P/0.2的D带和Q带强度显著增强且峰形更尖锐，说明Co^{2+}促进了极化子结构的形成并改善了链段有序性。值得注意的是，1HNT-1P/0.2样品在475.4和582.1 cm^{-1}处出现了明显的特征峰，而在未掺杂$CoSO_4$的样品中未观察到，这两个峰可归属于Co-O或Co-N键的振动模式，初步证实了Co^{2+}与PMOANI链上的N/O位点发生了化学配位。XPS（图4g）进一步显示，PMOANI/0.2和1HNT-1P/0.2样品中出现了明显的Co2p和S2p特征峰，再次确认了Co和S元素成功掺杂进入了聚合物基体。为了明确具体结合方式，对N1s高分辨谱图进行了分峰拟合（图4h-k）。如图所示，未掺杂$CoSO_4$的PMOANI和1HNT-1P样品（图4h-j）主要包含C-N

(~399.6 eV)、-NH_x(~401.5 eV)和-N=(~398.6 eV)三个有机氮组分。而在引入$CoSO_4$后的PMOANI/0.2和1HNT-1P/0.2样品中(图4i-k),分峰结果中均出现了一个位于397.74 eV和397.47 eV的新峰,该组分被明确归属于Co-N配位键。同时,原有的C-N峰(从399.67 eV移至399.88 eV)和-N=峰(从398.68 eV移至398.89 eV)均发生了轻微正移,表明Co^{2+}的配位作用改变了N原子周围的电子云密度。综上所述,TGA、Raman和XPS结果相互印证,直接证实了硫酸钴并非简单的物理混合,而是通过Co^{2+}与PMOANI链上的N位点形成Co-N配位键(同时伴随与-OCH_3中O位点的相互作用),SO_4^{2-}作为抗衡离子参与电荷补偿。这种微观化学配位作用有效调控了PMOANI在HNT表面的沉积状态,降低了界面电荷转移阻抗。



不同$CoSO_4$添加量下的1HNT-1P/x复合电极的 (a) CV曲线和 (b) Nyquist图

1HNT-1P/x复合电极在1 A·g^{-1}电流密度下的 (c) GCD曲线和 (d) 质量比电容

图5 硫酸钴添加量的性能优化

Figure 5 Performance optimization of the amount of $CoSO_4$

不同硫酸钴添加量的1HNT-1P/x复合材料的电化学性能也可以通过CV测试得到验证,如图5a所示,所有1HNT-1P/x复合电极均表现出明显的氧化还原峰,与未添加硫酸钴的初始1HNT-1P电极相比,引入适量硫酸钴后的电极的CV曲线活性面积明显增大,峰值电流也得到了提高,由此说明硫酸钴能够改善1HNT-1P/x复合电极的电化学活性。不一样的是,1HNT-1P/0.2复合电极的CV曲线活性面积最大,峰值电流和峰型也最为明显,说明该样品具有更多的可参与反应的活性位点和更快的氧化还原过程。然而,随着硫酸钴的用量进一步增加,1HNT-1P/0.3和1HNT-1P/0.4复合电极的峰电流明显下降,并且CV曲线的活性面积也逐步减小,说明过量硫酸钴反而削弱了1HNT-1P/x复合电极的有效电容储存能力。结合图4c和4d的SEM形貌可以得知,过量硫酸钴可能会导致PMOANI过度沉积,使复合材料的结构变得致密,进而限制了离子迁移效率。同样地,在对不同硫酸钴添加量的1HNT-1P/x复合电极的EIS测试中(图5b)可以看到,1HNT-1P/0.2电极所展现出的Nyquist图的圆弧半径最小,说明其具有最低的电荷转移阻抗和最快的界面反应动力学。相比较之下,1HNT-1P/0.3和1HNT-1P/0.4复合电极的圆弧半径明显增大,特别是0.4 g硫酸钴添加量的样品电极阻抗最高,说明过量硫酸钴不利于电极/电解液界面的电荷传递。进一步对Nyquist图的数据进行等效电路拟合,由于硫

酸钴在电极材料内部的残留，可以看出各1HNT-1P/x复合电极的R_s值有些许差异但基本保持在相近范围内。即便如此，1HNT-1P/0.2复合电极的R_s值依然最小（为10.5 Ω）。此外，未添加硫酸钴的1HNT-1P的R_{ct}为5.16 Ω，添加0.1 g硫酸钴后复合电极的R_{ct}降至4.86 Ω，并且1HNT-1P/0.2复合电极的R_{ct}进一步降低至2.21 Ω，说明硫酸钴能在HNT的基础上进一步改善复合电极的电荷转移能力。然而，当硫酸钴添加量增加到0.3 g时，复合电极的R_{ct}升高至6.11 Ω，并且在添加0.4 g硫酸钴后，复合电极的R_{ct}达到10.41 Ω，明显高于其他样品电极。进一步通过GCD测试来验证硫酸钴添加量对复合电极的电容性能的影响。如图5c所示，与初始1HNT-1P电极相比，1HNT-1P/0.2电极在1 A·g^{-1}电流密度下的充放电时间显著延长，而1HNT-1P/0.1电极的放电时间略短于初始1HNT-1P，说明较低添加量虽然降低了部分界面阻抗，但对整体容量提升并不充分。然而，1HNT-1P/0.3和1HNT-1P/0.4的放电时间明显缩短，其中1HNT-1P/0.4电极最短，表明过量硫酸钴会降低复合电极的有效比电容。进一步计算得到1HNT-1P/0.1电极的比电容为177.1 F·g^{-1}，与初始未添加硫酸钴的1HNT-1P电极（185.5 F·g^{-1}）相比略有下降（图5d）。添加0.2 g硫酸钴后，1HNT-1P/0.2复合电极的比电容显著提高至320.4 F·g^{-1}，是所有样品中的最高值，约为初始1HNT-1P电极的1.73倍。继续增加硫酸钴添加量后，1HNT-1P/0.3和1HNT-1P/0.4复合电极的比电容分别下降至117.7和36.8 F·g^{-1}，说明适量硫酸钴能够调控PMOANI在HNT表面的生长，使复合材料形成更有利于电荷储存的粗糙包覆结构，并降低界面电荷转移阻抗；过量硫酸钴则可能导致聚合物沉积失衡和结构堵塞，使活性位点利用率下降，进而降低最终的质量比电容。因此，结合SEM、CV、EIS和GCD结果可以看出，1HNT-1P/0.2复合电极具有最均匀且粗糙的管状包覆形貌、最大的CV曲线活性面积、最高的氧化还原峰电流、最低的R_s和R_{ct}值以及最高的比电容，后续将对该最佳比例下的复合电极进行性能测试。

2.4 1HNT-1P/0.2复合电极的储能性能及机理分析

在优化HNT和PMOANI质量占比以及硫酸钴用量的基础上，1HNT-1P/0.2复合电极在离子迁移和界面电荷传递方面均优于其他样品电极，具有最低的电荷转移阻抗和最高的比电容。因此，进一步对1HNT-1P/0.2复合电极进行CV、GCD、倍率性能和循环稳定性测试，以评价其作为赝电容电极材料的综合储能性能。如图6a所示，1HNT-1P/0.2复合电极在20-100 mV·s^{-1}不同扫描速率下的CV曲线均表现出明显的氧化还原峰，说明该电极的电荷储存主要来源于PMOANI的可逆法拉第反应。随着扫描速率逐渐增大，1HNT-1P/0.2复合电极的峰值电流和活性面积同步扩大，同时可以观察到A_1、A_2、A_3三个氧化峰以及B_1、B_2、B_3三个还原峰，说明该电极具有较好的反应可逆性和电荷储存能力。进一步分析1HNT-1P/0.2复合电极的氧化还原峰电流与扫描速率之间的关系，如图6b所示，对于理想扩散控制过程，电极的峰电流通常与扫描速率的平方根相关，而在本体系中，A_1、A_2、A_3三个氧化峰以及B_1、B_2、B_3三个还原峰的峰电流均随扫描速率增加而增大，并呈现近似线性，表明电解质离子能够较快到达活性区域，扩散阻力相对较小。此外，可以根据Randles-Sevcik关系计算出1HNT-1P/0.2复合电极的离子扩散系数为9.14×10^{-10} m^2·s^{-1}，高于未添加硫酸钴的1HNT-1P电极（7.25×10^{-10} m^2·s^{-1}），由此说明添加0.2 g硫酸钴不仅降低了界面电荷转移阻抗，也改善了电解质离子在复合电极中的迁移过程。为了进一步定量区分表面电容控制过程和扩散控制过程，对1HNT-1P/0.2复合电极电荷储存的贡献，采用Dunn方法对CV曲线进行了分析[34]。如图6c所示，在20、40、60、80和100 mV·s^{-1}扫描速率下，1HNT-1P/0.2复合电极的赝电容（表面电容控制）贡献比例分别为84.6%、88.3%、91.7%、93.5%和95.4%。该结果表明，1HNT-1P/0.2复合电极的电荷储存以表面快速氧化还原反应为主，扩散控制过程的贡献占比较小（在高扫描速率下不足15%），这与图6b中峰电流与扫描速率之间的近似线性关系相互印证。需要指出的是，本工作所研究的多孔复合电极材料体系，采用Randles-Sevcik方程计算得到的离子扩散系数并非严格的物理化学绝对值，这主要是因为该方程的严格适用前提是半无限线性扩散控制且电活性物质浓度已知，而本体系中PMOANI为固态电活性层，且多孔复合电极内部的离子扩散路径较为复杂。因此，文中给出的1HNT-1P（7.25×10^{-10} m^2·s^{-1}）和1HNT-1P/0.2（9.14×10^{-10} m^2·s^{-1}）应被视为表观扩散系数，其意义在于同一测试条件下不同样品之间的定性比较，用于反映$CoSO_4$添

加前后电解质离子在复合电极中迁移能力的相对变化。该表观扩散系数的变化趋势与EIS测试中*Warburg*系数的降低(从1.976降至1.739)以及电荷转移阻抗R_{ct}的降低(从5.16 Ω降至2.21 Ω)相互佐证,共同说明适量$CoSO_4$的引入改善了复合电极的离子迁移和界面电荷传递过程,但受限于电极的复杂扩散路径和活性物质浓度定义困难,不宜作为绝对扩散系数进行过度解释。

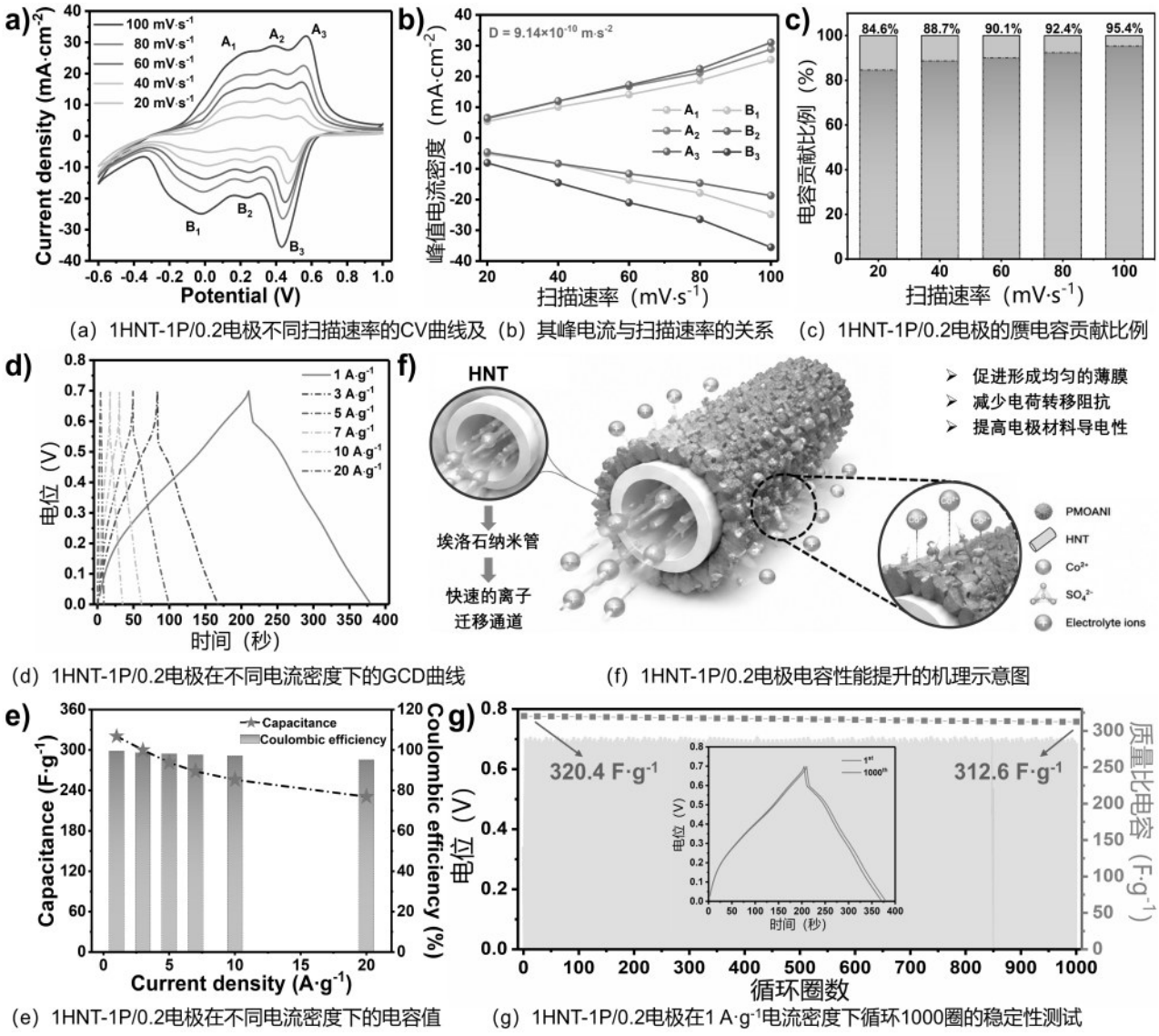


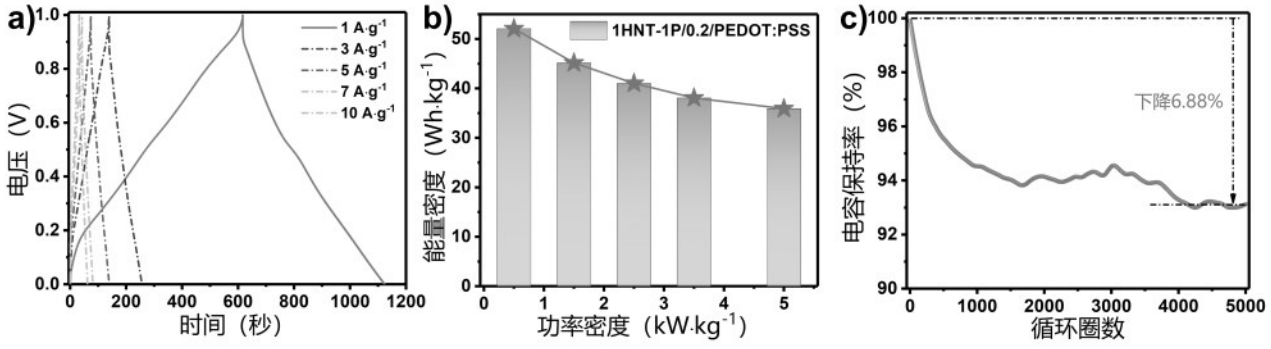
图6 1HNT-1P/0.2复合电极的电化学行为及储能机理

Figure 6 Electrochemical behavior and energy storage mechanism of 1HNT-1P/0.2 composite electrode

图6d为1HNT-1P/0.2复合电极在1、3、5、7、10和20 A·g^{-1}不同电流密度下的GCD曲线,如图所示,不同电流密度下充电曲线和放电曲线均能保持较好的对应关系,所有曲线均表现出非理想的等腰三角形特征,若根据充放电时间计算库伦效率,1HNT-1P/0.2复合电极在不同电流密度下的库伦效率分别为99.5%、98.6%、98.1%、97.6%、97.1%和95.1%,表明该电极具有较好的电化学可逆性[35]。在1 A·g^{-1}电流密度下,1HNT-1P/0.2复合电极具有最长的放电时间,对应最高的质量比电容。随着电流密度增加,复合电极的充放电时间逐渐缩短,这是因为高电流密度下离子扩散和电荷补偿时间减少,电极材料的部分活性位点不能充分参与反应。即便如此,1HNT-1P/0.2复合电极在20 A·g^{-1}的电流密度下的GCD曲线仍保持较好的对称性,说明1HNT-1P/0.2具有较好的快速充放电能力,该结果与CV曲线中清晰的氧化还原峰和EIS测试中较低的阻抗相互吻合。图6e为1HNT-1P/0.2复合电极在不同电

流密度下计算得到的倍率性能，在1 A·g^{-1}电流密度下，该电极的比电容为320.4 F·g^{-1}。随着电流密度升高，复合电极的比电容逐渐下降，当电流密度逐渐增加到3、5、7、10和20 A·g^{-1}时，复合电极的比电容分别为300.1、281.4、268.3、255.8和230.7 F·g^{-1}。即使在20 A·g^{-1}的高电流密度下，1HNT-1P/0.2复合电极仍能保持较高的比电容，其原因在于HNT的一维管状结构有效缩短了电解质离子的扩散路径，PMOANI粗糙的包覆层则能提供丰富的赝电容位点，而适量硫酸钴的加入协同降低了电极界面电荷转移阻力，使电极在快速充放电过程中仍能保持较高的电荷储存能力[36]。

1HNT-1P/0.2复合电极电容性能的提升可以从HNT和硫酸钴的协同调控作用理解，如图6f所示，HNT具有一维核壳管状结构，不仅可以作为电解质离子快速迁移的通道，还可以作为聚合物原位生长的无机支撑骨架，使PMOANI在HNT管状表面沉积，从而暴露更多可接触的氧化还原位点。此外，适量硫酸钴的引入在合成过程中调节了PMOANI的沉积状态，使聚合物包覆层更加均匀，进而降低了界面电荷转移阻抗。同时，引入的Co^{2+}可能与PMOANI链段中的N位点以及甲氧基的O位点发生相互作用，影响PMOANI聚合物链的生长方式；而引入的SO_4^{2-}则可能参与聚合物链的电荷补偿过程，有助于维持PMOANI的氧化还原活性。因此，1HNT-1P/0.2复合电极在离子迁移和电荷转移之间达到较好的平衡，最终表现出较高的质量比电容和较好的倍率性能。最后，对1HNT-1P/0.2复合电极的循环稳定性进行测试，以验证其实际应用潜力。如图6g所示，1HNT-1P/0.2复合电极在1 A·g^{-1}电流密度下经过1000次连续充放电后，电极的电容保持率仍然能保持在97.6%（从320.4 F·g^{-1}下降到312.6 F·g^{-1}），并且电极第1圈和第1000圈的GCD曲线基本重合，说明1HNT-1P/0.2复合电极在长时间充放电过程中具有优异的循环稳定性。因此，基于HNT的骨架支撑以及硫酸钴的协同作用，1HNT-1P/0.2复合电极展现出卓越的赝电容储能能力以及稳定性，具有广阔的应用前景。



1HNT-1P/0.2/PEDOT:PSS器件的（a）GCD曲线，（b）能量密度和功率密度及（c）循环稳定性测试

图7 非对称两电极器件电化学性能评估

Figure 7 Electrochemical performance evaluation of asymmetric two electrode devices

为了进一步评估1HNT-1P/0.2复合电极的实际应用潜力，我们以该复合电极为正极、PEDOT:PSS为负极、高氯酸锂/PC/PMMA作为凝胶电解质，组装了非对称两电极器件（1HNT-1P/0.2/PEDOT:PSS），并在两电极体系下进行了GCD测试、能量密度/功率密度计算及循环稳定性测试（图7）。如图7a所示，器件在1、3、5、7和10 A·g^{-1}不同电流密度下的GCD曲线均表现出较好的对称性，电压窗口为0-1.0 V，说明该器件具有较好的快速充放电能力。根据GCD曲线计算得到器件的能量密度和功率密度（图7b），在功率密度为0.5 kW·kg^{-1}时，器件的能量密度达到最高值约52.17 Wh·kg^{-1}；随着功率密度增加至5 kW·kg^{-1}，能量密度仍能保持在约35.94 Wh·kg^{-1}，表明该器件在保持较高能量密度的同时具备良好的功率输出能力。此外，如图7c所示，1HNT-1P/0.2/PEDOT:PSS器件在5000次连续充放电循环后，电容保持率仍高达93.12%（仅下降6.88%），表明该复合电极在实际两电极器件工况下具有优异的长期循环稳定性。上述两电极体系的测试结果与三电极体系中的优异性能相互印证，进一步证实了1HNT-1P/0.2复合电极在赝电容储能领域具有良好的实际应用前景。

3 结 论

本工作利用HNT作为核壳管状支撑骨架，通过原位氧化聚合制备了HNT-PMOANI复合电极，并进一步引入硫酸钴调控PMOANI的生长过程和界面反应环境，成功改善了PMOANI因形貌致密聚集而导致的离子传输受限和活性位点利用不足的问题，进而得到了具有高比电容和优异循环稳定性的1HNT-1P/0.2复合电极。实验结果表明，HNT的引入能够明显改善PMOANI的堆积状态，使聚合物沿管状骨架分布，增加电极材料与电解液的接触面积，改善离子迁移效率。在确定最佳的HNT-PMOANI复合比例后，适量硫酸钴的加入进一步提高了复合电极的电化学性能，其中1HNT-1P/0.2复合电极表现出最佳的综合性能，其质量比电容达到320.4 $F\cdot g^{-1}$，同时在1000次循环后仍保持97.6%的初始电容。以此1HNT-1P/0.2复合电极为基础，组装得到的非对称两电极器件在功率密度为0.5 $kW\cdot kg^{-1}$时能量密度达到约50 $Wh\cdot kg^{-1}$，且经过5000次连续充放电循环后电容保持率仍高达93.12%，表明该复合电极在实际器件工况下兼具较高的能量密度、良好的功率输出能力和优异的长期循环稳定性。由此说明，HNT和硫酸钴二者协同提高了PMOANI氧化还原活性位点的利用率，使复合电极在比电容、倍率性能和循环稳定性之间取得良好平衡，进而为通过无机骨架支撑和金属盐辅助实现PMOANI基赝电容材料储能性能的提升提供参考。

参考文献

[1] Dinh K H, Whang G, Huve M, et al. High capacitance porous ruthenium nitride films with high rate capability for micro-supercapacitors[J]. Small, 2024, **20**(40): 2402607.

[2] Islam M R, Afroj S, Novoselov K S, et al. Inkjet-printed 2D heterostructures for smart textile micro-supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(52): 2410666.

[3] Jrondi A, Simon P, Chaillou J, et al. Sputtered molybdenum nitride films for asymmetric micro-supercapacitors in aqueous electrolyte[J]. Energy Storage Materials, 2025, **80**: 104399.

[4] Deebansok S, Deng J, Le Calvez E, et al. Capacitive tendency concept alongside supervised machine-learning toward classifying electrochemical behavior of battery and pseudocapacitor materials [J]. Nature Communications, 2024, **15**: 1133.

[5] Yip B R P, Chen C F, Jiang Y, et al. Aqueous asymmetric pseudocapacitor featuring high areal energy and power using conjugated polyelectrolytes and $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 7984.

[6] Liao P, Geng Z Y, Zhang X, et al. High-performance $Ti_3C_2T_x$ achieved by polyaniline intercalation and gelatinization as a high-energy cathode for zinc-ion capacitor[J]. Nano Research, 2024, **17**(6): 5305-5316.

[7] Liang J X, Rawal A, Wang B Y, et al. Nanoconfined supercooled water in hydrated two-dimensional polyaniline for sub-zero solid-state zinc-ion hybrid capacitor[J]. Small, 2024, **20**(46): 2402016.

[8] Qi Y E, Li G D, Cao Y J, et al. Polymer configuration regulates zinc storage capacity of a layered vanadium oxide cathode[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(42): 18315-18326.

[9] Liu S L, Li J T, Feng G G, et al. Layer-by-layer films of poly(*o*-methoxyaniline) and poly(*o*-aminophenol) synthesized by electropolymerization for electrochemical energy storage[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, **7**(21): 14508-14520.

[10] Wang C, Li J T. Layer-by-layer electrodeposition of poly(o-methoxyaniline)/nickel composites as the electrode material for aqueous charge storage[J]. Journal of Energy Storage, 2026, **176**: 123340.

[11] Luo H, Kaneti Y V, Ai Y, et al. Nanoarchitectured porous conducting polymers: from controlled synthesis to advanced applications[J]. Advanced Materials, 2021, **33**(29): 2007318.

[12] 陈奥, 胡广, 盛全康, 等. 导电玻璃上原位电化学沉积有序聚吡咯纳米阵列及电化学性能[J]. 化工进展, 2025, **44**(11): 6534-6541.
Chen A, Hu G, Sheng Q K, et al. *In-situ* electrochemical deposition of ordered polypyrrole nanoarrays on conductive glass and its electrochemical performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(11): 6534-6541.

[13] Xue Y, Chen S, Yu J R, et al. Nanostructured conducting polymers and their composites: synthesis methodologies, morphologies and applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, **8**(30): 10136-10159.

[14] 徐东, 田杜, 陈龙, 等. 聚苯胺/二氧化锰/聚吡咯复合纳米球的制备及其电化学储能性[J]. 化工学报, 2023, **74**(3): 1379-1389.
Xu D, Tian D, Chen L, et al. Preparation and electrochemical energy storage of polyaniline/manganese dioxide/polypyrrole composite nanospheres[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(3): 1379-1389.

[15] Hong R Z, Zhao X J, Lu R Y, et al. Fabrication of polypyrrole hollow nanospheres by hard-template method for supercapacitor electrode material[J]. Molecules, 2024, **29**(10): 2331.

[16] Woodson M, Liu J. Guided growth of nanoscale conducting polymer structures on surface-functionalized nanopatterns[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, **128**(11): 3760-3763.

[17] Ren J Y, Zhang S H, Yan B, et al. Solution-processable core/shell structured nanocellulose/poly(o-Methoxyaniline) nanocomposites for electrochromic applications[J]. Cellulose, 2020, **27**(16): 9467-9478.

[18] Zhang S H, Chen S, Yan B, et al. Solution-processable and patternable poly(*o*-methoxyaniline)-BasedNanocomposite film for large-AreaElectrochromic display with large optical modulation and UltrafastResponse speed[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, **124**(20): 10898-10906.

[19] Noskov Y, Ogurtsov N, Bliznyuk V, et al. Synthesis and properties of core - shell halloysite - polyaniline nanocomposites[J]. Applied Nanoscience, 2022, **12**(4): 1285-1294.

[20] Hu F, Xu J L, Zhang S H, et al. Core/shell structured halloysite/

polyaniline nanotubes with enhanced electrochromic properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, **6**(21): 5707-5715.

[21] Perdana M Y, Johan B A, Abdallah M, et al. Understanding the behavior of supercapacitor materials *via* electrochemical impedance spectroscopy: a review[J]. The Chemical Record, 2024, **24**(5): e202400007.

[22] Nasit M, Vij A, Kumari K, et al. Fabrication and improvement in the electrochemical performance of a 2D g-C_3N_4-based symmetric supercapacitor device[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, **1013**: 178428.

[23] Peng H C, Wang H B, Wang Y P, et al. Achieving a highly safe supercapacitor *via* the combination of a temperature-responsive hydrogel-electrolyte and electrochromic electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, **10**(38): 20302-20311.

[24] 赵少飞, 刘鹏, 李婉萍, 等. 一步电沉积法制备硫化镍/泡沫镍材料及其赝电容性能研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(4): 1836-1843.
Zhao S F, Liu P, Li W P, et al. One-step electrodeposition and pseudocapacitance properties of 3D Ni3S2 supported on Ni foam [J]. CIESC Journal, 2020, **71**(4): 1836-1843.

[25] Xi S, Qian X L, Cheng X M, et al. One-step depositing method of PAni/MnO_2 composites for enhanced supercapacitor performance [J]. IScience, 2025, **28**(2): 111774.

[26] Dutta P, Karumuthil S C, Roy R, et al. Highly stable poly(*o*-methoxyaniline)/WO_3-nanoflower composite-based electrochromic supercapacitors with real-time charge indication [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, **5**(6): 4088-4099. [LinkOut]

[27] Afzal A M, Muzaffar N, Iqbal M W, et al. Exploring the charge storage mechanism in high-performance Co@MnO_2-based hybrid supercapacitors using Randles - Ševčík and Dunn′s models[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2024, **54**(1): 65-76.

[28] Bryan A M, Santino L M, Lu Y, et al. Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage[J]. Chemistry of Materials, 2016, **28**(17): 5989-5998.

[29] Shen Y Y, Qin Z Y, Li T, et al. Boosting the supercapacitor performance of polyaniline nanofibers through sulfonic acid assisted oligomer assembly during seeding polymerization process [J]. Electrochimica Acta, 2020, **356**: 136841.

[30] Potphode D D, Sivaraman P, Mishra S P, et al. Polyaniline/partially exfoliated multi-walled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, **155**: 402-410.

[31] Alesary H F, Ismail H K, Mohammed M Q, et al. A comparative study of the effect of organic dopant ions on the electrochemical and chemical synthesis of the conducting polymers polyaniline, poly(o-toluidine) and poly(o-methoxyaniline) [J]. Chemical Papers, 2021, **75**(10): 5087-5101.

[32] Biondo M M, Medeiros de Oliveira L, Lima S X, et al. Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, **1205**: 127588.

[33] Xie Y B, Chen Y C. Experimental and computational investigation of Cu-N coordination bond strengthened polyaniline for stable energy storage[J]. Journal of Materials Science, 2021, **56**(16): 10135-10153.

[34] Chen B, Yang Q, Yang Y, et al. PANI doped with carbon quantum dots for the asymmetric high-performance solid-state electrochromic supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2025, **633**: 236407.

[35] Tadesse M G, Ahmmed A S, Lübben J F. Review on conductive polymer composites for supercapacitor applications[J]. Journal of Composites Science, 2024, **8**(2): 53.

[36] Li L, Meng J, Zhang M T, et al. Recent advances in conductive polymer hydrogel composites and nanocomposites for flexible electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Communications, 2021, **58**(2): 185-207.