

基于CdS/CdSe/PANI纳米复合材料构建超级电容器及其性能研究

高梦萍, 黄好晴, 贺孜博, 王家佳*

滁州学院材料与化学工程学院, 安徽 滁州

收稿日期: 2026年6月11日; 录用日期: 2026年7月9日; 发布日期: 2026年7月16日

摘要

文章采用原位化学氧化聚合法制备CdS/CdSe/PANI三元纳米复合电极材料, 用于构建超级电容器储能体系。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)及傅里叶变换红外光谱(FTIR)对复合材料的微观形貌与晶体结构进行系统表征, 并借助循环伏安法(CV)、计时电位法(CP)及交流阻抗法(EIS)等电化学测试手段, 全面评估所构建超级电容器的储能性能。实验结果表明, 该三元复合材料呈现典型的核壳包覆结构, 聚苯胺(PANI)所构建的连续导电网络与CdS、CdSe半导体纳米粒子的赝电容效应形成协同作用, 显著提升电极储能性能。在5 mol/L KOH电解液中, 当电流密度为1 A/g时, 电极比电容可达587.03 F/g; 电流密度提升至10 A/g时, 比电容仍能保持355.65 F/g, 展现出良好的倍率性能。经间隔7天充放电循环测试后, 最终电容保留率为57.5%; 1200次充放电循环后仍保持初始比电容的50%, 表明该复合材料具备优异的电化学性能与循环稳定性, 在超级电容器电极材料领域具有潜在的应用价值。

关键词

超级电容器, 硒化镉, 硫化镉, 聚苯胺, 电化学性能

Fabrication of Supercapacitors Based on CdS/CdSe/PANI Nanocomposites and Their Performance Study

Mengping Gao, Haoqing Huang, Zibo He, Jiajia Wang*

School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

Received: June 11, 2026; accepted: July 9, 2026; published: July 16, 2026

*通讯作者。

文章引用: 高梦萍, 黄好晴, 贺孜博, 王家佳. 基于 CdS/CdSe/PANI 纳米复合材料构建超级电容器及其性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 105-119. DOI: 10.12677/ms.2026.167160

Abstract

CdS/CdSe/PANI ternary nanocomposite electrode materials were prepared by *in-situ* chemical oxidation polymerization for the construction of a supercapacitor energy storage system. The microstructure and crystal structure of the composites were systematically characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The energy storage performance of the constructed supercapacitors was comprehensively evaluated by means of cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The experimental results show that the ternary composite material exhibits a typical core-shell coating structure. The continuous conductive network constructed by polyaniline (PANI) has a synergistic effect with the pseudocapacitance effect of CdS and CdSe semiconductor nanoparticles, which significantly improves the energy storage performance of the electrode. In a 5 mol/L KOH electrolyte, when the current density is 1 A/g, the electrode specific capacitance can reach 587.03 F/g; when the current density is increased to 10 A/g, the specific capacitance can still maintain 355.65 F/g, showing good rate performance. After 7 days of charge-discharge cycle test, the final capacitance retention rate is 57.5%. After 1200 charge-discharge cycles, it still maintains 50% of the initial specific capacitance, indicating that the composite material has excellent electrochemical performance and cycle stability, and has potential application value in the field of supercapacitor electrode materials.

Keywords

Supercapacitor, Cadmium Selenide, Cadmium Sulfide, Polyaniline, Electrochemical Performance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着化石能源的持续消耗与环境污染问题的日益突出, 开发高效、清洁的能量转换与存储器件已成为材料科学领域的研究热点[1]。在各类电化学储能装置中, 超级电容器凭借功率密度高、充放电响应快、循环寿命长以及能在较宽温度范围内稳定工作等独特优势, 在消费电子、电动交通工具及电网调频等多个领域展现出广阔的应用前景[1]。但相较于锂离子电池, 超级电容器的能量密度仍存在明显短板, 这使得它在诸多需要长续航的场景中难以单独应用。因此, 在维持高功率输出的同时提升能量密度, 成为当前超级电容器研究领域亟待突破的核心难题。

电极材料的选择与微观结构设计, 是决定超级电容器储能行为的关键因素。根据电荷存储原理, 电极材料主要分为两类: 一类是依靠静电吸附形成双电层进行储能的碳材料, 另一类是通过表面快速法拉第反应贡献容量的赝电容材料[1]。碳材料虽具有良好的导电性和结构稳定性, 但其比电容受限于比表面积, 无法充分发挥储能潜力; 而导电聚合物、过渡金属氧化物或硫化物等赝电容材料, 可通过高度可逆的氧化还原过程实现更高的电荷存储量, 应用前景更为广阔[2]。

聚苯胺(PANI)作为一种典型的导电聚合物, 因其单体成本低廉、合成工艺简便、掺杂/脱掺杂过程可逆性强等特点, 在超级电容器电极材料研究中受到广泛关注[2]。但纯 PANI 在反复充放电过程中, 分子链易发生体积膨胀与收缩, 导致结构坍塌, 进而造成容量快速衰减[3], 这一问题严重限制了其实际应用。

将 PANI 与具有高比表面积或独特电子结构的纳米材料进行复合，是缓解上述缺陷、提升电极性能的有效策略。

硫化镉(CdS)和硒化镉(CdSe)均属于金属硫族化合物中的直接带隙半导体。纳米尺度的 CdS 和 CdSe 不仅具有可观的比表面积，其表面原子还具备较高的化学活性，能够为赝电容反应提供丰富的活性位点[4]-[6]。已有研究表明，CdS 与氧化石墨烯等碳基材料复合后，可显著改善电极的电荷传输效率与循环可逆性[7]；CdSe 则因其窄带隙和高光吸收系数，在光电化学传感与光伏器件领域表现突出[8]，但目前其在超级电容器领域的应用探索仍相对有限。

基于上述研究背景，本工作设计并制备了由聚苯胺、硒化镉与硫化镉组成的三元纳米复合电极材料，系统探究其在超级电容器中的应用可行性。通过 XRD、SEM 等表征手段剖析复合材料的晶相构成与微观形貌特征，采用 CV、CP 及 EIS 等电化学测试方法，评估电极的氧化还原反应活性、离子输运动力学及界面电荷转移特性，旨在为导电聚合物与金属硫化物异质结构在高性能储能器件中的设计与应用，提供实验依据与理论参考。

2. 实验部分

2.1. 实验主要试剂与实验仪器

2.1.1. 实验试剂

本实验所用各类试剂的具体规格及生产厂家如表 1 所示，所有试剂均直接使用，未进行进一步提纯处理。

Table 1. Experimental reagents
表 1. 实验试剂

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
苯胺	C ₆ H ₇ N	99.5%	上海麦克林生化科技有限公司
硒粉	Se	99.9%	上海麦克林生化科技有限公司
氯化镉	CdCl ₂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
氯化钾	KCl	AR	上海麦克林生化科技有限公司
3-巯基丙酸(MPA)	C ₃ H ₆ O ₂ S	99.01%	上海麦克林生化科技有限公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	国药化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	国药化学试剂有限公司
聚偏二氟乙烯(PVDF)	(CH ₂ F ₂) _x	/	上海毕得医药科技股份有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	C ₅ H ₉ NO	99.5%	上海毕得医药科技股份有限公司
硫代乙酰胺(TAA)	C ₂ H ₅ NS	98.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
过硫酸钾	K ₂ S ₂ O ₈	AR	江苏强盛功能化学股份有限公司
亚硫酸氢钠	NaHSO ₃	58.5%~65.0%	天津博迪化工股份有限公司
亚铁氰化钾	K ₄ Fe(CN) ₆	99.5%	上海实验试剂有限公司
铁氰化钾	K ₃ Fe(CN) ₆	AR	徐州试剂厂
乙炔黑	/	/	赛博电材料化学

2.1.2. 实验仪器

实验所用仪器见表 2，所有仪器在使用前均进行校准调试，确保测试数据的准确性。

Table 2. Experimental instruments
表 2. 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电化学工作站	CHI660D	上海辰华仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101D	巩义市予华仪器有限责任公司
台式高速离心机	Cenlee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温干燥箱	DHG-9011A	上海精宏实验设备有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	iS50	美国尼科拉仪器有限公司
X 射线衍射仪	Ultima IV	株式会社理学公司
电子分析天平	FA1204B	上海越平科学仪器有限公司
氮气罐	/	南京特种气体厂有限公司
压片机	T725009	合肥科晶材料技术有限公司

2.2. 纳米材料的制备

2.2.1. CdS 的制备

采用溶液热法制备 CdS 纳米材料，在已有文献研究基础上进行工艺优化，具体步骤如下：称取 0.73 g CdCl₂ 固体置于 250 mL 三颈烧瓶中，加入 200 mL 二次水使其完全溶解，随后加入 860 μL 3-巯基丙酸 (MPA) 作为表面修饰剂，搅拌均匀后向体系中通入氮气 15 min，以除去溶液中的氧气。用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 11 左右，再将 0.32 g 硫代乙酰胺(TAA)缓慢加入上述溶液中，搅拌均匀后将三颈烧瓶置于恒温水浴中，在 80℃ 条件下反应 2 h，得到亮黄色溶液。反应结束后，将冷却至室温的溶液倒入烧杯中，加入等体积的无水乙醇，放入冰箱中沉降 12 h，析出亮黄色沉淀。将沉淀取出后进行离心处理，离心时间为 6 min，随后用二次水和无水乙醇分别洗涤数次，直至上清液澄清透明。将洗涤干净的沉淀放入电热恒温干燥箱中，在 80℃ 条件下干燥 12 h，干燥完成后研磨成黄色粉末，置于冰箱中避光保存备用 [5]-[7]。

2.2.2. CdSe 的制备

参照相关文献方法并加以优化，制备 CdSe 纳米材料，具体操作如下：称取 3.556 g NaHSO₃ 和 0.553 g Se 粉置于圆底烧瓶中，加入 70 mL 二次水，将圆底烧瓶置于恒温水浴中，在 75℃ 条件下加热搅拌 8 h，制备得到 0.1 M 的 Na₂SeSO₃ 溶液，备用。称取 1.256 g CdCl₂ 置于三颈烧瓶中，加入 200 mL 二次水溶解，随后加入 474 μL MPA，采用 1 M NaOH 溶液调节体系 pH 值至 11，持续向体系中通入氮气以排除氧气，再加入 10 mL 已制备好的 Na₂SeSO₃ 溶液，将体系温度升至 75℃，反应 2 h 后溶液变为亮黄色。反应结束后自然冷却至室温，加入等体积无水乙醇，放入冰箱沉降 12 h，随后进行离心分离，用无水乙醇和二次水分别洗涤数次，直至上清液澄清透明。将洗涤后的沉淀放入电热恒温干燥箱中，在 75℃ 条件下干燥 12 h，最终得到橙色粉末状 CdSe 纳米材料，放入冰箱避光保存备用 [8] [9]。

2.2.3. CdS/CdSe/PANI 复合材料的制备

采用原位化学氧化聚合法制备 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合材料，在现有文献工艺基础上进行优化 [10]-[12]。具体步骤如下：向圆底烧瓶中加入 10 mL 二次水和 5 mL 无水乙醇，作为反应介质，随后按 CdS:CdSe: 苯胺 = 1:1:1 的摩尔比，分别称取适量 CdS、CdSe 纳米粉末和苯胺单体加入烧瓶中，搅拌均

匀使其充分溶解混合。向混合体系中加入 0.10 g 过硫酸钾作为氧化剂, 搅拌使其完全溶解, 将反应体系置于 0℃~5℃的低温环境中, 搅拌反应 24 h, 最终得到墨绿色溶液。反应结束后, 分别用二次水和无水乙醇洗涤产物数次, 以去除未反应的单体和杂质, 随后将产物放入电热恒温干燥箱中, 在 60℃条件下干燥 12 h, 干燥完成后研磨成墨绿色粉末, 即为 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合材料。同时, 参照已有文献报道方法, 制备纯 PANI 样品[11], 作为对比用于后续性能测试。

2.3. 电极材料的制备

2.3.1. 泡沫镍预处理

泡沫镍作为电极集流体, 其表面清洁度直接影响电极的电化学性能, 因此需进行预处理, 具体步骤如下: 首先将泡沫镍裁剪成 1.0 cm × 4.0 cm 的长方形薄片, 为预留引线部分, 在薄片两侧分别裁去 0.5 cm × 2.0 cm, 最终保留 1.0 cm × 1.0 cm 的浆料涂布面积。将裁剪好的泡沫镍片浸入 5% 的稀盐酸溶液中, 进行超声处理, 以去除表面的氧化层及杂质; 随后用无水乙醇、二次水分别进行超声清洗, 每次清洗时间为 30 min, 最后用无水乙醇再次清洗, 确保泡沫镍表面彻底清洁, 便于后续干燥。将清洗干净的泡沫镍片放入电热恒温干燥箱中, 在 60℃条件下干燥 12 h, 干燥完成后取出, 天平称重并记录数据。

2.3.2. 工作电极的制备

按活性材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯(PVDF) = 8:1:1 的质量比, 分别称取适量 CdS/CdSe/PANI 复合材料、乙炔黑和 PVDF, 置于研钵中充分研磨均匀, 随后滴加少许 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 继续研磨混合至形成均匀的泥状浆料。将制备好的浆料均匀涂布在预处理完成的泡沫镍涂布区域(1.0 cm × 1.0 cm), 室温下静置 10 min, 使浆料初步定型, 随后放入电热恒温干燥箱中, 在 60℃条件下干燥 12 h, 去除浆料中的溶剂。干燥完成后, 将泡沫镍电极放入压片机中, 在 10 MPa 压力下压制 10 s, 使电极材料与泡沫镍紧密结合, 得到工作电极。将制备好的工作电极再次称重, 记录数据, 通过两次称重的差值, 计算电极上活性材料的负载量。

2.4. 电化学性能的测定

所有电化学性能测试均在室温条件下进行, 采用三电极测试体系, 其中参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂丝电极, 工作电极为制备好的 CdS/CdSe/PANI/泡沫镍电极。

循环伏安测试(CV)在 1~6 M KOH 电解液中进行, 电压测试范围设定为-0.2 V 至 0.6 V, 扫描速度设定为 100 mV/s~400 mV/s。通过线性扫描电位并反向回扫, 获取电流-电位响应曲线, 根据曲线形态与峰形特征, 分析材料的电化学行为、氧化还原反应可逆性及电荷存储机制[13]。

电化学阻抗测试(EIS)在 5.0 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]与 0.1 M KCl 的混合溶液中进行, 测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 振幅为 5 mV, 通过阻抗谱图分析电极的电子传输能力、离子扩散速率及界面电荷转移特性[14]。

计时电位测试(CP)在 5 M KOH 电解液中进行, 通过对电极施加 0.5 A/g~10 A/g 的恒定电流, 记录电位随时间的变化曲线, 根据充放电曲线的形状与时长, 计算电极的比电容, 评估电极材料的实际储能能力与充放电可逆性[15]。

3. 结果与讨论

3.1. 活性材料表征

本实验采用 SEM、XRD、FT-IR 三种表征手段, 从微观形貌、晶体结构和化学组成三个维度, 对 CdS/CdSe/PANI 复合材料进行系统表征, 为材料电化学性能的分析提供理论支撑。

扫描电子显微镜(SEM)通过聚焦电子束扫描样品表面,获取二次电子信号,可清晰观察复合材料的颗粒形貌、尺寸及分散状态,进而判断 PANI 在无机纳米粒子表面的包覆情况与孔隙分布特征。X 射线衍射(XRD)通过记录 X 射线在材料晶面上的衍射峰位与强度,能够确定材料的物相组成和结晶程度,本实验用于确认 CdS 和 CdSe 纳米粒子的晶型,同时检验与 PANI 复合后衍射峰的变化情况,判断复合过程对无机组分晶体结构的影响。傅里叶变换红外光谱(FTIR)利用分子对红外辐射的特征吸收,识别材料中的化学键与官能团,可确认 MPA 修饰后残留的羧基信号、PANI 分子中的醌环与苯环振动峰,并通过峰位偏移情况,分析有机-无机组分之间的界面相互作用。三种表征手段相互补充、协同作用,从不同层面揭示复合材料的结构特征,为后续电化学性能的解释提供可靠依据[16]。

3.2. 表征结果

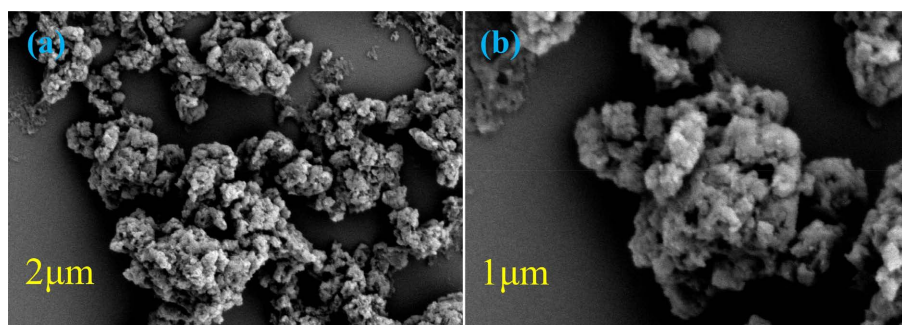


Figure 1. SEM images of CdS/CdSe/PANI composites

图 1. CdS/CdSe/PANI 复合材料 SEM 图

图 1 为 CdS/CdSe/PANI 三元复合材料在不同放大倍数下的 SEM 图像。从低倍 SEM 图像($\times 20,000$, 图 1(a))可以看出,复合材料呈现无规堆积的颗粒聚集体形态,颗粒之间连接紧密,形成了具有一定孔隙的三维多孔网络结构。这种疏松多孔的结构有利于电解液离子向电极内部渗透,能够为电化学反应提供更多的活性界面[17],同时也有利于缓解充放电过程中的体积变化,对提升电极电化学性能具有重要意义。

放大至 50,000 倍后(图 1(b)),复合材料的微观形貌细节更加清晰。视野内分布着大量尺寸较为均一的近球形颗粒,粒径主要集中在 50~100 nm 之间,符合纳米材料的尺寸特征。颗粒表面粗糙,轮廓并非光滑球面,而是带有细微的凸起与褶皱,这是 PANI 在 CdS、CdSe 纳米粒子表面原位聚合包覆后的典型形貌特征。值得注意的是,图像中未观察到明显的相分离现象,既没有裸露的 CdS 或 CdSe 大块晶体,也没有单独成团的 PANI 聚集体,表明苯胺单体在无机纳米粒子表面实现了均匀聚合,成功形成了以 CdS、CdSe 无机半导体为核、PANI 为壳的核壳式包覆结构[18]。

虽然颗粒之间存在轻微的团聚现象,但未形成致密的硬块,颗粒间隙与孔道清晰可见。整体而言,该复合材料实现了有机相(PANI)与无机相(CdS、CdSe)在纳米尺度的均匀复合,PANI 包覆层不仅能够构筑连续的导电网络,促进电子传输[17],还能有效抑制 CdS 和 CdSe 纳米粒子在循环过程中的团聚与体积变化,为材料优异的电化学性能提供了有利的形貌基础。

图 2(a)为 CdS、CdSe 及 PANI 单体的 XRD 谱图。从谱图中可以看出,CdS 在 $2\theta = 26.5^\circ$ 、 44.0° 、 52.1° 处出现三个主要衍射峰,分别对应立方闪锌矿结构的(111)、(220)、(311)晶面,与 JCPDS 标准卡片 No.10-0454 一致[7],表明制备的 CdS 纳米粒子为立方闪锌矿晶型。CdSe 在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 42.0° 、 49.7° 处的衍射峰,归属于立方闪锌矿型 CdSe 的(111)、(220)、(311)晶面[4],证实制备的 CdSe 纳米粒子同样为立方闪

锌矿晶型。两种无机纳米粒子的衍射峰均较为宽泛,表明其晶粒尺寸较小,处于纳米尺度,与 SEM 观察结果一致。

图 2(b)为 CdS/CdSe/PANI 复合材料的 XRD 谱图。与单体 XRD 谱图相比,复合材料中 CdS 和 CdSe 的特征衍射峰依然可以清晰辨认,但衍射峰强度明显减弱,这是由于 PANI 包覆层对无机纳米粒子的衍射信号产生了一定的遮蔽作用。同时,在 $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ 范围内出现一个宽化的弥散衍射包,该衍射包归属于 PANI 的无定形结构散射,表明 PANI 在复合材料中以无定形态存在。当添加表面活性剂 PVP、SDS 辅助聚合后,衍射峰强度进一步降低,说明表面活性剂的加入使 PANI 包覆层更加均匀[10],对无机纳米粒子的遮蔽作用更强,这与后续电化学性能测试结果相呼应。

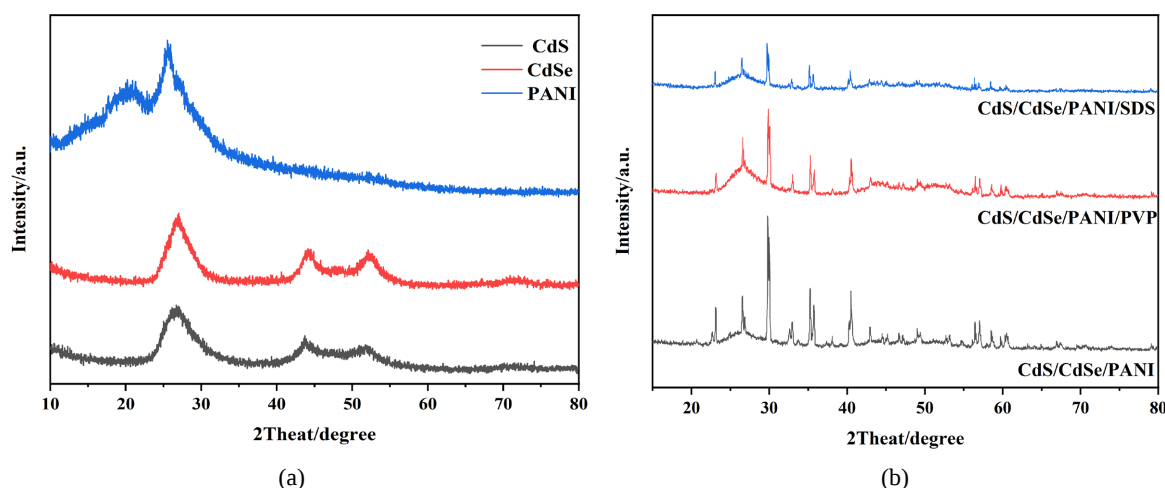


Figure 2. XRD images of nanomaterials

图 2. 纳米材料的 XRD 图像

图 3(a)为 CdS、CdSe 与 PANI 单体的 FT-IR 谱图。CdS 与 CdSe 的 FTIR 谱图中,在 $3410 \sim 3458 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现宽峰,该峰归属于表面吸附水及 MPA 羧基中 -OH 的伸缩振动; 1632 cm^{-1} 处的吸收峰来自羧酸根的不对称伸缩振动; 1135 cm^{-1} 处的信号可指认为 C-O 伸缩振动,上述含氧官能团的存在,证实了 MPA 对 CdS、CdSe 纳米粒子表面的成功修饰[4],与活性材料形成机制分析一致。PANI 单体的 FTIR 谱图中, 1555 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 处分别出现醌环与苯环的 C = C 伸缩振动峰, 1290 cm^{-1} 附近为 C-N 伸缩振动峰, 1135 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应 C-H 面内弯曲振动和面外弯曲振动,这些均是 PANI 处于掺杂态时的特征信号[2],表明制备的纯 PANI 具有良好的导电性能。

图 3(b)为 CdS/CdSe/PANI 复合材料的 FT-IR 谱图。与单体 FTIR 谱图相比,复合材料中 PANI 的醌环和苯环特征峰分别红移至 1545 cm^{-1} 和 1475 cm^{-1} 附近,峰位的红移表明 PANI 与 CdS、CdSe 无机纳米粒子之间存在较强的界面相互作用,导致 PANI 分子链上的电子云密度发生改变[10],进一步证实了有机-无机组分之间的协同作用。同时, CdS、CdSe 表面的羧基特征峰在复合后有所减弱,这是由于 PANI 包覆层覆盖了无机纳米粒子表面的部分羧基,进一步证明无机纳米粒子被 PANI 有效包覆,与 SEM 和 XRD 表征结果相互印证。

综合 SEM、XRD、FTIR 三种表征手段的结果可以得出,本实验成功制备了 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合材料。SEM 证实复合材料具有以 CdS/CdSe 为核、PANI 为壳的均匀包覆结构及多孔形貌;XRD 确认了 CdS、CdSe 纳米粒子的立方闪锌矿晶相未被聚合过程破坏, PANI 以无定形态存在于复合材料中;

FTIR 则从分子层面揭示了有机 - 无机组分间的化学键合与电子相互作用, 为后续电化学性能的分析提供了坚实的结构基础。

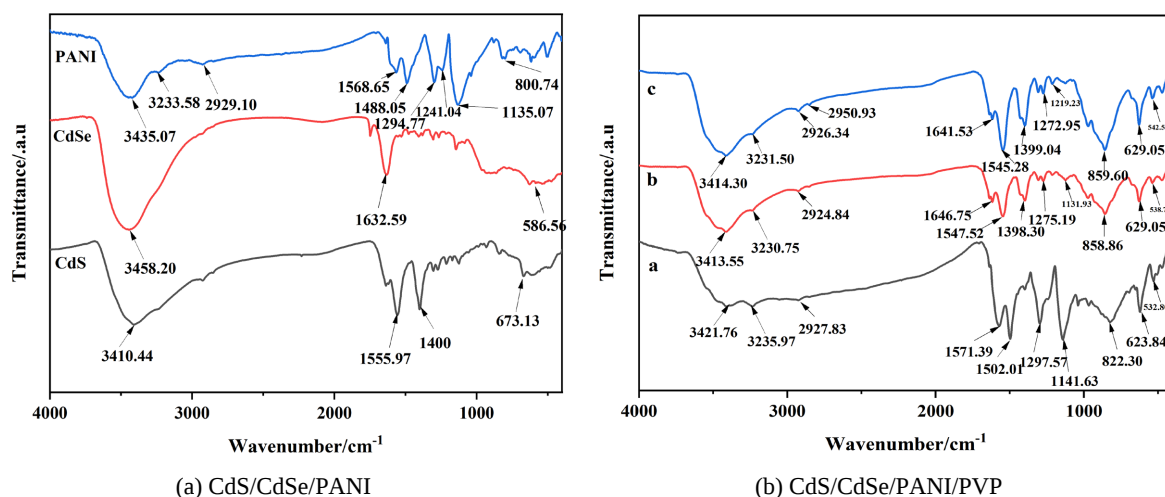


Figure 3. FT-IR images of nanomaterials

图 3. 纳米材料的 FT-IR 图像

3.3. 电化学性能分析

3.3.1. 活性材料形成机制

CdS 与 CdSe 均为直接带隙半导体, 经 MPA 修饰后表面残留的羧基赋予纳米粒子负电性和良好的水分散性。苯胺单体在酸性介质中质子化形成阳离子, 通过静电吸引富集于无机粒子表面。随着过硫酸钾加入, 苯胺在低温下原位氧化聚合, 聚合物链在纳米粒子表面生长并逐步包覆, 形成以 CdS 和 CdSe 为核、PANI 为壳的核壳结构[19] [20]。

从界面作用来看, PANI 链上的亚胺氮与镉离子存在配位倾向, 芳香环与无机粒子表面可能产生 π -d 电子耦合; MPA 的巯基与镉离子配位、羧基与 PANI 链形成氢键, 进一步增强了有机 - 无机界面的结合强度, 使复合结构在循环过程中不易剥离或团聚。

该三元体系具有多重电化学协同优势: CdS 和 CdSe 提供高比表面积和额外赝电容位点, 其半导体特性有利于电荷转移; PANI 构建连续导电网络并通过自身氧化还原反应贡献容量。PANI 壳层约束了无机粒子的体积变化与团聚, 刚性无机核则抑制了 PANI 在掺杂/脱掺杂过程中的剧烈溶胀与收缩。有机 - 无机组分在界面处的相互锚定与电荷转移协同, 使复合材料在比电容、倍率性能和循环寿命上均优于单一组分。

3.3.2. 循环伏安法测试分析

在 5 mol/L KOH 电解液中, 对 CdS/CdSe/PANI 复合电极进行多扫速循环伏安测试, 测试结果如图 4 所示。从 CV 曲线的整体形态来看, 各扫速下的曲线均偏离理想矩形的双电层电容特征, 呈现出一对明显的氧化还原峰, 这表明电极的储能过程以法拉第赝电容为主导, 主要源于 PANI 的掺杂/脱掺杂反应以及 CdS、CdSe 纳米粒子表面的可逆氧化还原反应, 与活性材料的组成特征一致。

在低扫速条件下, CV 曲线的峰形较为对称。当扫速为 10 mV/s 时, 氧化峰约位于 0.50 V, 还原峰约位于 0.35 V, 峰电位差约为 150 mV, 较窄的峰间距表明 PANI 在不同氧化态之间的转变以及 CdS、CdSe 纳米粒子表面的离子吸脱附过程具有较高的可逆性, 这对提升电极的循环稳定性具有重要意义。随着扫

速的升高, 氧化峰逐渐正移, 还原峰逐渐负移, 峰间距不断扩大: 扫速增至 50 mV/s 时, 氧化峰正移至约 0.53 V, 还原峰负移至约 0.32 V, 峰间距扩至约 210 mV; 扫速升至 200 mV/s 时, 氧化峰已移至 0.55 V 以外, 还原峰退至 0.28 V 以下, 峰间距超过 270 mV。峰电位偏移现象源于高扫速下的极化效应加剧, 此时 OH^- 离子来不及扩散至电极孔隙深处, 电荷转移过程由表面控制转向扩散控制, 电子迁移与离子扩散之间出现滞后, 导致峰形畸变、峰间距扩大。将氧化峰电流对扫速平方根进行线性拟合(见图 4(c)), 二者呈现出较好的线性关系, 进一步表明电极过程受扩散控制的影响显著。

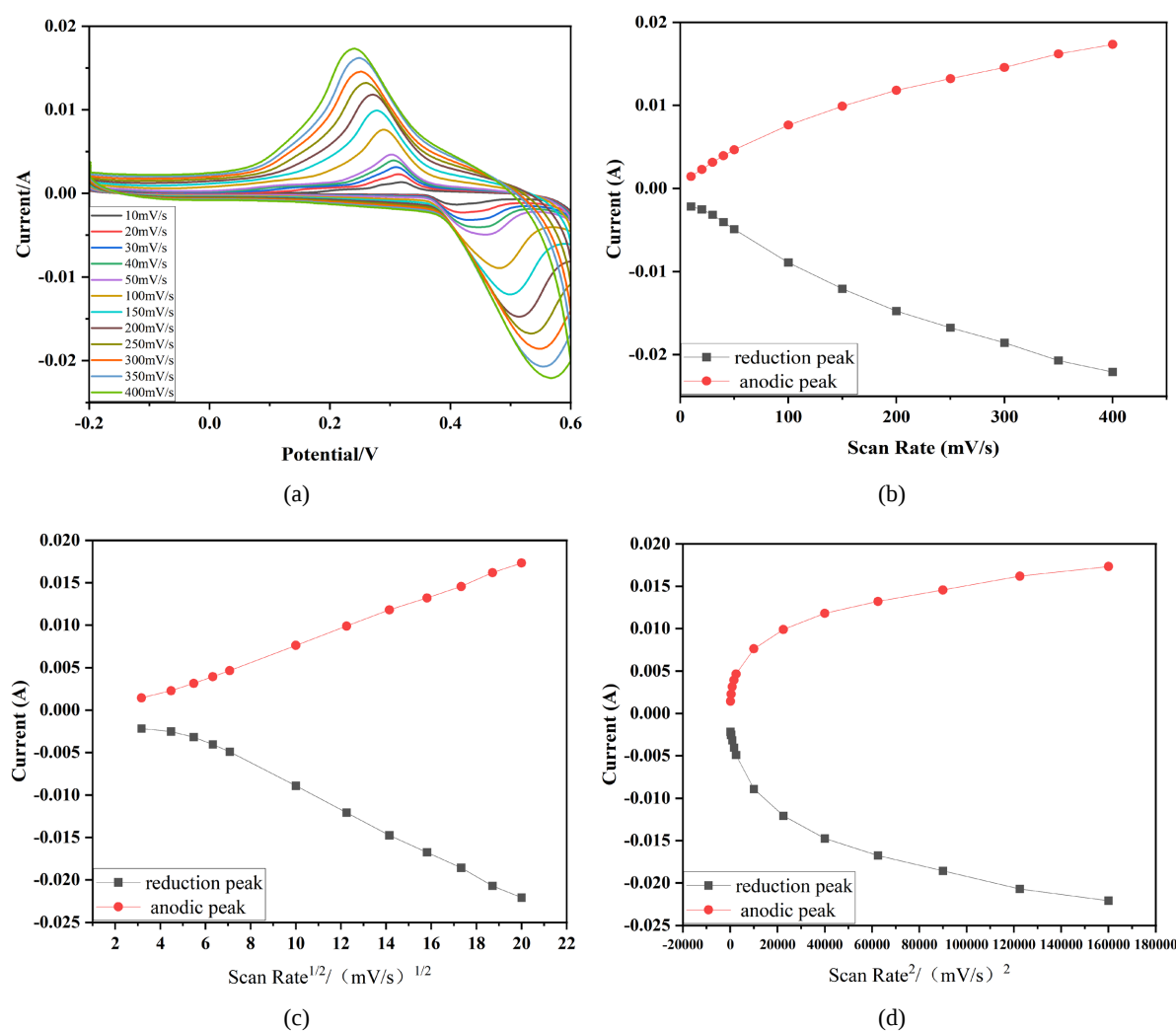


Figure 4. The CV curve and the relationship between scan rate and current under the concentration of 5 mol/L potassium hydroxide

图 4. 浓度为 5 mol/L 氢氧化钾下 CV 曲线及电流与扫速的关系

结合 SEM 表征的多孔形貌和后续 EIS 测试的阻抗数据来看, PANI 所构建的连续导电网络为电子传输提供了便捷通路, CdS 和 CdSe 纳米粒子嵌入其中, 不仅贡献了额外的赝电容活性位点, 还维持了材料的多孔结构, 有利于电解液离子的渗透。在低扫速条件下, OH^- 离子有充裕的时间渗透至电极内部, 内层活性材料得以充分参与电荷存储过程, 因此比电容较高且峰形对称; 在高扫速条件下, 离子仅能在电极表层和浅层孔隙内响应, 深埋于基体内部的活性组分难以接触电解液, 导致比电容降低, 峰形随之畸变。

CV 曲线的扫速依赖性, 清晰地反映出材料内部活性位点利用效率随离子扩散深度递变的规律, 体现了赝电容反应与扩散控制过程的协同作用。

为确定 CdS/CdSe/PANI 复合电极的最适工作电解液浓度, 在 1~6 mol/L KOH 溶液中, 固定扫速为 10 mV/s, 分别进行循环伏安测试, 测试结果如图 5(a)、图 5(b)所示。从比电容随 KOH 浓度的变化趋势来看, 电极的比电容随电解液浓度的升高呈现出先显著增大后回落的变化规律。当 KOH 浓度由 1 mol/L 增至 5 mol/L 时, 比电容从 127 F/g 大幅提升至 543 F/g, 较 1 mol/L 时提高了约 325%; 继续增加浓度至 6 mol/L 后, 比电容降至 282 F/g, 回落幅度接近 48%。从具体数值变化来看, 比电容在 1 mol/L 至 4 mol/L 区间内增长较为平缓, 4 mol/L 至 5 mol/L 之间出现陡增, 而 5 mol/L 至 6 mol/L 则呈现明显衰减, 这表明 5 mol/L 是该复合电极在当前测试条件下电容响应的峰值浓度, 即最适电解液浓度。

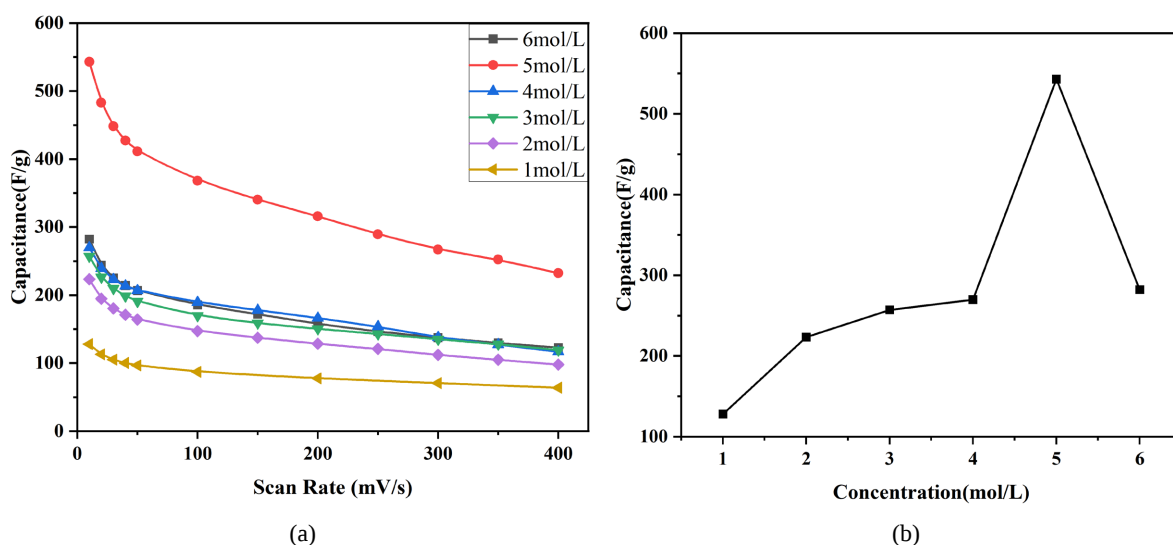


Figure 5. Cyclic voltammetry test specific capacitance under different concentrations of potassium hydroxide: (a) Specific capacitance at different scan rates; (b) Specific capacitance at a scan rate of 10 mV/s

图 5. 循环伏安法测试不同浓度氢氧化钾下的比电容: (a) 不同扫速下的比电容; (b) 扫速为 10 mV/s 的比电容

在扫速依赖性方面, 各浓度下的比电容均随扫速升高而衰减, 这是超级电容器电极材料的普遍特征。以 5 mol/L KOH 电解液为例, 扫速从 10 mV/s 增至 100 mV/s 时, 比电容从 543 F/g 降至 368 F/g, 衰减幅度约 32.2%; 扫速继续升至 400 mV/s 时, 比电容进一步降至 232 F/g, 高扫速下的衰减速率明显趋缓。这种变化规律在其他浓度的电解液中同样存在, 说明扫速增大后, OH^- 离子的扩散深度受到限制, 外层活性位点的贡献在高扫速下占据主导, 内层活性位点难以充分利用, 导致比电容衰减。值得注意的是, 5 mol/L KOH 电解液中, 电极在 400 mV/s 扫速下的比电容(232 F/g)几乎与 2 mol/L KOH 电解液、10 mV/s 扫速下的比电容(220 F/g)相当, 这意味着较高的 OH^- 浓度即使在快速充放电条件下, 仍能维持可观的电容响应, 体现了电解液浓度对电极倍率性能的补偿作用。

上述变化趋势可通过电解液浓度与电荷存储过程的内在关系进行解释: 适当提高 OH^- 浓度, 能够降低溶液的欧姆电阻, 加快离子向电极界面的迁移速率, 使 PANI 的掺杂/脱掺杂反应以及 CdS、CdSe 纳米粒子表面的法拉第反应能够更充分地进行, 从而提升比电容; 当 KOH 浓度升至 6 mol/L 后, 离子的大量富集会电解液黏度增大, 溶剂化 OH^- 离子在电极多孔结构中的输运受到一定程度的抑制, 同时过高的碱性环境可能对 PANI 分子链的氧化还原可逆性产生不利影响, 导致比电容回落。类似的现象在 PANI 基复合电极的研究中已有报道, 电解液浓度的优化对于平衡离子传导效率与电极结构稳定性起着关键作

用。综合上述分析, 本实验选定 5 mol/L KOH 作为后续所有电化学测试的工作电解液, 在此浓度下, 复合电极实现了比电容与倍率性能之间的理想匹配。

3.3.3. 电化学阻抗测试分析

CdS/CdSe/PANI 复合电极的高频区半圆直径小于纯 PANI 和 CdS, 表明其电荷转移电阻更低。低频区直线斜率较大, 说明离子扩散阻抗较小。PANI 与 CdS、CdSe 复合后改善了电极的导电性和界面离子传输能力, 这与 CV 和 CP 测试中较高的比电容结果一致。材料表现出的高比电容和较好倍率性能相互印证。不同材料的电化学阻抗测试如图 6 所示。

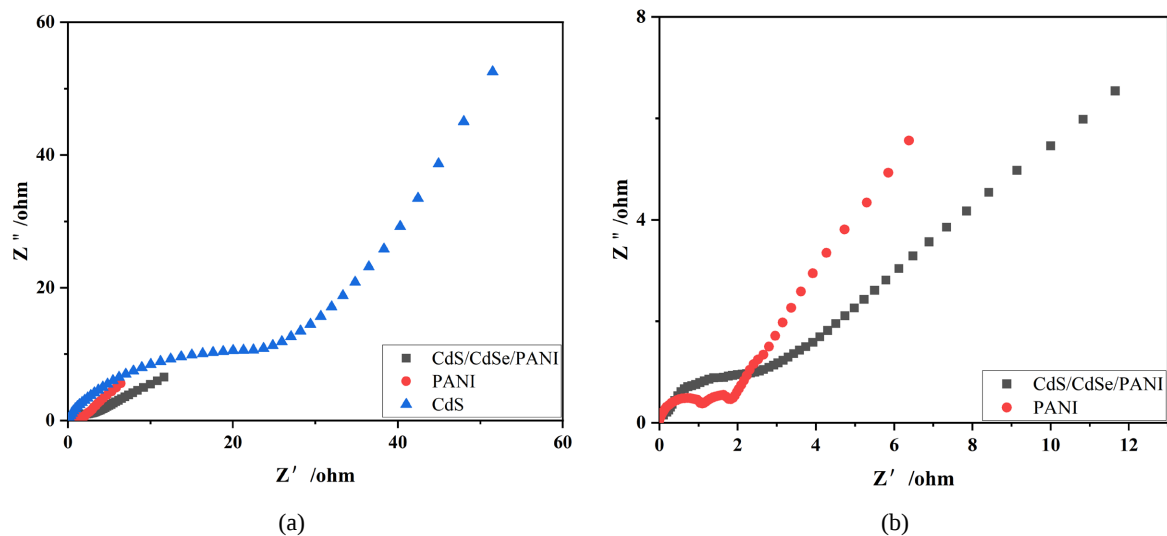
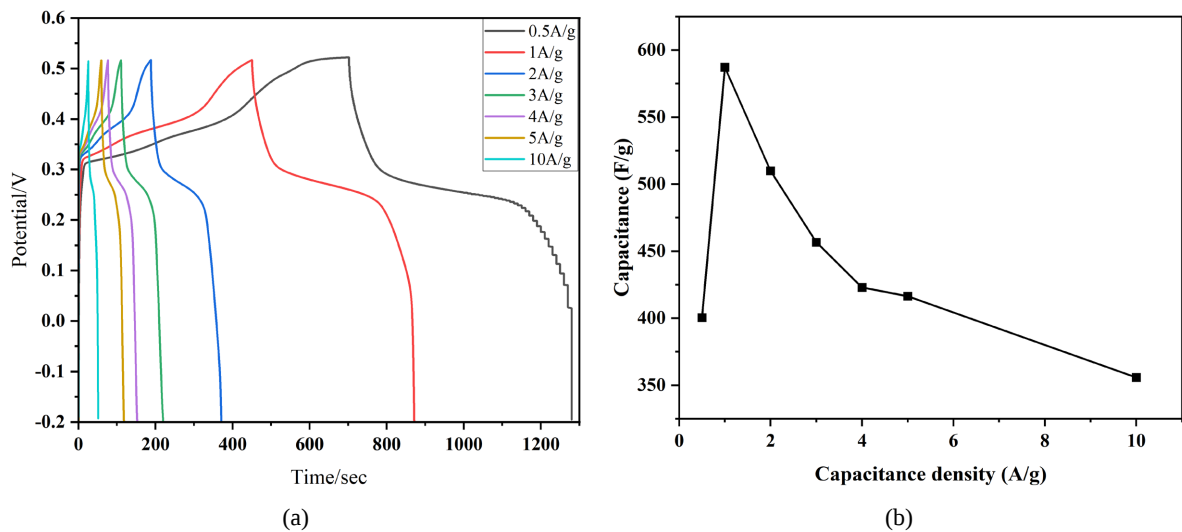


Figure 6. Electrochemical impedance test of different materials (Figure (b) is partial enlarged view of Figure (a))

图 6. 不同材料的电化学阻抗测试(图(b)为图(a)的局部放大图)

3.3.4. 计时电位法测试分析

在 5 mol/L KOH 电解液中, 对 CdS/CdSe/PANI 复合电极施加不同电流密度的恒电流充放电测试, 进一步评估电极的实际储能能力与充放电可逆性, 测试结果如图 7 所示。从 CP 曲线的形态来看, 各电流密度



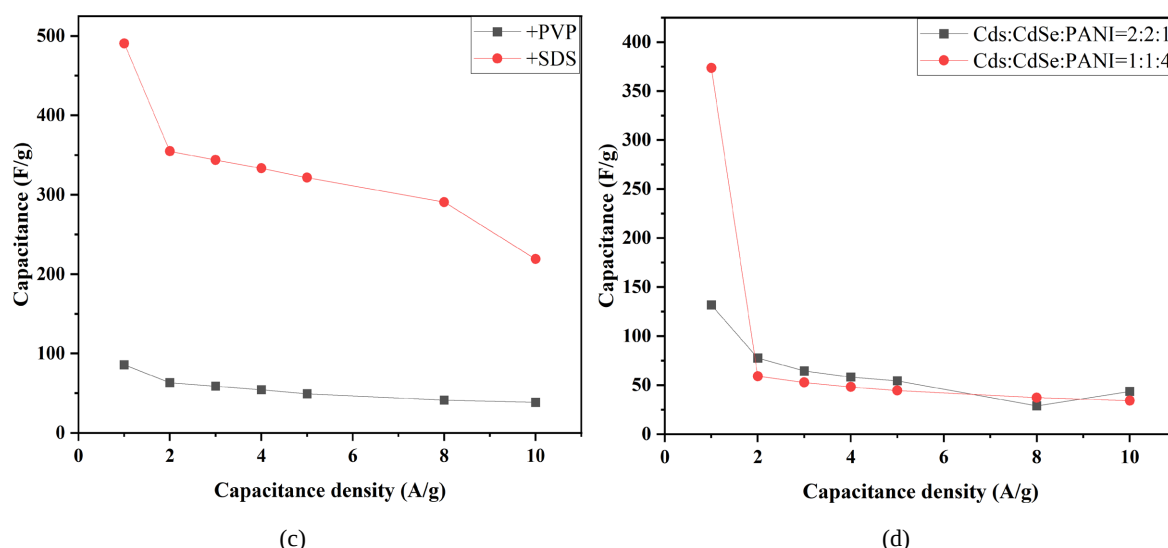


Figure 7. Chronopotentiometric method test diagram: (a) CP curve at different current densities; (b) Specific capacitance at different current densities; (c) Under different conditions with different surfactants; (d) In different proportions

图 7. 计时电位法测试图: (a) 不同电流密度下的 CP 曲线; (b) 不同电流密度下的比电容; (c) 加不同表面活性剂; (d) 不同比例

下的充放电曲线均呈现近似对称的三角形, 充电支与放电支之间的镜像关系良好, 这表明电极在 0~0.52 V 电位窗口内具有较高的库仑效率和良好的电化学可逆性, 与 CV 曲线中出现可逆氧化还原峰的现象相呼应, 进一步印证了电极储能过程的赝电容主导属性。

从比电容随电流密度的变化规律来看, 当电流密度为 1 A/g 时, 电极比电容达到 587.03 F/g, 与 CV 测试在相近扫速下的结果基本吻合, 进一步验证了该复合材料的高储能潜力。随着电流密度的升高, 比电容逐渐衰减, 但衰减趋势较为平缓: 电流密度增至 2 A/g 和 3 A/g 时, 比电容分别降至 509.9 F/g 和 456.49 F/g, 电容保持率分别约为 86.9%和 77.8%; 继续升至 5 A/g 时, 比电容为 416.31 F/g, 保持率约 70.9%; 当电流密度提升至 10 A/g 时, 比电容仍能保持 355.65 F/g, 保持率达 60.58%。这种电容衰减趋缓的态势表明, 该复合电极在中高电流密度下仍能维持较为稳定的电荷存储能力, 具备良好的倍率性能, 这主要得益于 PANI 构建的连续导电网络和复合材料的多孔结构, 能够有效促进电子传输与离子扩散, 缓解高电流密度下的极化效应。

对比不同制备条件下复合材料的比电容(图 7(c)、图 7(d))可以看出, 添加 PVP 或 SDS 等表面活性剂后, 复合材料的比电容反而低于未添加表面活性剂的样品, 这可能是由于表面活性剂在反应过程中残留于产物中, 增大了电极的内阻, 阻碍了电子传输与离子扩散, 从而导致电容下降。在 5 mol/L KOH 电解液中对比了不同复配比例下复合电极的电化学性能。由表 3 可见, 当三者摩尔比为 1:1:1 时, 复合电极在 1 A/g 电流密度下比电容达 587.03 F/g, 10 A/g 时仍保持 355.65 F/g, 电容保持率为 60.58%, 综合性能明显优于其他两种比例。当无机粒子含量增加至 2:2:1 时, PANI 含量相对不足, 难以构建连续导电网络, 1 A/g 下比电容仅 131.66 F/g。而 PANI 占比过高时(1:1:4), 虽然低电流密度下比电容可达 373.47 F/g, 但 10 A/g 时骤降至 34.16 F/g, 保持率仅 9.15%。这是因为过多的 PANI 使电极结构趋于致密, 阻碍了 OH⁻ 离子在高倍率下的快速扩散。上述对比表明, 1:1:1 的配比在比电容与倍率性能之间取得了较好平衡, 故选定该比例为复合电极的最优制备条件。这一结果表明, CdS、CdSe 与 PANI 的组分比例需要合理调控, 才能实现比电容与倍率性能的协同提升。

Table 3. The comparison of electrochemical performance under different proportions
表 3. 不同比例下的电化学性能对比

CdS、CdSe 与 PANI 复配比	1 A/g 比电容	10 A/g 比电容	保持率
1:1:1	587.03 F/g	355.65 F/g	60.58%
2:2:1	131.66 F/g	43.51 F/g	33.05%
1:1:4	373.47 F/g	34.16 F/g	9.15%

3.3.5. 循环稳定性测试分析

为评估 CdS/CdSe/PANI 复合电极在碱性电解液中的长期工作稳定性,将同一工作电极在 5 mol/L KOH 电解液中,固定电流密度为 1 A/g,分别进行间隔 24 h 计时电位测试和 2000 次充放电的稳定性测试,测试结果如图 8 所示。

从比电容随测试天数的变化趋势可以看出, CdS/CdSe/PANI 复合电极在 5 mol/L KOH 中的循环稳定性表现出明显的阶段性特征:第 1 天至第 2 天,比电容出现骤降,随后衰减速率迅速放缓;第 5 天至第 6 天,比电容趋于平稳;第 7 天,比电容最终稳定在 337.53 F/g,整体电容保留率约为 57.5%。

第 1 天到第 2 天的剧烈衰减,主要归因于电极表面结合较弱的 PANI 链段在首次充放电循环中发生不可逆的构象调整或脱落。这部分 PANI 未与 CdS、CdSe 纳米粒子形成紧密的界面结合,在 OH⁻离子反复嵌入、脱出的过程中,容易从导电网络中剥离,导致活性位点一次性丧失,从而造成比电容骤降。第 2 天到第 5 天,比电容衰减相对平缓,这是因为剩余材料中, PANI 与 CdS、CdSe 无机纳米粒子之间形成了较为稳固的核壳结构, CdS 和 CdSe 的物理支撑作用有效抑制了 PANI 分子链的过度溶胀与收缩,延缓了容量衰退。第 5 天之后,比电容几乎不再变化,电极达到相对平衡的工作状态,此时保留的活性材料主要为与无机核紧密结合、结构稳定的 PANI 壳层,以及表面能够发生可逆氧化还原反应的 CdS、CdSe 纳米粒子,这表明该复合材料经过初期的结构调整后,能够维持稳定的电化学性能。2000 次长循环验证了此规律:初期快速衰减后进入稳定平台,循环充放电 1200 次时仍保持 50%的容量,表明该复合材料在经历初始结构筛选后具备良好的长期工作能力。

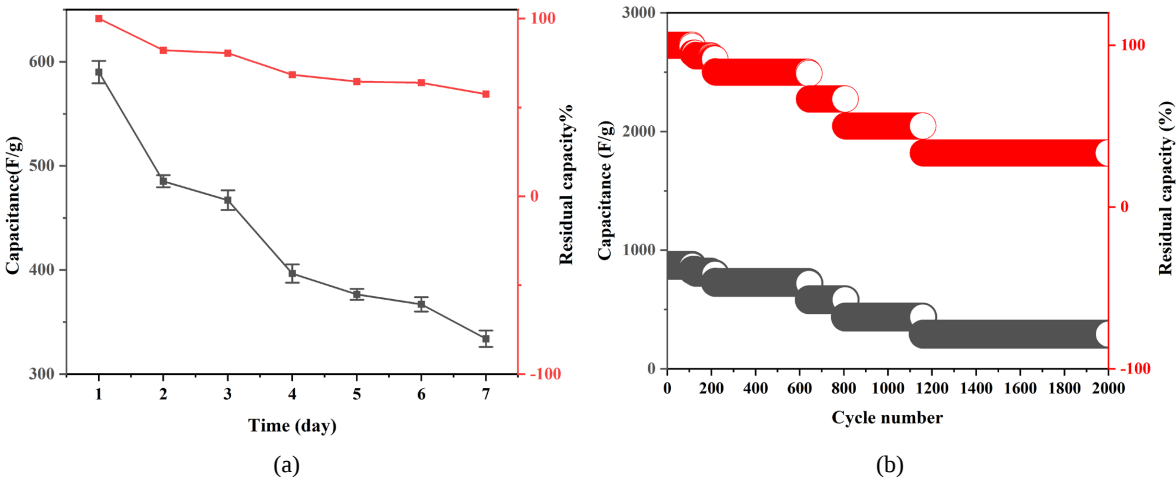


Figure 8. Stability test
图 8. 稳定性测试

将本实验制备的 CdS/CdSe/PANI 复合电极与其他 PANI 基复合电极的比电容进行对比,具体数据如表 4

所示。从表中可以看出，本实验制备的 CdS/CdSe/PANI 复合电极在 1 A/g 电流密度、5 mol/L KOH 电解液中，比电容达到 587.03 F/g，明显高于 PANI/CC 电极(433 F/g，1 mol/L H₂SO₄ 电解液)和 PPy/PANI/CuS 电极(329.4 F/g)，表明该三元复合材料的储能性能优于多数已报道的 PANI 基复合电极，展现出良好的应用潜力。

Table 4. Comparison of this study with other literature methods
表 4. 本研究与其他文献方法对比

电极	1 A/g 比电容	电解质溶液	文献
PANI/CC	433 F/g	1 mol/L H ₂ SO ₄	[2]
PPy/PANI/CuS	329.4 F/g	/	[14]
PANI/石墨烯	336 F/g	/	[21]
PANI/rGO-IL	451.8 F/g	/	[22]
CdS/CdSe/PANI	587.03 F/g	5 mol/L KOH	本实验

4. 总结

本文以 CdS、CdSe 纳米粒子和 PANI 为原料，采用原位化学氧化聚合法制备了 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合电极材料，用于构建超级电容器，并系统研究了其微观结构与电化学性能。通过 SEM、XRD、FTIR 等表征手段，确认了复合材料的核壳包覆结构、晶相组成及界面相互作用；并利用 CV、CP、EIS 等电化学测试方法，全面评估了电极的储能性能、倍率性能及循环稳定性，主要研究结论如下：

- 1) 成功制备了 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合材料，该材料呈现以 CdS、CdSe 为核、PANI 为壳的核壳式包覆结构，颗粒尺寸均一(50~100 nm)，具有良好的多孔性，实现了有机 - 无机组分在纳米尺度的均匀复合，界面结合紧密。
- 2) CdS 和 CdSe 中的镉元素具有一定生物毒性，这是该类材料走向实际应用必须正视的问题。本研究采用 PANI 包覆形成的核壳结构可在一定程度上抑制镉离子在充放电过程中的溶出。从长远看，将活性材料固载于集流体表面并设计密封器件结构以防止材料泄漏，同时探索废旧电极中镉的回收路径，是推动含镉电极材料实用化的必要方向。
- 3) 电化学性能测试表明，该复合电极在 5 mol/L KOH 电解液中表现出优异的储能性能：1 A/g 电流密度下比电容高达 587.03 F/g，10 A/g 时比电容仍能保持 355.65 F/g，电容保持率达 60.58%，展现出良好的倍率性能；7 天内分别间隔 24 h 充放电循环，电容保留率为 57.1%；循环充放电 1200 次时仍保持 50% 的容量，具备较好的循环稳定性。
- 4) 复合材料的优异性能源于 PANI 与 CdS、CdSe 之间的协同作用：PANI 构建的连续导电网络促进电子传输，CdS、CdSe 纳米粒子提供丰富的活性位点并抑制 PANI 分子链的溶胀收缩，二者协同提升了电极的比电容、倍率性能与循环稳定性。

本研究为导电聚合物与金属硫化物异质结构在高性能超级电容器电极材料中的设计与应用提供了实验依据与理论参考，所制备的 CdS/CdSe/PANI 三元纳米复合材料，在超级电容器储能领域具有良好的应用前景。未来可进一步优化制备工艺，调控组分比例与微观结构，从而提升材料的循环稳定性与能量密度。

基金项目

滁州学院科研启动基金(2024qd33)、滁州学院重点教学研究项目(2025jyz023)、滁州学院大学生创新创业训练计划资助项目(2025CXXL20501、2025CXXL096)、安徽省无机 - 有机杂化功能材料化学重点实验室开放课题(IOHFMAH-2503)。

参考文献

- [1] 孙学文, 张克良, 李晨, 等. 超级电容器概述: 机理、材料、器件和安全特性[J]. 电工电能新技术, 2025, 44(10): 117-135.
- [2] 张禹, 陈龙, 陈奥, 等. 花状聚苯胺微纳结构的制备与电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2026, 47(3): 126-134.
- [3] 郑亚楠, 王博峰, 王睿祺, 等. 聚苯胺/黑磷复合材料的制备及电极性能研究[J]. 中国塑料, 2026, 40(2): 20-26.
- [4] 韩乾戟. 染料敏化太阳能电池和超级电容器中的金属硫化物电极[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
- [5] 宋锦, 田秀君. 纳米硫化镉的制备、表征及其光催化性能研究[C]//重庆仪器材料研究所, 中国仪器仪表学会仪表材料分会, 国家仪表功能材料工程技术研究中心. 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集(7). 2007: 170-173.
- [6] 张胜江. 球形纳米硫化镉的制备及其粒径依赖性的表面/界面物理化学性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2022.
- [7] 王敏, 邵鑫, 刘凤珍. 水热法制备硫化镉-氧化石墨烯复合物及其电化学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2013, 26(1): 53-56.
- [8] 李盼盼. 基于 $g-C_3N_4$ 纳米复合材料的制备及其在光电化学生物传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [9] Yang, Y., Yuan, Z., Liu, X., Liu, Q., Mao, C., Niu, H., *et al.* (2016) Electrochemical Biosensor for Ni Detection Based on a DNAzyme-CdSe Nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, **77**, 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.09.014>
- [10] 宋纯林. 聚苯胺基柔性超级电容器的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [11] Campos, T.L.A., Kersting, D.F. and Ferreira, C.A. (1999) Chemical Synthesis of Polyaniline Using Sulphanilic Acid as Dopant Agent into the Reactional Medium. *Surface and Coatings Technology*, **122**, 3-5. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00399-0](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00399-0)
- [12] 陈星声. 水相合成发光 CdS 和 CdTe/CdS 核壳结构量子点[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [13] 陈体伟, 黄德月, 张灏源, 等. TiO_2 /石墨烯复合材料的合成及其超级电容器性能研究[J]. 许昌学院学报, 2026, 45(2): 60-63.
- [14] 杨健, 李亮, 喻湘华. 聚吡咯/聚苯胺/硫化铜纳米复合材料用于构建超级电容器的研究[J]. 东莞理工学院学报, 2026, 33(1): 109-116.
- [15] Pholaupphon, W., Charoen-amornkitt, P., Suzuki, T. and Tsushima, S. (2024) Guidelines for Supercapacitor Electrochemical Analysis: A Comprehensive Review of Methodologies for Finding Charge Storage Mechanisms. *Journal of Energy Storage*, **98**, Article ID: 112833. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112833>
- [16] Ates, M., Kuzgun, O., Yildirim, M. and Ozkan, H. (2020) rGO/MnO₂/Polyterthiophene Ternary Composite: Pore Size Control, Electrochemical Supercapacitor Behavior and Equivalent Circuit Model Analysis. *Journal of Polymer Research*, **27**, Article No. 202. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02183-5>
- [17] 方林霞, 邱艳, 王凡, 等. 聚苯胺/VS₂ 纳米复合材料的制备及其在超级电容器上的应用研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 235-237.
- [18] Gahane, S. and Pande, S. (2024) Chemical Synthesis of Metal Sulfide/Conducting Polymer Nanocomposite Thin Film for Supercapacitor Application. *AIP Conference Proceedings*, **2974**, Article ID: 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0182637>
- [19] Aboulaich, A., Billaud, D., Abyan, M., Balan, L., Gaumet, J., Medjadhi, G., *et al.* (2012) One-Pot Noninjection Route to CdS Quantum Dots via Hydrothermal Synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 2561-2569. <https://doi.org/10.1021/am300232z>
- [20] Jamble, S.N., Ghoderao, K.P. and Kale, R.B. (2017) Hydrothermal Assisted Growth of CdSe Nanoparticles and Study on Its Dielectric Properties. *Materials Research Express*, **4**, Article ID: 115029. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9971>
- [21] 赵云鹏, 李彦芳, 崔昕浩, 等. 原位氮掺杂石墨烯的制备及超级电容器性能研究[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(6): 2270-2277.
- [22] 李伟, 王艺晨, 王瑶琪, 等. Pickering 乳液模板法制备石墨烯/聚苯胺空心微球及其在超级电容器中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 17-25.