

苯硼酸水凝胶电解质的制备及其在柔性超级电容器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.02.005

梁恩湘 马 艳
阳彩霞 周宁波

湖南理工学院
化学化工学院
湖南 岳阳 414006

摘 要:以 3- 丙烯酰胺基苯硼酸 (AAPBA) 和丙烯酰胺 (AM) 为原料, 过硫酸铵 (APS) 为引发剂, 制备得到机械强度高的水凝胶电解质 P(AAPBA-co-AM), 探究了其力学性能以及组装成超级电容器后的电化学性能。结果表明: 聚 3- 丙烯酰胺基苯硼酸和聚丙烯酰胺链之间多重氢键的协同作用, 使得水凝胶具有良好的力学强度和韧性, 其断裂应力为 170 kPa, 断裂伸长率为 5 000 %。在 1 A/g 电流密度下, 比电容达到 116 F/g, 经过 2 000 次循环后的电容保持率为 74%。超级电容器经多次弯曲、折叠, 其电化学性能基本保持不变, 展现良好的柔性以及电化学稳定性。

关键词:水凝胶; 电解质; 柔性超级电容器; 力学性能; 电化学性能

中图分类号: TQ427.2⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)02-0041-06

引文格式: 梁恩湘, 马 艳, 阳彩霞, 等. 苯硼酸水凝胶电解质的制备及其在柔性超级电容器中的应用 [J]. 包装学报, 2022, 14(2): 41-46.

0 引言

超级电容器具有功率密度高、充/放电速度快、循环寿命长以及安全性能好等优点, 从而具有广阔的发展前景^[1-3]。传统的超级电容器大多数使用的是液体电解质^[4-5], 存在易泄露、封装工艺复杂、机械变形时容易引起电极错位等问题^[6]。随着便携式、可穿戴电子设备的快速发展, 柔性固态超级电容器受到越来越多的关注。

水凝胶是一种由亲水聚合物交联而成的半固态材料, 在其三维网络结构中可以储存了大量的水, 具有优异的可拉伸性等独特的机械性能。选择水凝胶作为柔性超级电容器的固态电解质, 有望满足可穿戴电

子设备高柔韧性的需求^[3, 7]。然而, 大多数水凝胶的力学性能较差, 易压缩破损。因此, 开发具有高电导率和优异机械性能的新型水凝胶电解质, 是柔性超级电容器的研究重点。

为此, 本文在碱性和无交联剂的条件下, 以 3- 丙烯酰胺基苯硼酸 (3-acetamidophenylboronic acid, AAPBA) 和丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 为原料, 过硫酸铵 (ammonium persulfate, APS) 为引发剂, 获得含苯硼酸和酰胺基的水凝胶电解质 P(AAPBA-co-AM)。进一步探究水凝胶电解质在柔性超级电容器中的应用, 并通过电化学工作站测试其作为超级电容器电解质的电化学性能, 以及弯曲、折叠后的电化学性能变化。

收稿日期: 2022-01-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2021JJ40225, 2020JJ4336); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20A215)

作者简介: 梁恩湘 (1982-), 男, 湖南邵阳人, 湖南理工学院教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事智能水凝胶和储能器件研究, E-mail: exliang@hnist.edu.cn

1 实验

1.1 主要原料与仪器

1) 原料

3-丙烯酰胺基苯硼酸, 质量分数为 98%, 百灵威化学试剂公司; 过硫酸铵、二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO), 购自阿拉丁试剂有限公司; 盐酸、丙烯酰胺、氢氧化钠和七水硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 购自西隆化工股份有限公司。其他试剂均为分析纯且使用前未经任何处理。

2) 仪器

集热式恒温加热磁力搅拌机, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司; 微机控制电子万能试验机, RGM-5005 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9076A 型, 上海精宏实验设备有限公司; 电化学工作站, CHI660D 型, 上海辰华仪器有限公司; 傅里叶红外光谱仪 (fourier transform infrared, FTIR), Avatar370 型, 美国 Thermo 集团 Nicolet 公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), Sigma300 型, 德国蔡司公司。

1.2 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶电解质的制备

在室温条件下, 将 1.2 g AAPBA 溶解于少量 1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 加水稀释至 0.1 mol/L, 加入 3.72 g AM, 搅拌均匀, 再加入 APS (所有单体总质量的 1%), 得到均匀的混合溶液。将混合溶液转移至模具中密封, 在 60 °C 烘箱中进行聚合反应 7 h, 得到 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶。将水凝胶裁剪成 1 cm × 1 cm 大小, 浸泡在 1 mol/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 30 min, 得到 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶电解质。

1.3 超级电容器的制备

将活性炭、乙炔黑、聚偏二氟乙烯按质量比 8:1:1 混合, 并加入乙醇, 均匀研磨 1~2 h 后, 得到浆料。把浆料均匀涂敷在 1 cm × 1 cm 的泡沫镍上, 待干燥后, 压制成活性炭电极, 与 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶电解质组成三明治结构的层叠式超级电容器, 并用塑料膜封装以防水分流失。

1.4 表征与测试

1) 傅里叶红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱仪对 3-氨基苯硼酸 (3-aminobenzenboronic acid, PBA)、AAPBA 单

体和 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶进行测试, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

2) 形貌表征

将水凝胶进行冷冻干燥后真空喷金处理, 利用 SEM 对样品的微观结构进行观察分析, 扫描电压为 5 kV。

3) 拉伸性能测试

使用微机控制电子万能试验机对水凝胶的力学性能进行表征。将 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶样品切割成 15 mm × 2 mm × 1 mm 的哑铃形, 拉伸时的速率设定为 200 mm/min。凝胶的拉伸应力 σ 和拉伸应变 ε 分别根据式 (1) 和式 (2) 计算。

$$\sigma = \frac{F}{W \cdot D}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{100(L_1 - L_0)}{L_0}. \quad (2)$$

式 (1)~(2) 中: F 为机械传感器检测到的力, N;

W 为水凝胶试样的初始宽度, mm;

D 为水凝胶试样初始厚度, mm;

L_0 为水凝胶试样的初始长度, mm;

L_1 为水凝胶试样的断裂长度, mm。

4) 电化学性能测试

使用电化学工作站进行电化学性能测试。采用三电极系统, 对电容器进行循环伏安法 (cycle voltammetry, CV)、恒流充放电 (galvanostatic charge/discharge, GCD) 测试和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试。测试条件如下: 电压窗口均为 0~1.0 V; CV 测试的扫描速度分别为 10, 30, 50, 80, 100 mV/s; GCD 测试的电流密度为分别为 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 A/g; EIS 测试的频率范围为 1 Hz~100 kHz; 循环性能测试次数为 2 000 次, 电流密度为 1 A/g。

对称超级电容器件的比电容 C (F/g)、能量密度 E (Wh/kg)、功率密度 P (W/kg): 分别根据式 (3)~(5) 计算。

$$C = \frac{2I \cdot t}{m \cdot \Delta V}, \quad (3)$$

$$E = \frac{0.5C \cdot \Delta V^2}{3.6}, \quad (4)$$

$$P = \frac{3600E}{t}. \quad (5)$$

式 (3)~(5) 中: I 为放电电流, A;

t 为放电时间, s;

m 为单电极中活性物质的质量, g;

ΔV 为放电时的电压变化, V。

水凝胶电解质电导率计算公式为

$$\delta = \frac{L}{R \cdot S}, \quad (6)$$

式中: R 为水凝胶电解质的电阻, Ω ;

L 为水凝胶样品的长度, cm;

S 为水凝胶样品的面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的结构表征

采用 FTIR 对 PBA、AAPBA 单体 和 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶的结构进行表征, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, AAPBA 单体的红外光谱的特征峰主要有: $3\,154\text{ cm}^{-1}$ 处氨基 ($-\text{NH}_2$) 的伸缩振动峰, $1\,676\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; $1\,391\text{ cm}^{-1}$ 处硼酸基团的特征吸收峰。P(AAPBA-co-AM) 水凝胶的红外光谱, 出现了明显的 AAPBA 单体特征峰的吸收, 羟基的伸缩振动峰明显变宽, $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰从 $3\,154\text{ cm}^{-1}$ 蓝移到了 $3\,202\text{ cm}^{-1}$; $-\text{NH}_2$ 的平面内变形振动吸收峰减弱, $-\text{B}(\text{OH})_2$ 的吸收峰变宽。这说明 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶高分子链间形成了多重氢键^[8]。

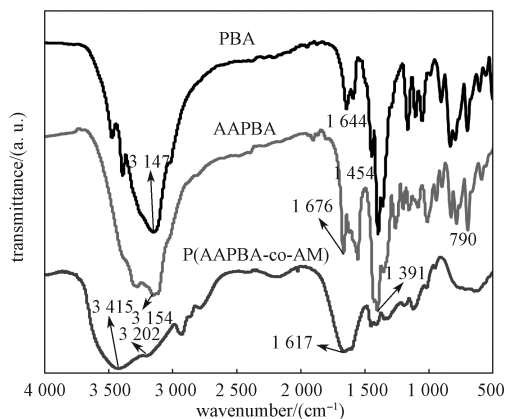


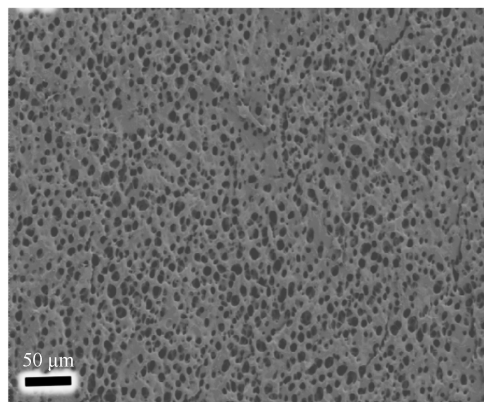
图 1 PBA、AAPBA 单体和 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR images of PBA, AAPBA monomers and P(AAPBA-co-AM) hydrogel

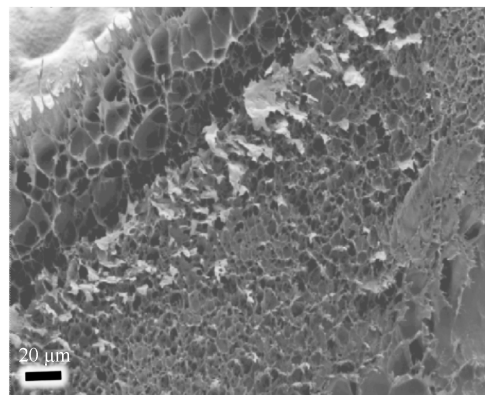
2.2 水凝胶的形貌表征

冷冻干燥后的 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶表面和

截面的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可知, 水凝胶的表面和截面均呈现出明显的多孔结构, 这有利于离子的传输和扩散, 从而保障了水凝胶电解质较高的离子导电性。



a) 表面图



b) 截面图

图 2 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶的 SEM 图

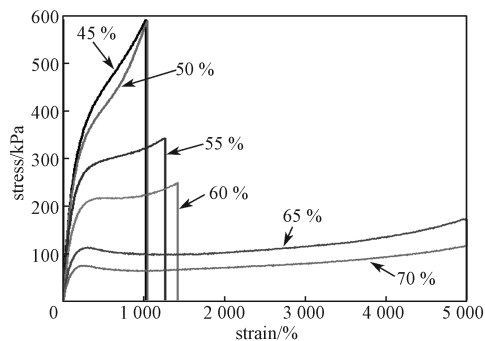
Fig. 2 SEM image of P(AAPBA-co-AM) hydrogel

2.3 水凝胶的力学性能

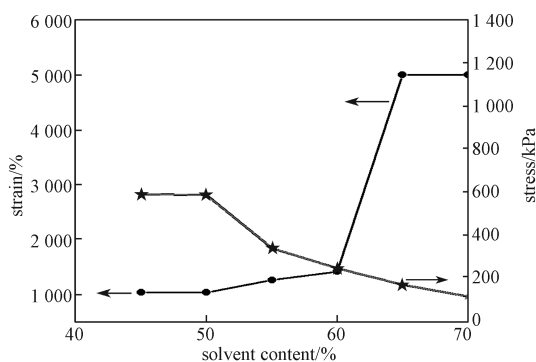
水凝胶力学性能的优劣对其在柔性超级电容器中的应用有重要影响, 而水凝胶的含水率是影响水凝胶力学性能的重要因素。采用万能试验机对水凝胶进行拉伸试验, 研究含水率对水凝胶的断裂应力与断裂伸长率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3a 可知, 含水率不同的水凝胶的应力-应变曲线均与弹性聚合物的典型应力-应变曲线类似, 所有水凝胶均表现出良好的弹性性能。由图 3b 可知, 当含水率为 45%~50% 时, 水凝胶断裂应力约为 600 kPa, 断裂伸长率约为 1 000%。随着水含率的增加, 断裂应力减小, 断裂伸长率增大。含水率为 65%~70% 时, 断裂应力保持在 100~150 kPa 之间,

但是断裂伸长率可达 5 000%。断裂伸长率的增加是由于随着溶剂用量的增加,单位体积高分子链减少和交联密度降低,导致弹性模量降低。



a) 不同含水率的水凝胶应力-应变曲线



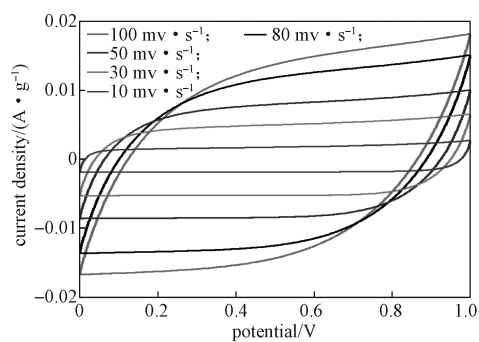
b) 含水率对水凝胶断裂应力和断裂伸长率的影响

图 3 P(AAPBA-co-AM) 水凝胶力学性能表征结果

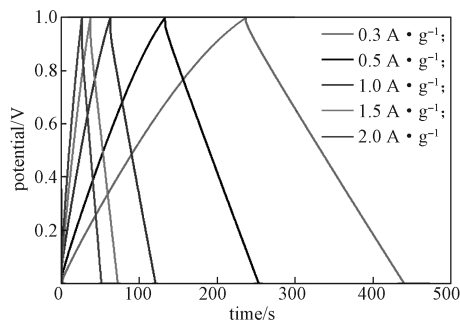
Fig. 3 Characterization results of mechanical properties of P(AAPBA-co-AM) hydrogel

2.4 超级电容器的电化学性能

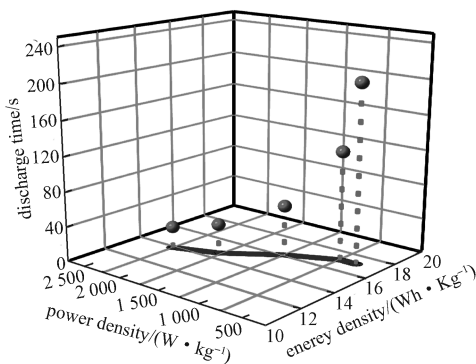
不同扫描速率下,电容器的 CV 曲线、GCD 曲线、Ragone 图如图 4 所示。由图 4a 可知,随着扫描速率的增大 CV 曲线仍呈现较为规则的矩形,说明该电容器体系有明显的双电层电容。由图 4b 可知,随着电流密度的增大 GCD 曲线仍能保持近似三角形对称,说明水凝胶在充放电过程中具有较高的电化学可逆性和较低的电荷转移电阻。在 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 A/g 的电流密度下,利用式 (3) 可计算出电容器的比电容分别为 123.0, 123.0, 116.0, 105.0, 100.0 F/g。电容器的 Ragone 图,即能量密度 (E) 与功率密度 (P) 图。由图 4c 可知,该超级电容器即使在 2 000 W/kg 的高功率密度下,仍然可以达到 13.89 Wh/kg 的能量密度。这表明水凝胶的储存和传输能量的性能优良。



a) CV 曲线



b) GCD 曲线



c) Ragone 图

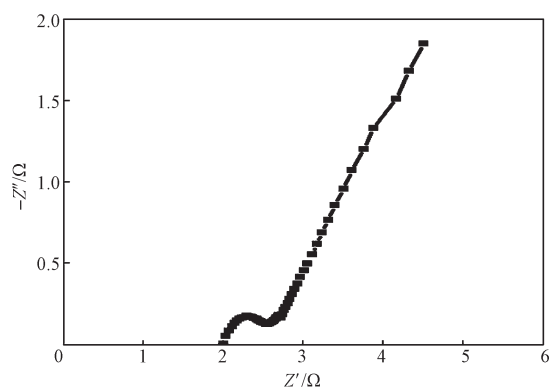
图 4 超级电容器电化学性能测试结果

Fig. 4 Test results of electrochemical properties for the supercapacitor

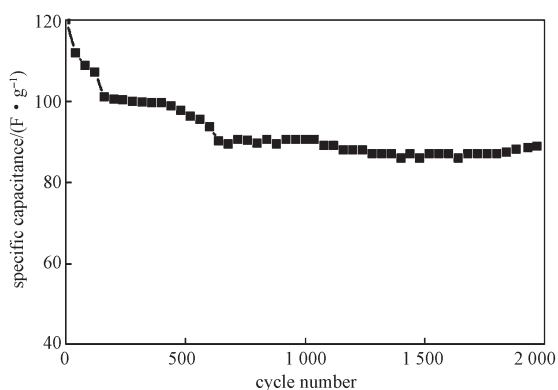


彩图

电容器的电化学阻抗谱 (EIS) 和充放电循环稳定性测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,在低频区域接近 90° ,说明呈现理想的双层电容;在高频区域,曲线与 x 轴的交点为器件的溶液电阻,计算出超级电容器电导率为 50 mS/cm,具有较高的离子电导率。特别是经过 2 000 次充放电循环后,比电容仍为初始电容的 74%,表明超级电容器循环稳定性较好。



a) EIS 曲线



b) 循环稳定性

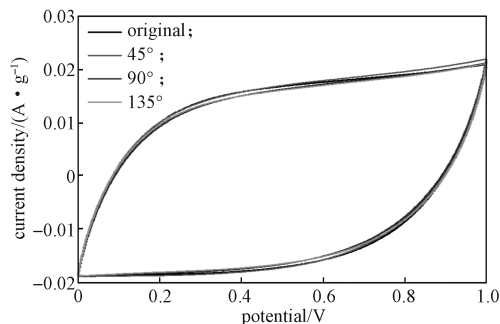
图 5 超级电容器 EIS 图和循环稳定性

Fig. 5 EIS curves and cycling stability of the supercapacitor

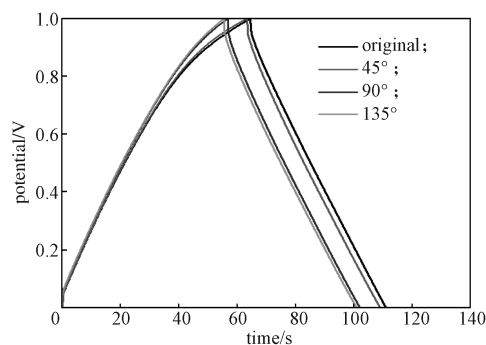
2.5 超级电容器的抗弯曲、折叠性能

为了评价所制备的柔性超级电容器机械柔韧性和在外界应力干扰下的电化学稳定性,对超级电容器在不同弯曲角度下进行电化学性能测试,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在不同弯曲角度下,超级电容器的 CV、GCD 曲线均基本重叠,说明该器件在不同的弯曲角度下仍然具有很好的电化学稳定性和柔韧性。



a) CV 曲线



b) GCD 曲线

图 6 不同弯曲角度下超级电容器的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical properties of the supercapacitor at different angles



彩图

如图 7 所示,通过腕带超级电容器能点亮 LED 灯,这说明该柔性超级电容器具有实际应用前景。



图 7 柔性超级电容器的应用

Fig. 7 Application of flexible supercapacitor

3 结论

本研究运用简单的热聚合方法,在碱性和无交联剂的条件下,将 AM 与 AAPBA 共聚制备了一种基于氢键协同的水凝胶,并将其用作超级电容器的电解质。可得如下结论:

1) 超级电容器在 1.0 A/g 的电流密度下比电容为 116.0 F/g,离子电导率为 50 mS/cm。

2) 超级电容器在功率密度为 2 000 W/kg 时,能量密度高达 16.11 Wh/kg,且经过 2 000 次充放电循环后比容量保持率可达到 74%。

3) 超级电容器在 45°、90°以及 135°折叠程度下,其电化学性能几乎不变。

因此, P(AAPBA-co-AM) 水凝胶超级电容器,在柔性电子器件中有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] DIAO Y, TEE B C K, GIRI G, et al. Solution Coating of Large-Area Organic Semiconductor Thin Films with Aligned Single-Crystalline Domains[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 665–671.
- [2] LU X H, YU M H, WANG G M, et al. Flexible Solid-State Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2160–2181.
- [3] LIU W, SONG M S, KONG B, et al. Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(1): 1603436–1603470.
- [4] YANG P H, MAI W J. Flexible Solid-State Electrochemical Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 274–290.
- [5] ANOTHUMAKKOO B, TORRIS A T A, BHANGE S N, et al. Electrodeposited Polyethylenedioxythiophene with Infiltrated Gel Electrolyte Interface: A Close Contest of an All-Solid-State Supercapacitor with Its Liquid-State Counterpart[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5944–5952.
- [6] SHEN C, XIE Y, ZHU B, et al. Wearable Woven Supercapacitor Fabrics with High Energy Density and Load-Bearing Capability[EB/OL]. [2021–12–25]. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-14854-3>.
- [7] LÜ Z S, TANG Y X, ZHU Z Q, et al. Honeycomb-Lantern-Inspired 3D Stretchable Supercapacitors with Enhanced Specific Areal Capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1805468.
- [8] LU X T, LI Y Y, FENG W, et al. Self-Healing Hydroxypropyl Guar Gum/Poly(Acrylamide-co-3-Acrylamidophenyl Boronic Acid) Composite Hydrogels with Yield Phenomenon Based on Dynamic PBA Ester Bonds and H-Bond[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561: 325–331.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation of Hydrogel Electrolyte Bearing Phenylboronic Acid Moieties and Its Application in Flexible Supercapacitors

LIANG Enxiang, MA Yan, YANG Caixia, ZHOU Ningbo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology,
Yueyang Hunan 414006, China)

Abstract: A gel electrolytes with high mechanical strength (P(AAPBA-co-AM)) was synthesized, in which 3-acetamidophenylboronic acid (AAPBA) and acrylamide (AM) were used as raw materials, ammonium persulfate (APS) was used as the initiator. The mechanical properties of the hydrogel electrolyte and the electrochemical properties of the supercapacitor based on this hydrogel electrolyte were investigated. The results showed that the synergistic effect of multiple hydrogen bonds between poly3-acetamidophenylboronic acid and polyacrylamide chains made the hydrogel possess good mechanical strength and toughness, with a fracture stress of 170 kPa and a breaking elongation rate of 5 000%. When the current density was 1 A/g, the specific capacitance reached 116 F/g and the capacity retention rate remained 74% after 2 000 cycles. When the supercapacitor was bent and folded, its electrochemical performance basically remained unchanged, showing good flexibility and electrochemical stability.

Keywords: hydrogel; electrolyte; flexible supercapacitor; mechanical property; electrochemical performance