doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2021.03.008

大豆蛋白水凝胶电解质的制备及在固态超级电容器中的应用

张盖同[1,2], 宋晓丽[3], 南静娅[1], 汪宏生[1], 储富祥[1], 王春鹏[1]*

(1.中国林业科学研究院 林产化学工业研究所;生物质化学利用国家工程实验室;国家林业和草原局林产化学工程重点实验室;江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏 南京 210042;
2.南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,江苏 南京 210037;
3.山东省临沂市生态环境局兰陵县分局,山东 临沂 276000)

ZHANG Gaitong

摘 要: 以大豆蛋白(SPI)和丙烯酰胺(AAm)为原料,过硫酸铵(APS)为引发剂,N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂,氯化锂为电解质盐,N,N,N,N′-四亚甲基乙二胺(TEMED)为促进剂制备得到大豆蛋白水凝胶电解质,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。研究结果表明:制得的大豆蛋白水凝胶电解质具有优异的弹性以及耐疲劳性能,这是由于 SPI 纳米颗粒通过塑性变形及相互摩擦耗散外力,聚丙烯酰胺网络维持结构完整。在经历 80% 的压缩应变循环 100 次后,应力保持率始终在 100% 以上,塑性变形率低于 7%,能量损耗系数小于 0.2。另外,该水凝胶电解质具有较高的离子电导率,可与聚吡咯/碳纳米管(PPy/CNTs)纸复合电极组装成固态超级电容器。当水凝胶电解质的含水率由 60% 增加到 90%,经 GCD 方法计算得到固态超级电容器的比电容由 58 F/g 增加到 83 F/g;在 1.2 A/g 的电流密度下,固态超级电容器的能量密度为 3.95 ~ 6.86 W·h/kg,功率密度为 206.69 ~ 226.99 W/kg,与已报道的超级电容器的能量密度和功率密度进行比较,均表现出高能量密度和高功率密度优势,为水凝胶电解质在柔性可压缩储能器件上的应用提供了有效的途径和方法。

关键词: 大豆蛋白;水凝胶电解质;超级电容器;耐疲劳强度

中图分类号: TQ35 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2417(2021)03-0055-08

引文格式:张盖同,宋晓丽,南静娅,等. 大豆蛋白水凝胶电解质的制备及在固态超级电容器中的应用[J]. 林产化学与工业,2021,41(3):55-62.

Preparation of Soy Protein Hydrogel Electrolyte and Its Application in Solid-state Supercapacitors

ZHANG Gaitong[1,2], SONG Xiaoli[3], NAN Jingya[1], WANG Hongsheng[1], CHU Fuxiang[1], WANG Chunpeng[1]

(1.Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2.Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3.Lanling County Branch of Linyi Ecological Environment Bureau, Linyi 276000, China)

Abstract: A soy protein hydrogel electrolyte for lithium ion-conducting was synthesized with using soybean protein isolate(SPI) and acrylamide(AAm) as raw materials, ammonium persulfate(APS) as initiator, N,N′-methylenebisacrylamide(MBAA) as covalent crosslinker, lithium chloride as electrolyte, and N, N, N, N′-tetramethylene ethylenedia mine(TEMED) as accelerator. The mechanical properties of the hydrogel electrolyte and the electrochemical properties of the solid-state supercapacitor prepared from this hydrogel electrolyte were investigated. The results showed that the hydrogel electrolyte had excellent elasticity and fatigue resistance, because the sliding friction and plastic deformation of soybean protein nanoparticles could effectively disperse the applied stress and dissipate energy, and the polyacrylamide network could maintain the shape. The stress retention rate of hydrogel electrolyte

收稿日期:2020-09-15
基金项目:国家重点研发计划国际合作专项(2017YFE0106800)
作者简介:张盖同(1996—),男,山东济宁人,硕士生,主要从事生物基功能材料的研究工作
* **通讯作者**:王春鹏,研究员,博士生导师,主要从事生物基高分子材料及胶黏剂的研究;**E-mail**:wangcpg@163.com。

maintained over 100% after experiencing 80% compressive-strain for 100 compression cycles. The plastic deformation was less than 7% and the energy loss coefficient was less than 0.2. In addition, the hydrogel electrolyte had high ionic conductivity, and it could be assembled with polypyrrole/carbon nanotube(PPy/CNTs) paper composite electrode to form a solid supercapacitor. When the water content of the hydrogel electrolyte increased from 60% to 90%, the specific capacitance of the device which was calculated by GCD method increased from 38 F/g to 107 F/g; at the current density of 1.2 A/g, the energy densities of supercapacitors were 3.95 – 6.86 W·h/kg, the power densities were 206.69 – 226.99 W/kg. Compared with the reported energy density and power density of supercapacitors, the results showed that the device had the advantages of high energy density and high power density, which provided an effective way and method for the application of hydrogel electrolyte in flexible compressible energy storage devices.

Key word: soybean protein; hydrogel electrolyte; supercapacitor; fatigue resistance

超级电容器是介于传统电容器和充电电池之间的一种新型电能存储器件,由于具有高功率密度、快速充/放电以及长循环寿命等特点,发展前景广阔[1-3]。当前,大部分超级电容器主要使用液态电解质[4],但存在易泄露、封装工艺复杂及机械变形时容易引起电极错位等缺陷,极大地限制了其应用。相比之下,固态电解质具有优异的机械稳定性、无有毒电解液泄露以及可作为隔膜使用等优势[5],提高了基于固态电解质超级电容器的安全性,降低了其封装成本[6],因此受到越来越多的关注。现阶段,用于超级电容器的固态电解质主要包括无机陶瓷电解质[7]、凝胶电解质[8]以及聚电解质[9]。其中,凝胶聚合物电解质因具有相对较高的离子电导率而使用最广泛[10-11],但存在弹性差、不可压缩等机械缺陷,这可能造成器件内部短路、电容衰减甚至失效等问题。因此,开发具有高电导率和优异机械性能的新型凝胶聚合物电解质是固态电解质的研究重点。本研究以大豆蛋白(SPI)和丙烯酰胺(AAm)为原料,过硫酸铵(APS)为引发剂,N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂,N,N,N′,N′-四亚甲基乙二胺(TEMED)为促进剂,LiCl 为电解质盐,采用一锅法制备得到一种大豆蛋白水凝胶电解质,通过单次与多次压缩测试研究了电解质的力学性能;将电解质与沉积聚吡咯的碳纳米管纸电极组装成固态超级电容器,通过电化学交流阻抗法(EIS)、循环伏安法(CV)、恒定电流充/放电法(GCD)研究了器件的电化学性能。

1 实 验

1.1 材料与仪器

大豆蛋白(SPI)购自麦克林试剂网;过硫酸铵(APS)、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、N,N,N′,N′-四亚甲基乙二胺(TEMED)均从 Sigma-Aldrich 公司购买;丙烯酰胺(AAm)、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸钠、吡咯、氯化锂(LiCl)均从阿拉丁试剂公司购买;碳纳米管(CNTs)纸从先丰纳米材料科技有限公司购买;其他试剂均为分析纯且使用前未经任何处理。

Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪,HAAKE RS6000 旋转流变仪,美国 Thermo Scientific 公司;UTM 4304 电子万能试验机,深圳三思试验仪器有限公司;CHI760E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 大豆蛋白-聚丙烯酰胺/氯化锂水凝胶电解质的制备

将一定量的 SPI 与去离子水混合,95 ℃加热处理使 SPI 充分分散在去离子水中,得到 SPI 分散液;待 SPI 分散液冷却至室温,冰水浴条件下加入 LiCl,待其充分溶解后,再依次加入 AAm 单体、APS 引发剂、MBAA 交联剂、TEMED 促进剂,使其充分溶解于 SPI 分散液中,得到预聚体混合液;去除气泡后将混合液倒入模具中,80 ℃热引发聚合 24 h;最后脱模、去除表面水分后,得到 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶电解质。在冰水浴条件下,在 15 g 去离子水中直接溶解 LiCl,然后依次加入 AAm、APS、MBAA、TEMED 引发聚合后可得到 PAAm 水凝胶,作为对照样。不同反应物配比制备的 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶电解质如表 1 所示。

表 1 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶电解质反应物配比1)

Table 1 Reactant proportion of the SPI-PAAm/LiCl hydrogels electrolytes

样品 samples	SPI/g	含水率/% water content	LiCl/mg
S-0.45-90	0.45	90	4.10
S-0.45-80	0.45	80	1.90
S-0.45-70	0.45	70	1.06
S-0.45-60	0.45	60	0.68
S-0.6-80	0.60	80	1.90
S-0.3-80	0.30	80	1.90
S-0.2-80	0.20	80	1.90
PAAm	0	83	1.90

1) AAm 3.15 g, MBAA 9.50 mg, APS 37.8 mg, TEMED 7.88 mg

1.3　固态超级电容器的组装

采用电化学聚合法将聚吡咯(PPy)导电聚合物均相沉积在碳纳米管(CNTs)纸表面,得到 PPy/CNTs 复合电极,以此提高 CNTs 的电化学性能。在三电极体系中,以 0.1 mol/L 的对甲苯磺酸、0.3 mol/L 的对甲苯磺酸钠和体积分数为 0.5% 的吡咯单体作为电解质溶液;以饱和甘汞电极作为参比电极;以铂电极作为对电极。以 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶作为电解质,将 PPy/CNTs 复合电极直接黏附在水凝胶电解质两侧,组装成三明治结构的对称型固态超级电容器。

1.4　测试与表征

1.4.1　*结构表征*　水凝胶的红外吸收光谱通过 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪进行测试。采用溴化钾压片法,波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1}。

水凝胶电解质的黏弹性行为通过 HAAKE RS6000 旋转流变仪进行测试。设定为频率扫描模式,应变幅度为 0.1%,频率范围为 0.01 ~ 10 Hz,测试温度为 25 ℃,得到储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子(δ)随频率的变化关系。

1.4.2　*力学性能测试*　水凝胶电解质的压缩性能、回弹性能和耐疲劳强度通过 UTM 4304 电子万能试验机进行测试。室温条件下,将样品裁剪成直径 13 mm、高度 15 mm 的圆柱体,控制压缩应变为 90%,以 30 mm/min 的压缩速率进行单次压缩,得到样品应力-应变的关系曲线,由此表征样品的压缩性能。控制压缩应变为 90%,然后以相同速率释放应变至 0% 使样品恢复至未压缩状态,应变加载-卸载速度为 30 mm/min,进行 10 次的循环压缩-释放,记录压缩与回复过程的应力-应变的关系曲线,并由此计算水凝胶电解质在循环压缩过程中的应力保持率、塑性变形率及能量损耗系数,用以表征样品的回弹性。控制压缩应变为 20%、50% 及 80%,应变加载-卸载速度为 30 mm/min,分别进行 100 次的循环压缩-释放,得到水凝胶在不同应变下的循环应力-应变的关系曲线,并由此计算水凝胶电解质在循环压缩过程中的应力保持率、塑性变形率及能量损耗系数,用以表征样品的耐疲劳强度。

水凝胶电解质在循环压缩过程中的塑性变形率为单次压缩循环应力降为 0 时的应变值;应力保持率(η_R)和能量损耗系数(I_E)根据单次加载-卸载循环周期产生的应力-应变曲线计算[12-13],公式见式(1)和式(2):

$$\eta_R = P_{max}/P_{1st} \times 100\% \tag{1}$$

$$I_E = E_D/U \tag{2}$$

式中:P_{1st}—第一次压缩循环时的最大压缩应力,kPa;P_{max}—单次压缩循环时的最大压缩应力,kPa;U—单次压缩循环过程中加载曲线所包围的总面积;E_D—单次压缩循环过程中滞后曲线(加载-卸载形成的闭合曲线)所包围的面积。

1.4.3　*电化学性能测试*　超级电容器的电化学性能通过 CHI760E 电化学工作站进行测试。在两电极体系下,超级电容器的电化学性能采用电化学交流阻抗(EIS)法、循环伏安(CV)法、恒定电流充/放电(GCD)法进行表征。EIS 测试的交流电压振幅为 5 mV,频率范围为 0.01 ~ 100 kHz;CV 测试时电压窗口为 0 ~ 0.8 V,扫描速率为 50 mV/s;GCD 测试时电压窗口为 0 ~ 0.8 V,电流密度为 1.2 A/g。根据 CV 曲线计算[14]器件的比电容(C_m,F/g),根据 GCD 曲线计算[14]器件的比电容(C'_m,F/g),见式(3)和式(4):

$$C_m = \frac{1}{mv\Delta U}\int_{U_-}^{U_+} t(U)\,\mathrm{d}U \tag{3}$$

$$C'_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta U'} \tag{4}$$

式中:m—两个电极中活性物质的总质量,g;v—扫描速率,V/s;ΔU—电压窗口,V;$t(U)$—电流,A;I—放电电流,A;Δt—放电时间,s;$\Delta U'$—去除电压降后的电压,V。

根据 GCD 曲线计算得到的比电容,器件的能量密度(E,W·h/kg)和功率密度(P,W/kg)的计算见式(5)和(6)[14]:

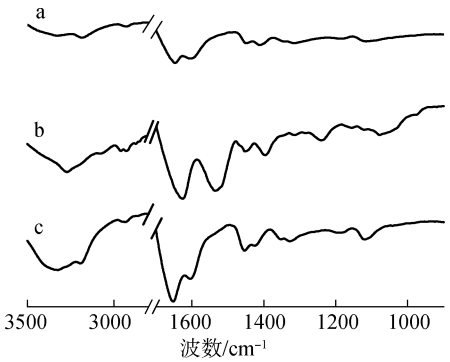
$$E = \frac{1}{2}C'_m\Delta U^2 \tag{5}$$

$$P=\frac{E}{\Delta t} \tag{6}$$

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的结构表征

在前期研究[14]中,通过将 SPI 加热处理得到 SPI 纳米颗粒,并与 AAm 交联复合成功制备了 SPI-PAAm 聚合物水凝胶。为了进一步研究水凝胶中 SPI 纳米颗粒和 PAAm 分子链之间的结合方式,将 SPI 分散液、PAAm 水凝胶以及 SPI-PAAm 水凝胶冷冻干燥去除水分后,检测 3 种样品的红外吸收光谱,结果如图 1 所示。



a. PAAm 水凝胶 PAAm hydrogel; b. SPI 分散液 SPI dispersion; c. SPI-PAAm 水凝胶 SPI-PAAm hydrogel

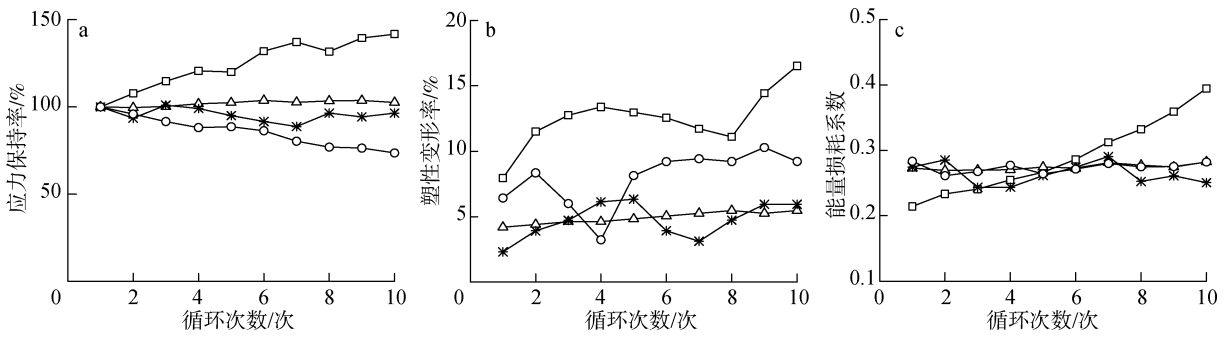
图 1 不同样品的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of different samples

由图可知,SPI 分散液在 3270 cm^{-1}处出现特征吸收峰,对应 O—H、N—H 的伸缩振动,1630 cm^{-1}处对应 C═O 的伸缩振动峰,1520 cm^{-1}处为 N—H 弯曲振动峰,1450 cm^{-1}处为 C—H 变形振动峰,1230 cm^{-1}处为 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动峰。PAAm 水凝胶在 3340 和 3180 cm^{-1}处为 N—H 伸缩振动峰,1650 cm^{-1}处为 C═O 伸缩振动峰,1600 cm^{-1}处为 N—H 的变形振动,1450 cm^{-1}处为 CH_2面内剪式振动,1410 cm^{-1}处为 C—N 伸缩振动,1350 cm^{-1}为 C—H 变形振动,1120 cm^{-1}为 NH_2面内摇摆。将 SPI-PAAm 水凝胶的红外光谱图与上述两种纯物质对比可知,没有观察到特征峰的移动和新特征峰的出现,表明制备的 SPI-PAAm 水凝胶中 SPI 纳米颗粒与 PAAm 分子链之间不存在化学键,两者仅通过物理作用结合在一起。

2.2 制备工艺对水凝胶性能的影响

2.2.1 SPI 用量的影响 通过调节 SPI 的用量,制备了一系列 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶电解质,并对该系列水凝胶进行 10 次 90% 压缩应变循环测试,得到应力-应变曲线,并由此计算得出该系列水凝胶电解质在循环过程中的应力保持率、塑性变形率以及能量损耗系数,结果见图 2。



a. 应力保持率 stress remaining; b. 塑性变形率 plastic deformation; c. 能量损耗系数 energy loss coefficient

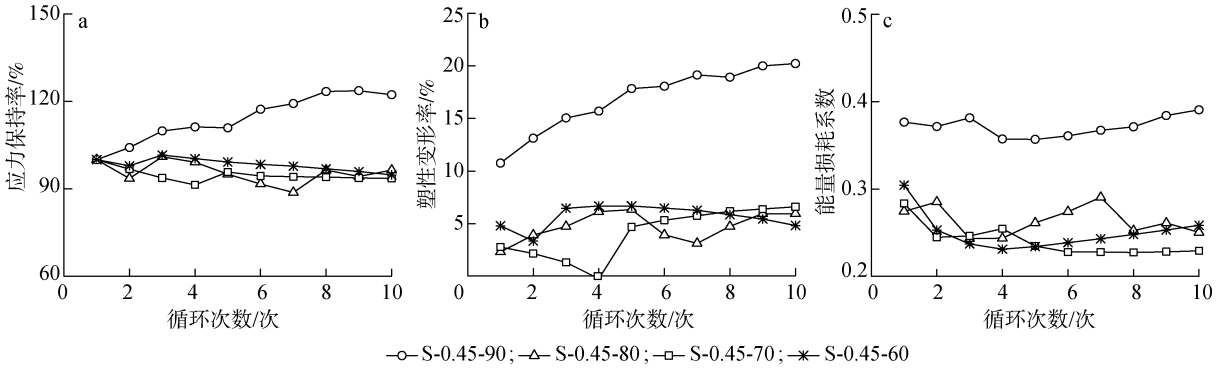
图 2 大豆蛋白用量对水凝胶电解质力学性能的影响

Fig. 2 Effect of soybean protein contents on mechanical properties

由图可知,对于 PAAm 水凝胶,应力保持率、塑性变形率及能量损耗系数随着循环次数的增加基本呈增大趋势,这是由于水凝胶内部不存在能量耗散机制,只有单纯的 PAAm 交联网络,在受到外力时,很容易发生结构破坏;同时,随着压缩次数的增加,网络结构的致密化导致外应力不断增大。引入 SPI 纳米颗粒后,塑性变形率及能量损耗系数均明显减小,并随着循环次数的增加趋于稳定,表明水凝胶电解质具有良好的循环稳定性。在前期工作中,利用透射电镜和扫描电镜观察到经过加热处理的 SPI 为近似球形结构,稳定悬浮在水溶液中,并通过静电引力聚集在 PAAm 分子链周围,发生凝

聚,形成具有类细胞结构的水凝胶[14]。由此说明,在形变过程中 SPI 纳米颗粒之间的滑动摩擦以及塑性变形有效地分散了施加于样品上的外力;同时 PAAm 交联网络维持了结构完整,二者的协同效应增强了水凝胶电解质的力学性能[14]。此外,随着 SPI 用量的增加,应力保持率减小,塑性变形率先减小后增大,表明 SPI 用量的增加有助于增强水凝胶电解质的弹性恢复,但存在临界值,当 SPI 的用量为 0.45 g 时,水凝胶电解质的力学性能达到最好;再继续增加 SPI 的用量,水凝胶电解质的力学性能不升反降。

2.2.2　含水率的影响　通过 10 次 90% 应变循环压缩测试探究不同含水率对水凝胶电解质回弹性的影响,计算循环压缩过程中的应力保持率、塑性变形率及能量损耗系数,计算结果如图 3 所示。



a. 应力保持率 stress remaining; b. 塑性变形率 plastic deformation; c. 能量损耗系数 energy loss coefficient

图 3　含水率对水凝胶电解质力学性能的影响

Fig. 3　Effect of water contents on mechanical properties

由图可知,当水凝胶电解质的含水率为 90%(S-0.45-90)时,应力保持率、塑性变形率以及能量损耗系数随循环次数不断增加,表明该水凝胶电解质样品在循环压缩过程中产生了明显的塑性变形和结构破坏;当含水率逐渐减少,塑性变形率及能量损耗系数均明显减小;在含水率由 80% 减少至 60% 时,应力保持率、塑性变形率和能量损耗系数变化不明显,基本趋于稳定。由此说明,含水率的降低,有利于提高水凝胶电解质的回弹性。

通过应变为 90% 的单次压缩测试探究不同含水率对水凝胶电解质压缩性能的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着含水率的增加,水凝胶电解质的最大应力逐渐减小,当含水率为 60% 时,水凝胶电解质的压缩强度达到最大值,由此证实含水率的降低会提高水凝胶电解质的压缩强度。

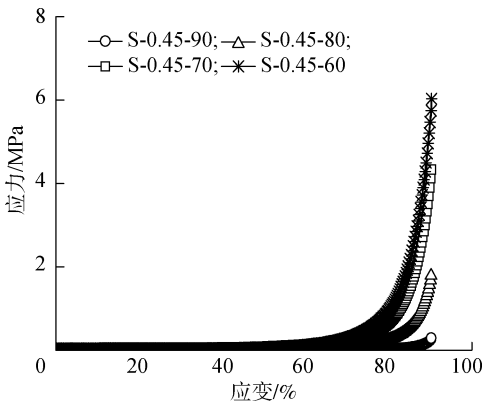


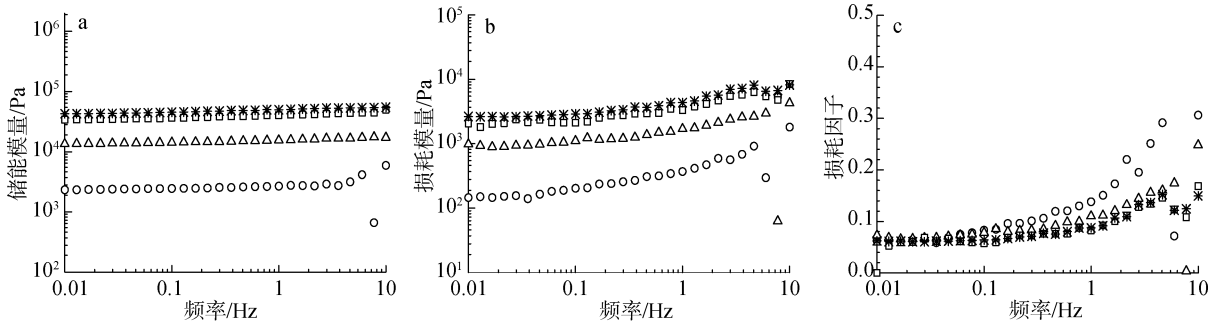
图 4　水凝胶电解质 90% 压缩时的应力-应变曲线

Fig. 4　Compressive stress-strain curves of hydrogel electrolytes at 90% strain

通过流变测试探究不同含水率对水凝胶电解质黏弹性行为的影响,水凝胶电解质样品的储能模量(G')、损耗模量(G'')以及损耗因子(δ)随频率的变化关系可见图 5。由图可知,在含水率由 60% 增加至 90% 的过程中,水凝胶电解质的储能模量逐渐减小,这说明随着含水率的增加,水凝胶电解质的弹性模量降低,这与压缩测试的分析一致;损耗模量逐渐减小,说明水凝胶电解质的黏度逐渐降低;损耗因子逐渐增大,表明含水率的增加降低了水凝胶电解质的弹性性能。

2.3　水凝胶电解质的耐疲劳强度

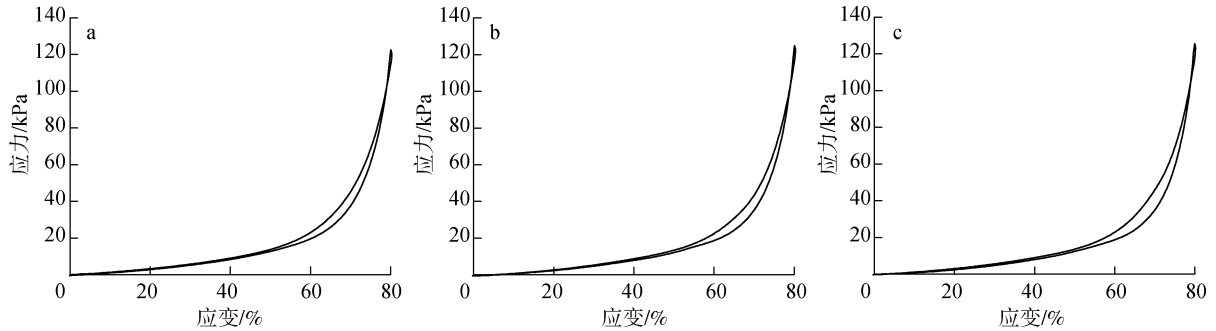
为了考察水凝胶电解质的耐疲劳强度,选取 S-0.45-80 的水凝胶电解质进行了压缩应变为 80% 的 100 次连续循环压缩-释放测试,得到水凝胶电解质的应力-应变曲线,并且通过计算得到水凝胶电解质在压缩循环过程中的应力保持率、塑性变形率以及能量损耗系数,结果如图 6 和图 7 所示。



a. 储能模量 storage modulus; b. 损耗模量 loss modulus; c. 损耗因子 loss factor

图5 水凝胶电解质的流变行为

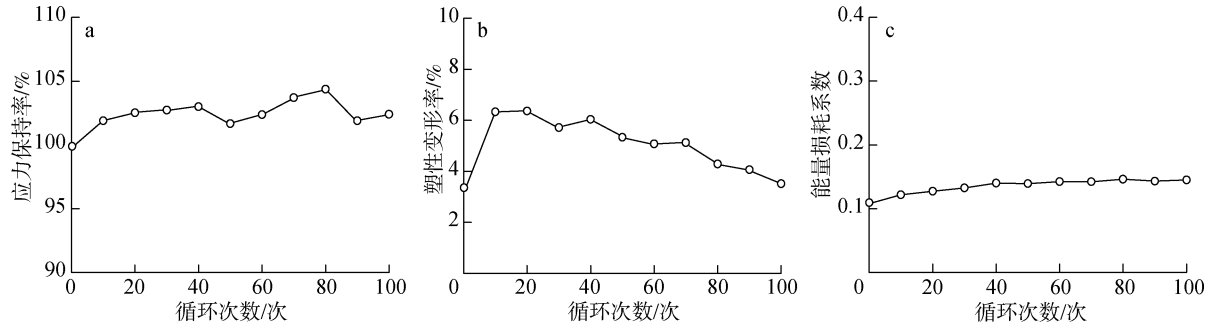
Fig. 5 Rheological behaviors of hydrogel electrolytes



a. 第1次循环 1st cycle; b. 第10次循环 10th cycle; c. 第100次循环 100th cycle

图6 水凝胶电解质在压缩过程中的循环应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of hydrogel electrolyte under cyclic compression



a. 应力保持率 stress remaining; b. 塑性变形率 plastic deformation; c. 能量损耗系数 energy loss coefficient

图7 压缩应变为80%时,100次循环下的水凝胶电解质的耐疲劳强度

Fig. 7 Fatigue resistance of hydrogel electrolyte under 80% strain for 100 cycles

由图可知,水凝胶电解质样品经过100次压缩循环后,应力保持率>100%,塑性变形率<7%,由此说明水凝胶电解质具有优异的耐疲劳强度,在经历连续多次的压缩循环后仍然保持稳定,未产生明显的永久性变形;同时,水凝胶电解质的能量损耗系数<0.2,表明水凝胶电解质在多次循环压缩中未出现明显的结构损伤以及断裂,具有良好的回弹力。因此,水凝胶电解质能够承受上百次的循环压缩而不受破坏,表现出了优异的耐疲劳性能。

2.4 水凝胶电解质的离子电导率

以PPy/CNTs复合材料作为电极,不同含水率的水凝胶电解质作为电解质,组装成具有三明治结构的固态超级电容器,对超级电容器进行阻抗测试,结果如图8所示。由图可知,随着水凝胶电解质含水率的增加,器件的电阻逐渐减小。这是由于含水率增加,水凝胶电解质内部离子迁移率增大,电极和电解质界面之间离子运输效率变大,离子电导率增加[15]。此外,随着含水率的升高,水凝胶电解质的损耗

模量逐渐降低,体系黏度降低。由于电解质的黏度和离子的迁移率成反比关系[15],因此含水率增加,离子迁移率提高,离子电导率增加。

2.5　超级电容器的电化学性能

在两电极体系下,利用电化学工作站对超级电容器进行 GCD、CV 测试,探究其电化学性能,测试结果如图 9 所示。由图可知,水凝胶电解质含水率由 90% 降低到 60% 时,CV 曲线逐渐偏离对称的准矩形形状并转变为类似电阻的性质,这是由于含水率的降低,离子迁移率降低,电阻增加。水凝胶电解质的 GCD 曲线呈现典型的三角形形状,并且充电曲线和放电曲线为近似线性对称关系,表明水凝胶电解质内部的离子转移是高度可逆的。通过 CV 曲线可得,含水率由 60% 增加到 90%,比电容由 38 F/g 增加到 107 F/g;通过 GCD 曲线可得,含水率由 60% 增加到 90%,放电时间由 69 s 增加到 108 s,比电容由 58 F/g 增加到 83 F/g,表明组装成的固态超级电容器具有良好的电化学性能,并且随着含水率的增加,水凝胶电解质内部离子传导效率增加,超级电容器的比电容提高。

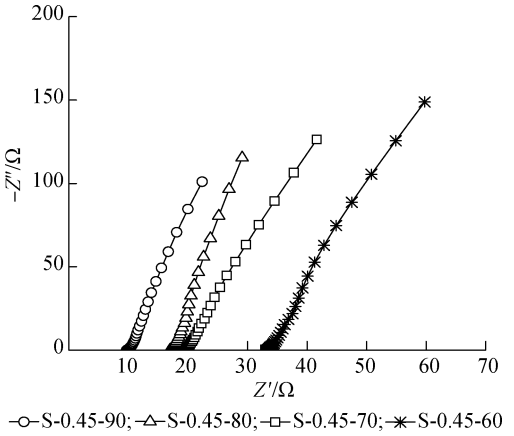
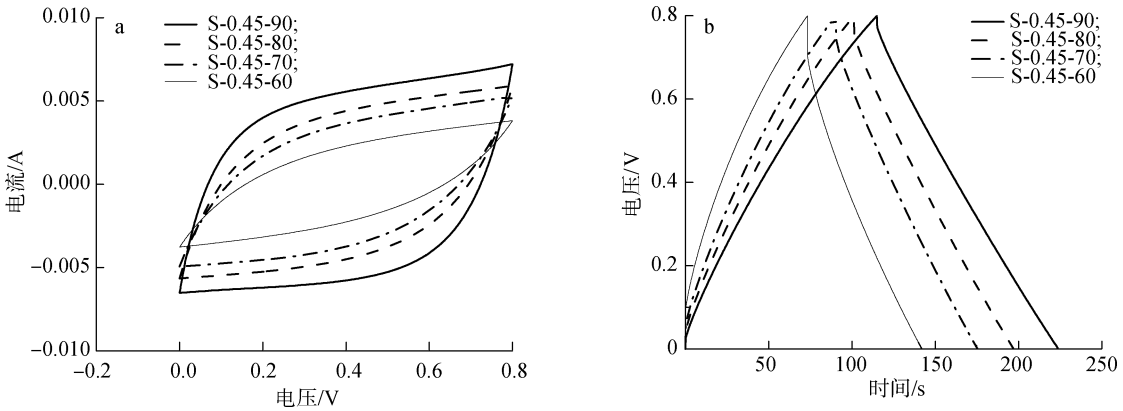


图 8　固态超级电容器的阻抗曲线

Fig. 8　Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) curves of the assembled supercapacitor



a. CV 曲线 CV curves(50mV/s); b. GCD 曲线 GCD curves(1.2 A/g)

图 9　固态超级电容器的电化学性能

Fig. 9　Electrochemical performance of the solid state supercapacitor

根据超级电容器的能量密度和功率密度计算公式,在 1.2 A/g 的电流密度下,器件的能量密度为 3.95 ~ 6.86 W·h/kg,功率密度为 206.69 ~ 226.99 W/kg,满足超级电容器的使用范围[16]。将本研究器件与已经报道的超级电容器[17-19]的功率密度、能量密度进行比较,基于聚醚酰亚胺/碳纳米管纸-硫酸钠水溶液的超级电容器的最大能量密度为 1 W·h/kg,最大功率密度为 60 W/kg[17];基于石墨烯气凝胶-氢氧化钾/聚乙烯醇凝胶的超级电容器的能量密度 7.99 W·h/kg,功率密度为 500 W/kg[18]。由此可知,基于 SPI-PAAm 水凝胶电解质的超级电容器表现出高能量密度和高功率密度的优势,为水凝胶电解质在柔性可压缩储能器件上的应用提供了有效的途径和方法。

3　结 论

3.1　以 SPI 和 AAm 为原料,APS 为引发剂、MBAA 为交联剂、TEMED 为促进剂,采用一锅法制备了一种 SPI-PAAm/LiCl 水凝胶电解质,该水凝胶电解质通过 PAAm 和 SPI 纳米颗粒的协同作用,赋予了水凝胶电解质的高压缩性以及耐疲劳特性。在经历 80% 压缩应变循环 100 次后,水凝胶电解质仍可保持形状完整,应力保持率 >100%,塑性变形率 <5%,能量损耗系数 <0.2。

3.2　利用水凝胶电解质与 PPy/CNTs 复合电极组装的固态超级电容器,具有优异的电化学性能:在

50 mV/s的扫描速率下,经 CV 曲线计算得到器件的比电容为 38 ~ 107 F/g;在 1.2 A/g 的电流密度下,器件的能量密度为3.95 ~ 6.86 W·h/kg,功率密度为 206.69 ~ 226.99 W/kg。与已报道的超级电容器的能量密度和功率密度相比,该器件具有高能量密度和高功率密度优势,具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1]SALANNE M,ROTENBERG B,NAOI K,et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J/OL]. Nature Energy,2016,1(6):1-10[2020-01-15]. http://nature.com/articles/nenergy201670. DOI:10.1038/nenergy.2016.70.

[2]WANG Y G,SONG Y F,XIA Y Y. Electrochemical capacitors:Mechanism,materials,systems,characterization and applications[J]. Chemical Society Reviews,2016,45(21):5925-5950.

[3]李湾湾. 高强度聚苯胺导电水凝胶的设计及其在柔性超级电容器中的应用[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
LI W W. Strong polyaniline conductive polymer hydrogels:Design and application in flexible supercapacitors[D]. Hefei:University of Science and Technology of China,2019.

[4]BURKE A,MILLER M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications[J]. Journal of Power Sources,2011,196(1):514-522.

[5]ZHONG C,DENG Y D,HU W B,et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews,2015,44(21):7484-7539.

[6]DUBAL D P,CHODANKAR N R,KIM D,et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics[J]. Chemical Society Reviews,2018,47(6):2065-2129.

[7]ULIHIN A S,MATEYSHINA Y G,UVAROV N F. All-solid-state asymmetric supercapacitors with solid composite electrolytes[J]. Solid State Ionics,2013,251(Complete):62-65.

[8]HE S S,QIU L B,WANG L,et al. A three-dimensionally stretchable high performance supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A,2016,4(39):14968-14973.

[9]HUANG Y,ZHONG M,SHI F,et al. An intrinsically stretchable and compressible supercapacitor containing a polyacrylamide hydrogel electrolyte[J]. Angewandte Chemie International Edition,2017,56(31):9141-9145.

[10]CHOUDHURY N A,SAMPATH S,SHUKLA A K. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors:An overview[J]. Energy & Environmental Ence,2009,2:55-67.

[11]LU X H,YU M H,WANG G M,et al. Flexible solid-state supercapacitors:Design,fabrication and applications[J]. Energy & Environmental ence,2014,7(7):2160-2181.

[12]南静娅,张盖同,王利军,等. 大豆蛋白/聚丙烯酰胺复合水凝胶的制备及压缩回弹性能研究[J]. 林产化学与工业,2020,40(3):45-51.
NAN J Y,ZHANG G T,WANG L J,et al. Preparation and compression-resilience property of soybean protein/polyacrylamide composite hydrogels[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2020,40(3):45-51.

[13]QIU L,LIU J Z,CHANG S L Y,et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths[J/OL]. Nature Communications,2012(3):1-7[2020-01-20]. http://nature.com/articles/ncomms2251. DOI:10.1038/ncomms2251.

[14]NAN J Y,ZHANG G T,ZHU T Y,et al. A highly elastic and fatigue-resistant natural protein-reinforced hydrogel electrolyte for reversible-compressible quasi-solid-state supercapacitors[J/OL]. Advanced Science,2020,7:1-11[2020-01-30]. https://doi.org/10.1002/advs.202000587.

[15]LIU X,WU D,WANG H,et al. Self-recovering tough gel electrolyte with adjustable supercapacitor performance[J]. Advanced Materials,2014,26(25):4370-4375.

[16]SERVICE R F. New "Supercapacitor" promises to pack more electrical punch[J]. Science,2006,313(5789):902.

[17]NYSTRÖM G,MARAIS A,KARABULUT E,et al. Self-assembled three-dimensional and compressible interdigitated thin-film supercapacitors and batteries[J/OL]. Nature Communications,2015,6:1-8[2020-01-15]. http://nature.com/articles/ncomms8259. DOI:10.1038/nocomms8259.

[18]JIANG D,LI C W,YANG W R,et al. Fabrication of an arbitrary-shaped and nitrogen-doped graphene aerogel for highly compressible all solid-state supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A,2017,5(35):18684-18690.

[19]SHI K,YANG X,CRANSTON E D,et al. Efficient lightweight supercapacitor with compression stability[J]. Advanced Functional Materials,2016,26(35):6437-6445.