

基于 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 柔性超级电容器的性能研究

张 希 李廷鱼 李朋伟 胡 杰 李 刚*

(太原理工大学信息工程学院,微纳系统研究中心新型传感器和智能控制系统
重点实验室(教育部),太原 030600)

摘 要 采用溶液浇注法,以丙烯腈(AN)和聚乙二醇(PEG)制备了聚丙烯腈(PAN)-b-聚乙二醇-b-聚丙烯腈三嵌段共聚物(PAN-b-PEG-b-PAN),以其作为聚合物基体,以四乙基四氟硼酸铵(TEABF₄)为电解质盐,采用二甲基甲酰胺(DMF)作为增塑剂,制备了 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 凝胶聚合物电解质。以活性炭作为电极制备柔性超级电容器,通过形貌表征和电化学性能测试探究 TEABF₄ 与 PAN-b-PEG-b-PAN 的最佳质量配比。结果表明:当 TEABF₄ 与 PAN-b-PEG-b-PAN 质量比为 0.5 时其性能最佳,电导率可达 5.2×10^{-2} S/cm、比电容为 96.18F/g、能量密度为 90.30Wh/Kg,5000 次循环电容保持率为 89%。

关键词 聚丙烯腈-b-聚乙二醇-b-聚丙烯腈三嵌段共聚物,四乙基四氟硼酸铵,凝胶聚合物电解质,柔性超级电容器

Performance of flexible supercapacitor based on TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN

Zhang Xi Li Tingyu Li Pengwei Hu Jie Li Gang

(Taiyuan University of Technology, Key Laboratory of New Sensors and Intelligent
Control Systems, Micro-Nano System Research Center, Institute of Information
Engineering(Ministry of Education), Taiyuan 030600)

Abstract Using the method of casting with solution, with a triblock copolymer design of poly(acrylonitrile)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(acrylonitrile) (PAN-b-PEG-b-PAN) for a gel polymer electrolyte (GPE), four ethyl ammonium tetrafluoroborate (TEABF₄) as the electrolyte salt, two methyl formamide (DMF) as plasticizer for preparing TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN gel polymer electrolyte for flexible supercapacitor based on activated carbon electrode. The performance of flexible supercapacitors under different TEABF₄ and PAN-b-PEG-b-PAN mass ratio was explored. The results show that when the mass ratio of TEABF₄ and PAN-b-PEG-b-PAN was 0.5, it had the best performance. The conductivity can reach 5.2×10^{-2} S/cm, the specific capacitance was 96.18F/g, the energy density was 90.30Wh/Kg, and the capacitance retention of 5000 cycles charge and discharge was about 89%.

Key words PAN-b-PEG-b-PAN, TEABF₄, gel polymer electrolyte, flexible supercapacitor

随着柔性电子器件的发展,柔性超级电容器在柔性显示器件、柔性储能系统和可穿戴电子设备等方面具有很大的应用潜能,受到国内外产业界和学术界高度重视^[1]。柔性超级电容器主要由电极和电解质两大部分组成,电解质作为其必不可少的一部分,在正负极之间起着输送和传导电流的作用,极具研究意义。传统电容器的电解质主要为液态电解质,存在漏液、挥发等安全隐患,而全固态电解质又

存在离子电导率过低的短板^[2]。因此,凝胶电解质便随之产生,它兼备了液态电解质与固态电解质的优点,有一定的机械性能,稳定且离子电导率相对较高,得到了很多研究者的青睐^[3]。Le 等^[4]报道了一种基于聚偏氟乙烯(PVDF)的共聚物 PVDF-HFP 的凝胶电解质,应用于锂离子电池,得到了 1.22×10^{-3} S/cm 的离子电导率;Li 等^[5]报道了基于两嵌段共聚物聚偏氟乙烯/聚(甲基丙烯酸甲酯-聚乙二

基金项目:国家自然科学基金(61674113 和 21577088);山西省自然科学基金(201601D011040 和 2016011039)

作者简介:张希(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为凝胶聚合物电解质的制备并应用于柔性超级电容器。

联系人:李刚,博士,副教授,主要从事微能源、微传感器研究。

醇甲基丙烯酸甲酯) [PVDF/P(MMA-co-PEG-MA)] 的凝胶聚合物电解质膜,用于锂电池,离子电导率可达 $3.01 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$; Yang 等^[6] 报道了关于半晶体聚偏氟乙烯和非晶态聚醋酸乙烯的共聚物 PVDF/PVAc/BMIMBF₄ 的凝胶电解质,用于 C—C 超级电容器,其电导率值为 $2.42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。显然,通过聚合物共聚可促进分子链段带动离子运输,进一步提高离子电导率。目前大部分凝胶电解质的研究所选电解质盐为锂盐^[7],然而,有报道称,聚合物分子链与锂离子之间的作用力较弱,极大削弱了离子的迁移率,从而降低了离子电导率。相较于锂盐,季铵盐四氟硼酸四乙基铵 (TEABF₄) 自身带正电,可以牢固地吸附在带负电的材料表面,可与聚丙烯腈 (PAN) 很好地复合在一起^[8-9]。因此,聚合物共聚与季铵盐 TEABF₄ 相结合将是进一步提高凝胶电解质离子电导率的一个潜在途径。

本研究首先利用 PAN 和聚乙二醇 (PEG) 制备三嵌段共聚物 PAN-b-PEG-b-PAN。然后,以 TEABF₄ 为离子电解质盐,采用溶液浇注法制备 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 凝胶聚合物电解质,通过扫描电镜形貌表征以及交流阻抗、循环伏安、恒电流充放电、循环充放电等测试,重点探究 PAN-b-PEG-b-PAN 与 TEABF₄ 的最佳质量比,从而进一步提高凝胶电解质的离子电导率。

1 实验部分

1.1 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 凝胶聚合物电解质以及活性炭的制备

将丙烯腈 (AN, 平均分子量为 85000) 与质量分数为 8.6% 的聚乙二醇 (PEG, 分子量为 4000) 按照 3:7 的质量比配制,在 80℃ 下磁力搅拌直至均匀混合,并加入硝酸铯铵作为引发剂,将其置于充满氮气的马弗炉中,温度设置为 40℃,时长为 12h,以保证充分聚合;用 1:1 (质量比) 的丙酮和去离子水洗涤并干燥聚合物,该过程重复 3 次,保证聚合物不含杂质,将干燥后的聚合物研磨成粉末状;将共聚物 PAN-b-PEG-b-PAN 粉末、TEABF₄、二甲基甲酰胺 (DMF) 按照一定的质量比混合均匀,在 40℃ 下磁力搅拌 8h 使其充分凝胶化,置于手套箱中备用,其中 DMF 与 PAN-b-PEG-b-PAN 的质量比为 15, TEABF₄ 与 PAN-b-PEG-b-PAN 质量比分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9;将活性炭、乙炔黑、粘结剂和羧甲基纤维素钠 (CMC) 按质量比 84:5:10:1 混合均匀,涂于铝箔上,真空 120℃ 下干燥后,在 10MPa 压

力下压成厚度约 100μm 的电极,置于手套箱中备用。

1.2 柔性超级电容器的组装

将活性炭电极片裁两片 2cm×2cm 的大小 (每片电极约含 3.45mg 活性物质),将凝胶化的电解质涂覆在活性炭电极片上,直至均匀附着在电极片表面,将其置于手套箱中,常温下干燥一段时间,挥发多余的溶剂,随后在手套箱中进行软包封装,即可得柔性超级电容器。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU8020 型,日本日立公司) 对样品进行形貌分析;在电化学工作站 (CHI760E 型,上海辰华仪器有限公司) 上进行不同质量比的 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 凝胶聚合物电解质超级电容器的交流阻抗谱图 (50mHz~100kHz)、循环伏安曲线、恒电流充放电等测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

活性炭和涂覆凝胶电解质的电极的 SEM 图见图 1。由图可见,活性炭电极具有很多孔状结构,因此它能够更好地与凝胶电解液相渗透融合;涂覆凝胶电解质后,与电极片紧密结合的凝胶电解质相当致密,呈均匀多孔结构,表明离子传输通道已经有效形成,这对离子传输具有很重要的作用^[10]。因此,互连的孔隙结构有望保留更多的凝胶电解液,从而促进电解质的吸收以及离子电导率的提高^[11]。图 1 (b) 右下角实物图展示了柔性超级电容器的可弯曲性,证实了它具有一定的机械性能。

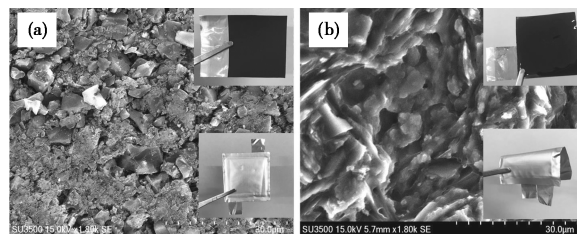


图 1 活性炭 (a) 和涂覆凝胶电解质的电极 (b) 的 SEM 图
[右上角插图为实物图;图 1(a) 右下角为柔性超级电容器实物图;
图 1(b) 右下角插图可为弯曲性柔性超级电容器的实物图]

2.2 循环伏安及恒流充放电性能分析

TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 对所制柔性超级电容器循环伏安和恒流充放电性能的影响见图 2。其中,图 2 (a) 为电压 0~2.7V,扫描速率 200mV/s;图 2 (b) 为电压 0~2.7V,扫描速率为

5A/g。

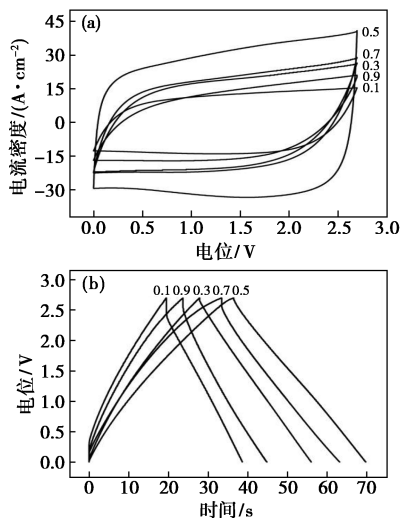


图 2 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 对所制柔性超级电容器循环伏安(a)和恒流充放电性能(b)的影响

由图 2(a)可知,各质量比的电池循环伏安曲线呈现良好的对称性,不存在氧化还原反应峰,接近类似矩形的特征^[12]。在 0~2.7V 电位扫描窗口内,凝胶聚合物电解质与电极材料、集流体等其他部件没有发生化学反应,性能稳定;可逆性较好,具有典型的双电层电容特性和良好的电化学稳定性,且该凝胶聚合物电解质体系超级电容器能在高电流密度下循环使用^[13]。但可以看出当质量比为 0.1 时,电池的循环伏安曲线存在一些极化现象,扫描速率较大时呈现较明显的阻抗性质。这是由于较少量 TEABF₄ 电解质盐的加入,其凝胶电解质的电导率很小,而且缺少可移动的导电离子,当外加电压不断增加时,响应电流不能随其迅速变化。循环伏安曲线所包围的面积大小可表现为电解质的比电容大小。相比之下,TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 为 0.5 时,凝胶聚合物电解质的循环伏安曲线特征最好,所包围的面积也最大。

由图 2(b)可见,恒电流充放电曲线均保持相对较为对称的三角形,充放电电压随时间增加呈线性变化。充放电过程均为双电层的物理吸附、脱附过程,具有良好的电化学稳定性,且电解质与活性炭电极材料具有良好的相容性,能够保持较好的双电层电容存储性能^[14]。通过对比各组电解质的曲线可发现,TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 为 0.5 时其比电容最大,充放电效率较高。其他几组凝胶聚合物电解质具有较好的对称性,但其充放电时间短、容量低。

根据恒电流充放电曲线及式(1)和式(2)可计算

出各组凝胶聚合物电解质的比容量(C)和能量密度(E),计算结果见表 1。

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta U} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad (2)$$

式中, C 为比电容, F/g; I 为电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为电极活性物质的质量, g; ΔU 为电压, V; E 为能量密度, Wh/kg。

表 1 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 对所制柔性超级电容器电性能的影响

性能	配比				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
比电容/(F·g ⁻¹)	53.68	77.83	96.18	85.88	59.04
能量密度/(Wh·kg ⁻¹)	50.40	73.07	90.30	80.63	55.43

由表可知,电流密度为 5A/g 的条件下,当 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 为 0.5 时,凝胶聚合物电解质的比电容以及能量密度都达到最大,分别为 96.18F/g 和 90.30Wh/Kg。继续增加 TEABF₄ 含量,电解质的综合性能开始下降,电极材料的利用率降低,电导率也有所下降,形成的双电层比电容下降,能量密度降低。

2.3 5000 次循环性能分析

电池的循环性能是判断电池性能的重要因素。在电流密度为 0.5A/g 的条件下,考察 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 为 0.5 时所制柔性超级电容器经 5000 次充放电后的电性能变化情况,结果见图 3。由图可知,柔性超级电容器的电容保持率为 89%,电容仍可达 90F/g。检测结果表明该超级电容器具有较高的比电容和良好的循环稳定性^[15]。

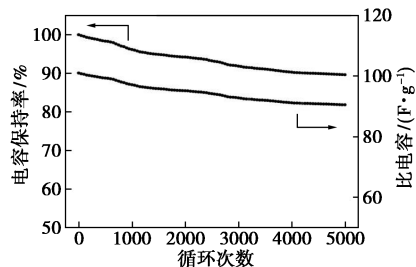


图 3 TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 为 0.5 时所制柔性超级电容器 5000 次循环性能变化趋势图 (电流密度 0.5A/g)

2.4 电导率测试

TEABF₄/PAN-b-PEG-b-PAN 对所制柔性超级电容器电导率的影响见图 4。交流阻抗谱图中每

条交流阻抗谱图均可以分为高频区和低频区,高频区类似一个半圆,反映了电极表面的电荷传输过程,其中它与实轴的交点代表的是本体电阻 R_b ;低频区类似一条直线,反映了电解液在电极材料中的电荷扩散过程^[16]。高频区中圆弧的半径较小,说明电荷在活性炭电极表面的传输电阻较小,传输速率较快;低频区内直线与横坐标轴接近垂直,表示电解液中的电荷扩散较好。由图 4 可见,随着电解质盐 $TEABF_4$ 的增加,电荷传输路径先减小后增加,而且 R_b 也是先增大后减小。当 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 为 0.5 时,高频区圆的直径最小,说明离子迁移越快,而且,本体电阻 R_b 最小。根据交流阻抗谱图及公式(3)可以计算得出电导率,结果见表 2。

$$\sigma = \frac{L}{R_b A} \quad (3)$$

式中, σ 为电导率, $10^{-2} S/cm$; L 为两电极之间的距离,cm; R_b 为本体电阻, Ω ; A 为电极的面积, cm^2 。

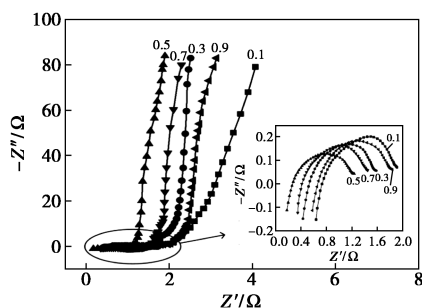


图 4 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 对所制柔性超级电容器电导率的影响(插图为局部放大图)

表 2 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 凝胶聚合物电解质超级电容器的电导率

性能	配比				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
本体电阻 R_b/Ω	0.73	0.55	0.24	0.44	0.66
离子电导率/ $(\times 10^{-2} S \cdot cm^{-1})$	1.71	2.27	5.2	2.84	1.89

由表 2 可知,凝胶电解质的电率先随着 $TEABF_4$ 的加入而不断增大,当 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 为 0.5 时最大,最大值为 $5.2 \times 10^{-2} S/cm$ 。这是因为随着 $TEABF_4$ 的加入,可迁移的离子数目增多,进而离子电导率增大,而当 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 大于 0.5 后, $TEABF_4$ 在体系中的浓度趋于饱和,部分电解质盐在聚合物基体中结晶,且 $PAN-b-PEG-b-PAN$ 基凝胶聚合物电解质的力学性能和其他综合性能也开始有所下降,导致

电阻增大,电导率降低^[17-18]。

3 结论

利用聚 PAN 和 PEG 制备三嵌段共聚物 $PAN-b-PEG-b-PAN$,其中 PAN 链可促进离子溶剂化和运输到碳内部,PEG 链可协调溶剂分子形成离子运动通道,进一步提高凝胶电解质离子电导率。通过形貌表征和电化学测试探究 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 质量比对凝胶聚合物电解离子电导率的影响。研究发现:当 $TEABF_4/PAN-b-PEG-b-PAN$ 为 0.5 时其电化学性能最好,离子电导率高达 $5.2 \times 10^{-2} S/cm$,在电流密度为 $5 A/g$ 的条件下,比电容高达 $96.18 F/g$,能量密度为 $90.30 Wh/Kg$,且 5000 次充放电循环后,依然可以保留 89% 的比电容。

参考文献

- [1] Yang Y, Cao B, Li H, et al. A flexible polycation-type anion-dominated conducting polymer as potential all-solid-state supercapacitor film electrolyte[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 753-756.
- [2] Vijayakumar V, Anothumakkool B, Arun T A T, et al. An all-solid-state-supercapacitor possessing a non-aqueous gel polymer electrolyte prepared using a UV-assisted in situ polymerization strategy [J]. J Mater Chem A, 2017; 10: 1039. C7TA01514C.
- [3] Pandey G P, Liu T, Hancock C, et al. Thermostable gel polymer electrolyte based on succinonitrile and ionic liquid for high-performance solid-state supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 328: 510-519.
- [4] Le H T T, Ngo D T, Kalubarme R S, et al. Composite gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) with modified aluminum-doped lithium lanthanum titanate (A-LLTO) for high-performance lithium rechargeable batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32): 20710-20719.
- [5] Li H, Lin C E, Shi J L, et al. Preparation and characterization of safety PVDF/P(MMA-co-PEGMA) active separators by studying the liquid electrolyte distribution in this kind of membrane[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 317-325.
- [6] Yang L, Hu J, Lei G, et al. Ionic liquid-gelled polyvinylidene fluoride/polyvinyl acetate polymer electrolyte for solid supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 320-326.
- [7] Hsueh M F, Huang C W, Wu C A, et al. The synergistic effect of nitrile and ether functionalities for gel electrolytes used in supercapacitors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(33): 16751-16758.

(下转第 95 页)