http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯醇基凝胶聚合物电解质的制备及在锌离子混合电容器中的应用

左丹英[1,2]，王静静[1]，杨 赫[1]，许 静[1]，张宏伟[1]

（1. 武汉纺织大学 材料科学与工程学院，湖北 武汉 430200；2. 武汉纺织大学 工业雷管智能装配湖北省工程研究中心，湖北 武汉 430073）

摘要：锌离子混合电容器（ZIHC）兼有电池高能量密度和电容器高功率密度的特点，是下一代能源存储设备的有力竞争者，但电池型阴极-电容型阳极ZIHC的研究中使用的多为电解质溶液，容易泄漏而导致安全风险。针对这一问题，文中以纤维素、羟乙基纤维素和聚乙烯醇为原料，通过冷冻-解冻和电解液吸收的方法，快速制备了具有蜂巢状的三维网络形貌的凝胶聚合物电解质（GPE）。优化的GPE不仅具有良好力学性能（拉伸强度0.24 MPa、断裂伸长率289%），而且表现出较高的离子电导率（58.5 mS/cm）。使用GPE、二氧化锰阴极和活性炭阳极组成的ZIHC，其比电容和能量密度分别为31.5 F/g和15.0 Wh/kg，2 A/g充放电循环1.5×10^{4}次后比电容保持率约80%，展示出GPE在ZIHC领域中潜在的应用价值。原料环保和方便快捷的制备方法为能量存储和柔性可穿戴电子领域应用的GPE研究提供了新的思路。

关键词：聚乙烯醇；凝胶聚合物电解质；锌离子混合电容器

中图分类号：TM53 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0157-07

超级电容器具有功率密度高、充放电过程快、循环寿命长等特点，是潜在的下一代能源转换和存储设备。超级电容器根据储电机理可以分为3类：双电层电容器（EDLC）、赝电容器和混合超级电容器（非对称超级电容器）。双电层电容器是利用电极和电解质之间形成的界面双电层来存储能量的一种超级电容器，其储能机理简称为双电层理论，常用电极材料为多孔碳材料；赝电容器利用电活性材料表面上发生的快速、可逆的氧化还原反应来进行电荷存储，所用电极材料多为过渡金属氧化物或氢氧化物、导电聚合物。但是，由于EDLC和赝电容器的储能过程都仅发生在电极材料的表面或近表面，其能量密度远低于镍氢电池和锂离子电池。混合超级电容器是以1个电池型电极和电容型电极，或1个赝电容型电极和1个EDLC电极组成的装置，在能量存储的过程中同时包含2种不同的储电过程，其能量密度显著优于EDLC、其功率密度和循环稳定性明显优于赝电容器[1]。

锌离子混合电容器（ZIHC）是一种新型的混合超级电容器，可以分为2种类型：①电容型阴极（碳材料或赝电容材料）-金属锌阳极ZIHC；②电池型阴极（锰基氧化物或钒基氧化物）-电容型阳极（碳材料或赝电容材料）ZIHC[2]。前一种电容型阴极-金属锌阳极ZIHC自2018年首次被报道后就一直受到广泛关注，科研人员分别从阳极防护、电解质或凝胶聚合物电解质（GPE）的制备，和高比容量阴极材料的开发等方面进行了研究，并取得了长足的进展[3~11]。但是后一种电池型阴极-电容型阳极ZIHC受的关注就比较少[12~14]，而且这些报道中使用的仍然是电解质溶液，存在着泄漏的风险。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0025
收稿日期：2023-04-05
通讯联系人：张宏伟，主要从事功能膜材料研究，E-mail: hanqiujiang@163.com

GPE是以交联的三维聚合物网状结构为基体提供强度支撑，在其孔隙中充填电解质溶液提供离子电荷和迁移通道的一种准固态电解质。GPE在ZIHC中具有电解质和隔膜的双重作用，既有聚合物电解质的柔韧性和不易泄漏性，又有液态电解质的高离子传导性[15]。为了解决上述电池型阴极-电容型阳极ZIHC中电解液泄漏的风险，本文采用微晶纤维素（MCC）、羟乙基纤维素（HEC）和聚乙烯醇（PVA）为原料，制备了MCC和HEC增强的PVA基、三元体系的水凝胶，然后吸收硫酸锌电解质溶液获得GPE。HEC主体结构与MCC相似，同时又含有羟基，在PVA与MCC分子链间可以起到桥梁作用，实现GPE性能的增强。在研究HEC含量对GPE性能影响的基础上，使用二氧化锰阴极和活性炭阳极与GPE一起组装电池型阴极-电容型阳极ZIHC，研究ZIHC的电化学性能，探讨这种GPE在ZIHC中应用的可行性。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

PVA：1750±50，国药集团；HEC：5000～6400 mPa·s，阿拉丁；活性炭（AC，YEC-8，工业级）、乙炔黑（AB, 工业级）、聚四氟乙烯乳液（质量分数60%，工业级）：购自深圳市科晶智达科技有限公司。其余试剂也均为分析纯，购自国药集团。

1.2 GPE的制备

GPE的制备参照课题组所用的MCC/PVA复合GPE的制备过程[16]。首先分别配制质量分数为2.3%的MCC水溶液、2.3%的HEC水溶液和6%的PVA水溶液；然后分别称取MCC溶液（0.6 g）、HEC溶液（0.6 g，1.2 g，1.8 g）和PVA溶液（4.8 g）混合均匀，搅拌1 h后倒入模具。将装有混合溶液的模具放入冰箱（－20 ℃）6 h，取出置于室温下6 h解冻，冷冻-解冻至少循环3次制得水凝胶。将所制备的水凝胶用去离子水浸泡5~6次去除杂质，然后在2 mol/L的$ZnSO_4$水溶液中浸泡72 h，获得厚度约1 mm的GPE。根据HEC含量的不同，3种样品分别记为GPE-1，GPE-2和GPE-3。

1.3 二氧化锰及电极的制备

二氧化锰的制备按照文献[17]报道的方法。称取0.8 g $KMnO_4$溶解于100 mL去离子水中，随后再加入5 mL乙二醇。将混合溶液置于100 W的超声波清洗机中超声10 min。然后过滤混合溶液，并用水和乙醇反复洗涤5次以上，收集深棕色产物，在60 ℃真空干燥箱中干燥12 h，制得MnO_2活性物质。

将MnO_2活性物质、乙炔黑、聚四氟乙烯按质量比7∶2∶1在无水乙醇中混合调浆、压片，然后裁取边长为1 cm的正方形小块辊压在不锈钢网上，将制备好的电极片置于60℃的真空干燥箱中24 h，最后称量、装入样品袋待用。

1.4 AC电极的制备[18]

将AC、AB和聚四氟乙烯乳液按8:1.5:0.5的质量比混合均匀、调浆、压片，然后裁取边长为1 cm的正方形小块辊压在不锈钢网上，将制备好的电极片置于60 ℃的真空干燥箱中24 h，最后称量、装入样品袋待用。

1.5 ZIHC的组装

将GPE两侧分别放置1片AC电极（1 cm×1 cm）和1片二氧化锰电极（1 cm×1 cm）组成三明治结构，放入自制模具中，滴加少量$MnSO_4$电解质溶液（防止MnO_2溶解），即组装成ZIHC。

1.6 测试与表征

1.6.1 红外分析：红外光谱图用溴化钾压片在红外光谱仪（FT-IR，德国VERTEX 70）上采用透射模式测得。

1.6.2 力学性能测试：GPE的应力-应变曲线测试在万能拉力实验机（Instron WN5566，英国）上进行。测试条件为室温，拉伸速率10 mm/min。

1.6.3 形貌表征：扫描电镜照片在GPE浸泡除盐、冷冻干燥和喷金后用JSM-IT300型扫描电子显微镜（SEM）观察获得，加速电压15 kV。

1.6.4 结晶结构表征：XRD谱图用X'Pert PRO型X射线衍射仪进行测试。测试条件是Cu靶，单色器滤波，Kα射线，λ= 0.154 nm，扫描范围2θ=5 º～80º。

1.6.5 电化学性能测试：MnO_2和AC电极的电化学性能采用三电极法（SCE作为参比电极，Pt片作为对电极）在2 mol/L $ZnSO_4$溶液中用电化学工作站（辰华CHI660E）进行测试；ZIHC的循环伏安法（CV）、恒流充放电（GCD）及电化学阻抗谱（EIS）测试同样在电化学工作站测试，循环稳定性测试在蓝电电池测试

系统(CT2001A)上完成。

MnO_2及AC电极的比电容(C_s,单位F/g)可通过式(1)计算

$$C_s=\frac{I\cdot\Delta t}{m\cdot\Delta V} \tag{1}$$

式中:I——恒定电流,A;m——MnO_2电极及AC电极中活性物质负载量,g;Δt——恒流放电时间,s;ΔV——MnO_2电极及AC电极在放电过程中,除去电压降部分的放电电压范围,V。

ZIHC的比电容(C'_s,单位F/g)、能量密度(E,单位Wh/kg)和功率密度(P,单位W/kg)分别由式(2)~式(4)计算

$$C'_s=\frac{I\cdot\Delta t'}{M\cdot\Delta V'} \tag{2}$$

$$E=\frac{0.5C'_s\cdot(\Delta V')^2}{3.6} \tag{3}$$

$$P=\frac{3600\,E}{\Delta t'} \tag{4}$$

式中:I'——恒定电流,A;$\Delta t'$——恒流放电时间,s;M——MnO_2和AC的总质量,g;$\Delta V'$——器件的电压窗口,V。

2　结果与讨论

2.1　GPE的结构与性能

如Fig.1(a)所示,以3350 cm^{-1}和3407 cm^{-1}为中心的宽峰是PVA,MCC和HEC的—OH伸缩振动峰;2910 cm^{-1}为3种原料的—CH_2—弯曲振动峰。1417 cm^{-1}和1087 cm^{-1}分别为PVA的O—C—C对称伸缩振动峰和反对称O—C—C对称伸缩振动峰[19~21]。1433 cm^{-1},1164 cm^{-1}和1060 cm^{-1}分别对应于MCC的—CH_2—弯曲振动峰、β-葡萄糖苷键中C—O—C伸缩振动峰和C_6位置处C—O伸缩振动峰[21,22]。HEC除了1384 cm^{-1}处羟乙基的C—OH伸缩振动峰,特征吸收峰与MCC基本相同[22,23]。GPE中MCC和HEC含量较少,Fig.1(b)中1087 cm^{-1}处表现出PVA的特征吸收峰,—OH伸缩振动峰向低波数迁移至3326 cm^{-1},这表明通过HEC的桥梁作用,PVA,MMC和HEC三

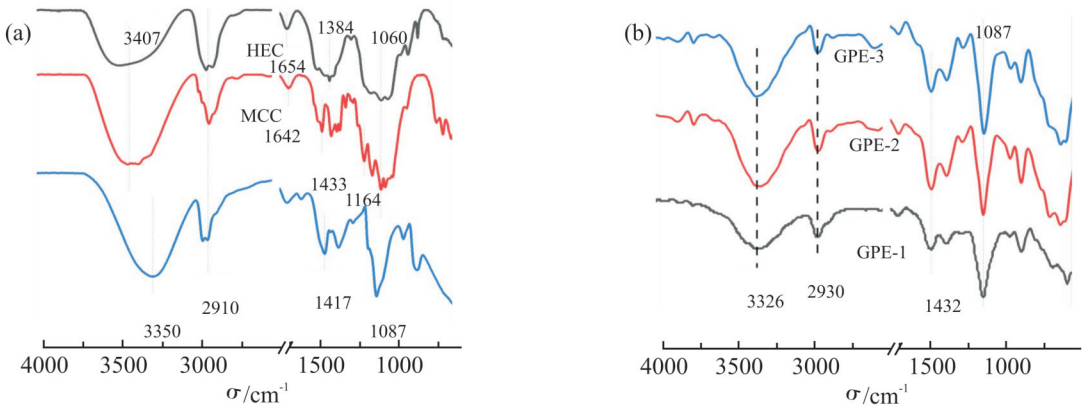


Fig. 1 FT-IR spectra of the samples

Tab. 1 Mechanical properties and ionic conductivity of GPE samples

GPE samples	Tensile strength /kPa	Maximum elongation /%	Ionic conductivity/(mS·cm^{-1})
GPE-1	240±11	289±14	58.5
GPE-2	160±8	227±10	62.3
GPE-3	140±6	211±9	67.8

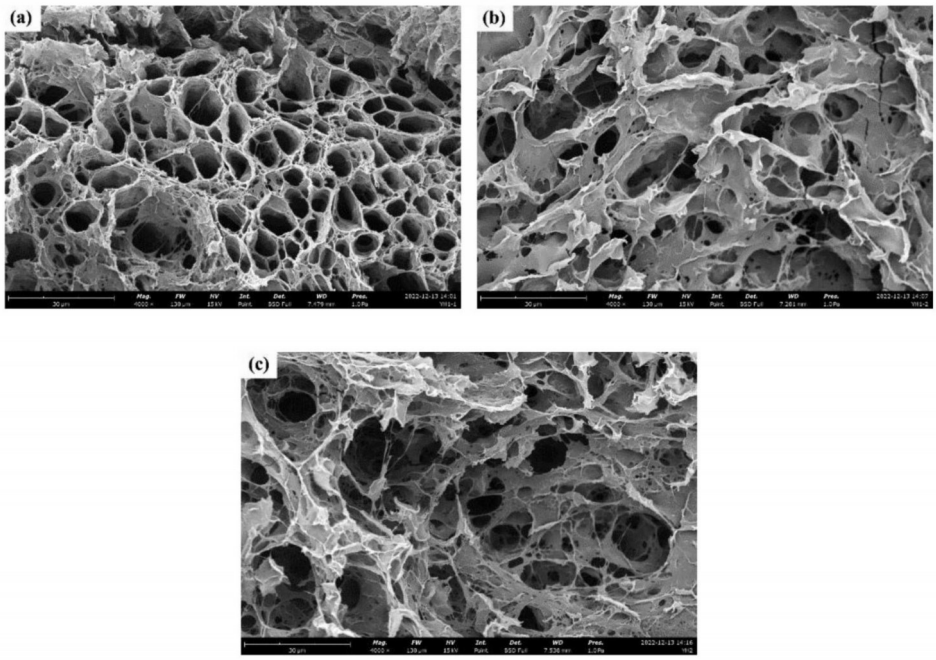


Fig. 2 SEM images of cross-section of GPE samples
(a): GPE-1; (b): GPE-2; (c): GPE-3

者之间形成了较强的氢键作用。

由Fig.2的GPE断面SEM图可以发现，GPE-1具有较规整的蜂巢状结构，孔壁也比较完整；随着HEC的含量增加至MCC的2倍，GPE-2虽然仍具有三维网络状结构，但已经不再具有规整的蜂巢状形貌，孔壁也出现较多孔洞；HEC含量进一步增加至MCC的3倍，则导致GPE-3出现孔径超过30 μm的大孔嵌套小孔的多层次疏松网络结构，这说明过高的HEC含量不利于GPE蜂巢状结构的形成。

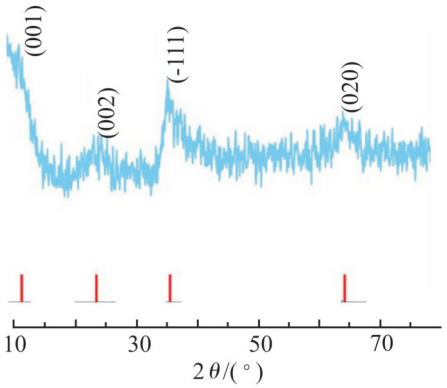


Fig. 3 XRD patterns of MnO_2

GPE中聚合物孔壁与孔的双连续网络结构，吸收电解液后在孔隙中可以形成锌离子迁移通道，赋予GPE-1，GPE-2和GPE-3相近的锌离子传导率；但聚合物孔壁形貌结构上的差异导致GPE-1的拉伸强度和断裂伸长率明显优于GPE-2和GPE-3（Tab.1）。GPE-1与文献中电容型阴极-金属锌阳极ZIHC所使用GPE的离子传导率（18.1~73.5 mS/cm）相当，但拉伸强度却比文献中相应的GPE高3~10倍[7,24,25]，说明GPE-1的综合性能最优，可以满足ZIHC的应用要求。

2.2 MO_2的结晶结构

如Fig.3所示，MnO_2粉末的XRD特征峰位于12.7°，24.8°，37.1°和65.7°，分别对应于δ-MnO_2的（001），（002），（-111）和（020）晶面（JCPDS card no. 80-1098）[17]，说明所制备的MnO_2粉末为层状结构，有利于锌离子的嵌入和脱嵌。

2.3 ZIHC的电化学性能

以MnO_2电极为正极、AC电极为负极置于GPE-1的两侧形成三明治结构，装入扣式电池壳中，为了避免MnO_2的溶解，滴加少量$MnSO_4$溶液组成电池型阴极-电容型阳极ZIHC，进行电化学性能测试。由Fig.4(a)可以看出，正极与负极匹配良好，ZIHC的工作电压窗口可以达到0~1.9 V。Fig.4(b)和Fig.4(c)中ZIHC的CV和GCD曲线的对称性不仅表明充放电过程的可逆性，还进一步佐证正极和负极的匹配。根据ZIHC的GCD曲线，计算得到的ZIHC比电容、能量密度和功率密度如Fig.4(d)所示。在电流密度为0.1 A/g，0.2 A/g，0.3 A/g，0.5 A/

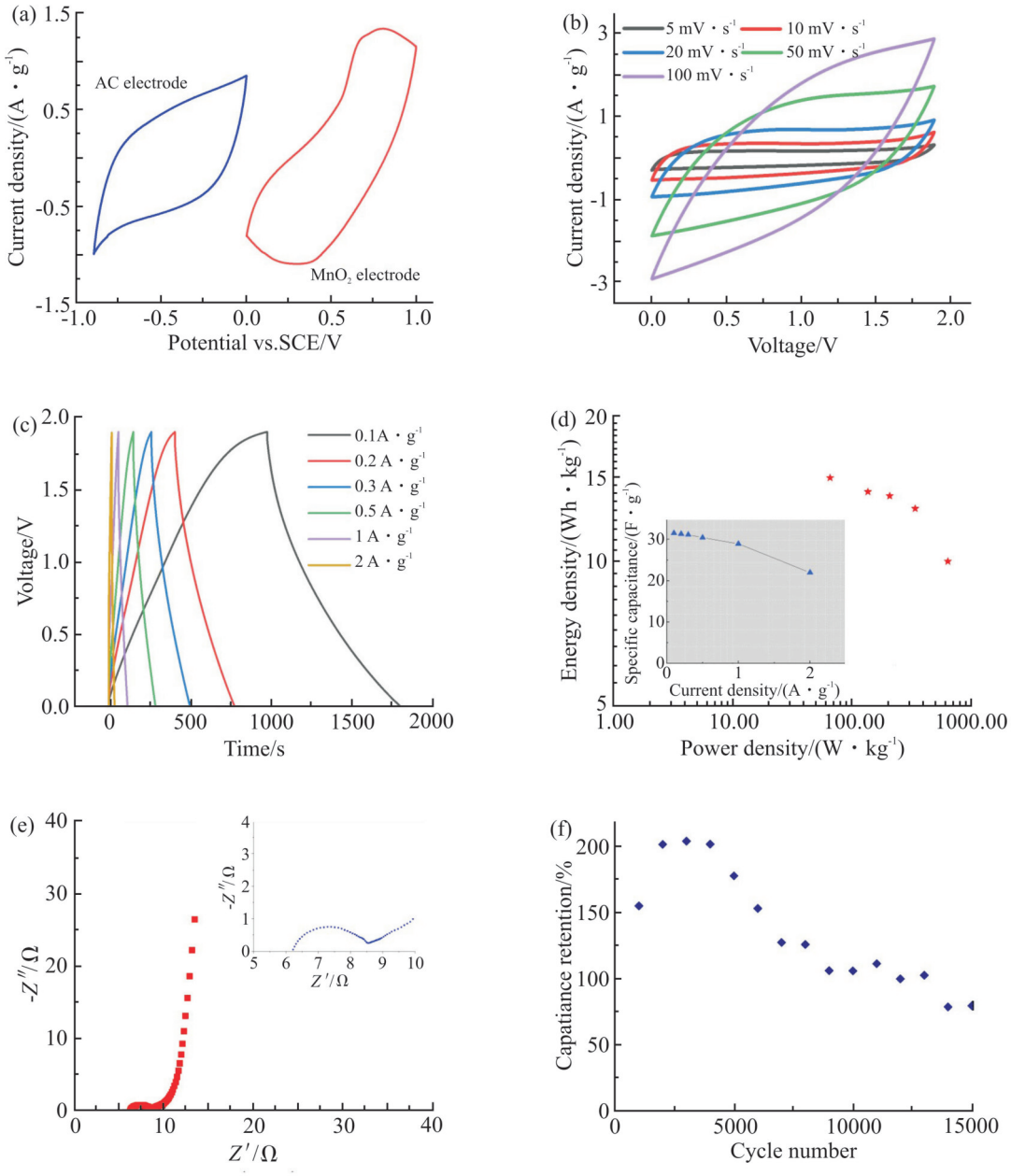


Fig. 4 (a)CV curves of AC and MnO_2 electrodes performed in three-electrode cell, (b)CV curves of ZIHC at different scan rates, (c)GCD curves of ZIHC at different current densities, (d)Ragone plot of ZIHC based on the total mass of active materials, (e)Nyquist plot of ZIHC, (f)cycling performance of ZIHC at a current density of 2 A/g

g，1 A/g 和 2 A/g 时，ZIHC 比电容值（基于 MnO_2 和 AC 活性物质的质量）分别为 31.5 F/g，31.3 F/g，31.1 F/g，30.4 F/g，28.9 F/g 和 22.0 F/g。当电流密度从 0.1 A/g 增加到 2 A/g 时，比电容保持率~70%，说明这种 ZIHC 具有良好的倍率性能；ZIHC 在功率密度为 65.6 W/kg 时能量密度达到 15.0 Wh/kg，优于常规的活性炭基 EDLC。Fig.4(e)为 ZIHC 的 EIS 曲线，可以发现高频区与实轴接近垂直，说明 ZIHC 具有典型的电容器特征；中频区半圆的直径所代表的电荷迁移阻抗仅 2.62 Ω，进一步证明 GPE-1 优异的离子传导率。Fig.4(f)为 ZIHC 的循环稳定性测试，可以看出在开始的 3000 次循环中，由于电极材料的自活化，比电容逐渐增加至初始比电容的~200%；但随后 ZIHC 比电容缓慢下降，15000 次循环结束时，比电容保持率为初始比电容的~80%，显示了出色的循环稳定性。

3 结论

本文针对电池型阴极-电容型阳极ZIHC液体电解质易泄漏的问题，采用MCC，HEC和PVA为原料，通过冷冻-解冻方法制备了PVA基水凝胶，吸收电解质溶液后制得GPE。借助于HEC的桥梁作用，所制备的PVA基水凝胶具有蜂巢状三维网络结构，赋予了GPE良好的力学性能（0.24 MPa，289%）和出色的离子传导率（58.5 mS/cm）。使用GPE，MnO_2电极和AC电极组装的ZIHC，工作电压范围是0~1.9 V，比容量和能量密度分别达到31.5 F/g和15.0 Wh/kg，15000次充放电循环后比容量保持率为~80%。上述实验结果表明，本文所制备的GPE在ZIHC领域中具有巨大的应用潜力。此外，GPE所采用的绿色可降解原料和方便快捷的制备工艺还可为其他领域GPE的制备提供有益借鉴。

参考文献：

[1] Chen X, Paul R, Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage[J]. National Science Review, 2017, 4:453-489.

[2] Tang H, Yao J J, Zhu Y R. Recent developments and future prospects for zinc-ion hybrid capacitors: a review[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11: 2003994.

[3] Lee Y G, An G H. Synergistic effects of phosphorus and boron co-incorporated activated carbon for ultrafast zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2020, 12: 41342-41349.

[4] Li Z W, Chen D H, An Y F, *et al*. Flexible and anti-freezing quasi-solid-state zinc ion hybrid supercapacitors based on pencil shavings derived porous carbon[J]. Energy Storage Materials, 2020, 28: 307-314.

[5] Yang G S, Huang J L, Wan X H, *et al.* A low cost, wide temperature range, and high energy density flexible quasi-solid-state zinc-ion hybrid supercapacitors enabled by sustainable cathode and electrolyte design[J]. Nano Energy, 2021, 90: 106500.

[6] Zhang X R, Chen C, Gao S, *et al*. Graphene as regulating zinc deposition layer for long-life zinc ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 42: 103037.

[7] Huang H, Han L, Fu X, *et al*. A powder self-healable hydrogel electrolyte for flexible hybrid supercapacitors with high energy density and sustainability[J]. Small, 2021, 17: 2006807.

[8] Yang H, Zhang J J, Yao J L, *et al.* A gel polymer electrolyte based on ternary deep eutectic solvent for flexible, wide-temperature tolerant zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2022, 548: 232070.

[9] Yang L Y, Song L, Feng Y, *et al.* Zinc ion trapping in a cellulose hydrogel as a solid electrolyte for a safe and flexible supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 12314-12318.

[10] Zhang L, Wang G W, Feng J Z, *et al*. Designing a $Zn(BF_4)_2$-based ionic liquid electrolyte to realize superior energy density in a carbon-based zinc-ion hybrid capacitor[J]. ChemElectroChem, 2021, 8: 1289-1297.

[11] Yang H, Zhang J J, Yao J L, *et al.* A supramolecular gel polymer electrolyte for ultralong-life zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 53: 105089.

[12] Ma X, Cheng J, Dong L, *et al*. Multivalent ion storage towards high-performance aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2019, 20: 335-342.

[13] Ma X, Wang J, Wang X, *et al*. Aqueous V_2O_5/activated carbon zinc-ion hybrid capacitors with high energy density and excellent cycling stability[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30:5478-5486.

[14] Liang X, Li J, Yang X, *et al*. H_2O/Ni^{2+} intercalated lamellar vanadium oxide as cathode materials for aqueous zn-ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56:105947.

[15] Li G, Zhang X, Sang M, *et al.* A supramolecular hydrogel electrolyte for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 33:101931.

[16] Ji Y, Liang N, Xu J, *et al*. Cellulose and poly(vinyl alcohol) composite gels as separators for quasi-solid-state electric double layer capacitors[J]. Cellulose, 2019, 26:1055-1065.

[17] Wu J, Guo Y, Raza W, *et al.* Fast assembling MnO_2-network electrode materials to achieve high performance asymmetric aqueous supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 931:167568.

[18] 张宏伟,梁娜,许静,等. 聚砜基阴离子交换膜对双电层电容器性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(5):32-37.
Zhang H W, Liang N, Xu J, *et al*. Effect of anion exchange membranes derived from polysulfone on the performance of electrical double-layer capacitors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5):32-37.

[19] 胡颜刚,张念,李桥,等. 红外光谱法测定聚乙烯醇结晶度的研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):73-77.
Hu Y G, Zhang N, Li Q, *et al*. Crystallinity determination of polyvinyl alcohol by infrared spectrometry [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):73-77.

[20] Ghorbel N, Kallel A, Boufi S. Molecular dynamics of poly(vinyl alcohol)/cellulose nanofibrils nanocomposites highlighted by dielectric relaxation spectroscopy[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019,124:105465.

[21] Ji Y, Liang N, Xu J, *et al*. Cellulose and poly(vinyl alcohol) composite gels as separators for quasi-solid-state electric double layer capacitors[J]. Cellulose, 2019, 26:1055-1065.

[22] Li F, Wang W, Wang X, *et al*. Changes of structure and property of alkali soluble hydroxyethyl celluloses (HECs) and their regenerated films with the molar substitution[J]. Carbohydrate Polymers, 2014,114: 206-212.

[23] Liu X, Zeng W, Zhao J, *et al*. Preparation and anti-leakage properties of hydroxyethyl cellulose-g-poly (butyl acrylate-co-vinyl acetate) emulsion[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117467.

[24] Chen M, Chen J, Zhou W, *et al*. High-performance flexible and self-healable quasi-solid-state zinc-ion hybrid supercapacitor based on borax-crosslinked polyvinyl alcohol/nanocellulose hydrogel electrolyte[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7:26524-26532.

[25] Wu D, Ji C, Mi H, *et al*. A safe and robust dual-network hydrogel electrolyte coupled with multi-heteroatom doped carbon nanosheets for flexible quasi-solid-state zinc ion hybrid supercapacitors[J]. Nanoscale, 2021, 13:15869-15881.

Gel Polymer Electrolytes Based on Polyvinyl Alcohol for Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors

Danying Zuo[1,2], Jingjing Wang[1], He Yang[1], Jing Xu[1], Hongwei Zhang[1]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;*
2. Hubei Engineering Research Center of Industrial Detonator Intelligent Assembly, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

ABSTRACT: Zinc ion hybrid capacitors (ZIHCs) are a competitive alternative for the next generation of energy storage devices. They combine the high energy density of batteries and high power density of capacitors. However, the ZIHCs with battery-type cathode and capacitor-type anode mostly use electrolyte solutions, which are prone to leakage and lead to safety risks. To address this issue, this paper presented a strategy for gel polymer electrolytes (GPE) with honeycomb-like three-dimensional network morphology, which was prepared from cellulose, hydroxyethylcellulose and polyvinyl alcohol via freeze-thawing and following electrolyte absorption method. The optimized GPE not only exhibits good mechanical properties (tensile strength of 0.24 MPa, elongation at break of 289%), but also shows a high ionic conductivity (58.5 mS/cm). A ZIHC composed of GPE, manganese dioxide cathode, and activated carbon cathode achieves a specific capacitance of 31.5 F/g and an energy density of 15.0 Wh/kg. Furthermore, it maintains a specific capacitance of ~80% even after 1.5×10^4 charge/discharge cycles at 2 A/g, demonstrating promising potential application of GPE in the field of ZIHC. The usage of environmentally friendly raw materials and facile preparation method also provide a new insight for GPE investigation in applications of energy storage and flexible wearable electronics.

Keywords: polyvinyl alcohol; gel polymer electrolyte; zinc-ion hybrid supercapacitor