

基于温度诱导相转变共聚物和导电聚合物的自隔断超级电容器

李西安^{*,a,b} 李孝坤^b

(^a 河南省轨道交通智能安全工程技术研究中心 郑州 450018)

(^b 郑州铁路职业技术学院 郑州 450052)

摘要 为了提高超级电容器等储能设备的使用安全性,扩大其实际应用领域,本工作针对现阶段最常见的储能设备热失控问题,提出了一种智能高效的超级电容器自我隔断策略.通过自由基聚合将 *N*-异丙基丙烯酰胺和丙烯酰胺共聚得到热响应聚合物,将其溶解在氯化锂水溶液中作为电解液,与导电聚合物电极组合后得到自隔断超级电容器.得益于热响应电解质的温度诱导相转变特性,该超级电容器不仅具有高效的充放电特性,而且在器件发生热失控后能自发地切断离子转移,阻止器件的进一步恶化,具有 88.1% 的自隔断效率;其次,共聚物在相转变后会收缩,对光线具有明显散射并呈现出低透射率的乳白色,这就使得人们可以通过颜色变化排查发生热失控的故障器件.因此,本工作制备的智能且高安全性的超级电容器将进一步为储能设备的普及应用提供新的思路.

关键词 超级电容器; 自隔断; 热失控; 热响应共聚物; 故障排查

Self-partition Supercapacitor Based on Temperature-induced Phase Transition Copolymer and Conductive Polymer

Li, Xian^{*,a,b} Li, Xiaokun^b

(^a Henan Intelligent Safety Engineering Research Center for Rail Transit, Zhengzhou 450018, China)

(^b Zhengzhou Railway Vocational Technical College, Zhengzhou 450052, China)

Abstract In order to improve the safety of energy storage devices including supercapacitors and expand their practical application, this work proposes an intelligent yet efficient self-partition strategy for the most common problem of thermal runaway at this stage. Firstly, *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and acrylamide (AM) are copolymerized by free radical polymerization to obtain a thermally responsive copolymer, which is dissolved in lithium chloride aqueous solution as the electrolyte. Self-partition supercapacitors are obtained by combining this as-prepared electrolyte with conductive polymer electrodes. Benefiting from the temperature-induced phase transition characteristics of thermally responsive electrolyte, the supercapacitors not only have efficient charge-discharge characteristics but also automatically cut off the ion transfer after the thermal runaway of the device with a self-partition efficiency of 88.1%, preventing the further deterioration of the device. In addition, the copolymer will shrink after the phase change caused by thermal runaway, which scatters the light and shows milky white with low transmittance, making it possible to troubleshoot the faulty devices with thermal runaway through color change. Therefore, the intelligent and high-safety supercapacitors prepared in this work will further provide a potential reference for the popularization and application of energy storage devices.

Keywords supercapacitor; self-partition; thermal runaway; thermal response copolymer; troubleshooting

1 引言

近年来,受制于不可再生能源的局限性,人们致力于新型能源的研究以满足当前兴起的便携式电子设备市场^[1-2].超级电容器是一种被广泛关注的储能系统,具有高功率密度、使用寿命长及无污染等特点^[3-5].根据储能机理,超级电容器可以被分为双电层电容器和法拉第电容器,而电容器具有的快速充放电性能更能满足当前电动汽车的使用需求^[6].然而,在电容器快速充放电过程中,电解液离子会快速迁移并因此产生大量的热量.这些热量在电容器有限的体积内累积可能会导致

不可避免的热失控,甚至导致严重的火灾或者爆炸^[7].鉴于超级电容器材料的复杂性及其普遍存在的安全性问题,目前亟需发展探究智能自主、高效便捷的热失控管理策略,用于实现超级电容器等储能设备的高度安全性^[8-10].

超级电容器在最佳工作条件时所处温度范围约在 25~40 °C,而热失控问题的直接呈现是体系温度的骤变^[11-12].基于此,在电容器外部附加温度传感器与降温设备结合的热管理系统则成为了现阶段解决热失控问题的主要策略^[13].在传感器接收到异常温度上升后,通

* E-mail: 995938202@qq.com

Received February 28, 2023; published April 19, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52175123).

项目受国家自然科学基金(No. 52175123)资助.

过外部联用的冷却设备(如空气冷却、相变冷却和液体冷却等)对器件进行降温. 然而, 这种热管理系统存在三个主要问题: (1)温度传感的监测不能及时准确地响应器件内部温度; (2)外部的设备冷却速度总是慢于器件内部温度上升速度; (3)冷却设备仅能通过限制而减少热失控的扩散, 却不能解决器件内部的安全隐患. 这就导致了器件可能会发生放热击穿, 因为在热管理系统激活之前, 内部温度就能迅速上升到临界温度以上而导致破坏. 尽管研究人员可以改进传感器性能和冷却性能, 但这大幅增加了热管理系统的成本占比和复杂性^[14]. 此外, 超级电容器在使用过程中还存在着因机械滥用导致的器件短路或电解液泄露等隐患, 这就涉及故障器件的排查及更换. 超级电容器总是以串联或并联的形式构成统一的储能系统, 这些故障器件的存在不仅会降低电子设备的工作效率, 反复地使用还会带来巨大的二次风险^[15]. 因此, 最佳的热失控管理策略应当是从器件内部自发地进行温度管理, 实现热失控后的自我保护, 同时还能在器件发生热失控后做出响应, 有利于后续故障器件的排查及更换.

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)是一种被广泛应用的温敏响应聚合物, 能在最低共溶温度(Lower critical solution temperature, LCST)前后发生可逆的相转变, 实现从亲水到疏水态的转变^[16]. 与传统的凝胶电解质在温度诱导下的水分挥发不一样, PNIPAM 的温度诱导相转变是完全可逆的, 并且由此产生的对光线的散射/折射也是完全可逆的. 因此, 基于 PNIPAM 的水凝胶便可以在温度刺激下实现对电解液中离子迁移的智能调控. Zhang 等^[17]利用 PNIPAM 的热力学行为构建智能电解质, 进而制备了一种具有自我保护功能的新型热开关微

超级电容器. Yang 等^[18]使用热响应共聚物 PNIPAM 设计了一种可逆溶胶-凝胶电解质, 并成功实现了超级电容器的热失控自我保护. 但这些策略均不能实现器件热失控后的警示以及不利于故障器件的排查. 受此启发, 本工作制备了基于 PNIPAM 的温度响应型凝胶电解质, 首先将 NIPAM 单体与丙烯酰胺(AM)共聚, 将电解质的 LCST 调节到超级电容器的最佳工作温度之上(45 °C), 将其与氯化锂结合得到温度响应凝胶电解质(Temperature responsive gel electrolytes, TRGE). 然后如图 1a 所示, 通过把赝电容电极材料聚(3,4-乙二氧噻吩)(PEDOT)喷涂在透明的导电玻璃(FTO)上, 与 TRGE 组装得到自隔断超级电容器(self-partition supercapacitor, SPSC). 一方面, 制备得到的 TRGE 可以在电容器内部温度高于 LCST 后自发地发生相转变, 限制电解液中的离子迁移实现智能化自隔断, 防止热失控; 另一方面, 发生相转变后的 TRGE 会对光线发生散射呈现出透明的乳白色^[19], 通过透明的 FTO 基底便可以从宏观视觉上实现故障器件的排查. 本工作的实验结果在电化学测试中得到验证, 能在一定程度上为解决超级电容器等储能设备的安全问题提供重要参考, 更好促进其在新型能源市场的应用普及性.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

PEDOT 是一种被广泛使用的导电聚合物, 具有典型的法拉第赝电容特性. 因此, 本工作以 PEDOT 导电聚合物作为电容器的电极材料, 然后制备具有温度诱导相转变特性的 PNIPAM 共聚物凝胶电解质作为支撑, 最

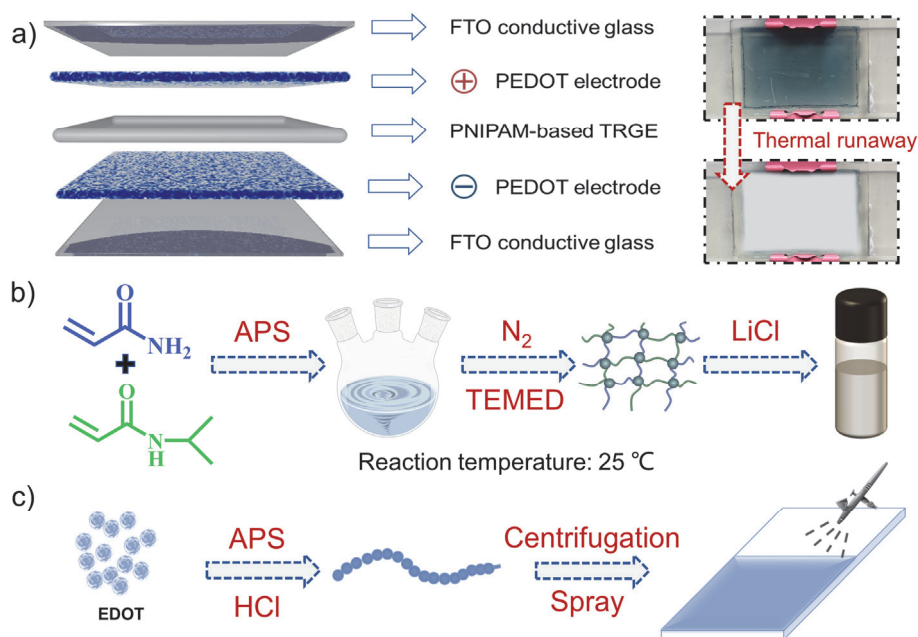


图 1 (a) 自隔断超级电容器结构示意图; (b) 热响应共聚物制备流程; (c) 导电聚合物制备流程示意图

Figure 1 (a) Structure diagram of device; the preparation of (b) thermally responsive copolymer and (c) conductive polymer

后组装得到对称超级电容器(图 1b 和 1c). 首先通过红外光谱测试检测温度响应共聚物的化学组分. 对合成的 PEDOT 导电聚合物进行红外光谱分析: 如图 2a 所示, PEDOT 的傅里叶红外光谱主要在 1517 和 1476 cm^{-1} 处显示出特征峰, 这是由于聚合物链中 $\text{C}=\text{C}$ 的不对称拉伸振动和 $\text{C}-\text{C}$ 的环间拉伸振动所引起的. 然后, 在 2800~3000 cm^{-1} 之间可以观察到较为明显的特征峰, 对应于聚合物中乙烯基的 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动. 而在 1201 和 976 cm^{-1} 处也分别观察到不同强度的峰值, 这归因于乙烯二氧基中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 弯曲振动和噻吩环中的 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 拉伸振动. 然后对共聚物的结构进行分析, 如图 2a 所示, 合成的 P(NIPAM-co-AM) 热响应共聚物在 3441 cm^{-1} 处呈现出明显特征峰, 对应于共聚物中的游离 NH_2 , 而在 3215 cm^{-1} 处的特征峰则是由聚合物链中缔合 NH_2 伸缩振动引起的. 其次, 位于 1660 cm^{-1} 和 1554 cm^{-1} 处的两处特征峰是由酰胺键上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动引起, 分别对应于酰胺一带和酰胺二带. 因此可以说明 P(NIPAM-co-AM) 热响应共聚物和导电聚合物 PEDOT 的成功合成^[20]. 此外, 对比共聚物升高温度发生相转变前后的红外光谱, 可以看到升温后聚合物的红外光谱明显发生红移, 说明聚合物链与水分子的分子间氢键被破坏, 并且形成了分子内氢键, 进而实现了温度诱导的亲水/疏水转变.

然后通过扫描电镜(SEM)对两种聚合物的微观形貌进行观察. PEDOT 作为一种典型的导电聚合物, 具有分子结构简单、能隙小、电导率高等优点. 如图 2b 所示, 通过化学氧化聚合得到的 PEDOT 聚合物在微观上呈现出菜花状, 其相互堆积的分层结构能够与电解液离子具有

充分的接触面积, 进而提高电化学性能. 对 P(NIPAM-co-AM) 热响应共聚物的形貌进行分析, 考虑到其具有的温度响应特性, 即其随着温度变化的相转变, 共聚物在室温下的形貌和在温度高于 LCST 发生相转变状态下的形貌进行对比. 如图 2c 所示, 由于 NIPAM 和 AM 单体之间共聚后, 其分子链中的酰胺键能和水分子形成大量氢键, 进而在室温下呈现出三维网络状结构. 这种网络结构可以为电解液离子提供转移通道, 同时提供比较高的透明性^[21]; 然而当温度上升到 LCST 以后, 共聚物的微观网络开始塌陷、皱缩, 形成致密的结构, 这将对电解液离子产生明显的阻隔作用(图 2d). 这是因为在室温状态下, 聚合物倾向于与水分子形成分子间氢键, 处于溶胀舒展的状态, 其网络结构得以保持, 但是当发生相转变以后, 聚合物链与水分子之间的氢键断裂, 酰胺键更倾向于形成分子内氢键, 这就使得聚合物链发生团聚收缩, 形成致密的结构.

2.2 导电聚合物电极性能测试

导电聚合物 PEDOT 是一种被广泛使用的法拉第赝电容材料, 同时也是一种电致变色储能材料, 即 PEDOT 在充放电过程中会随着电压发生颜色的变化以指示当前充放电水平^[22]. 为了对 PEDOT 的电化学性能进行分析, 首先通过循环伏安法(CV)研究了其氧化还原特性, 循环伏安测试的范围为 -0.6 V 到 $+0.75\text{ V}$. 如图 3a 所示, 在不同扫描速率下 PEDOT 电极在 -0.3 V 和 $+0.6\text{ V}$ 附近展现出明显的氧化还原峰, 说明其是通过可逆的氧化还原反应进行电荷存储. 然后对电极在不同电压下的光谱进行测试, 以验证其电致变色性能. 可以

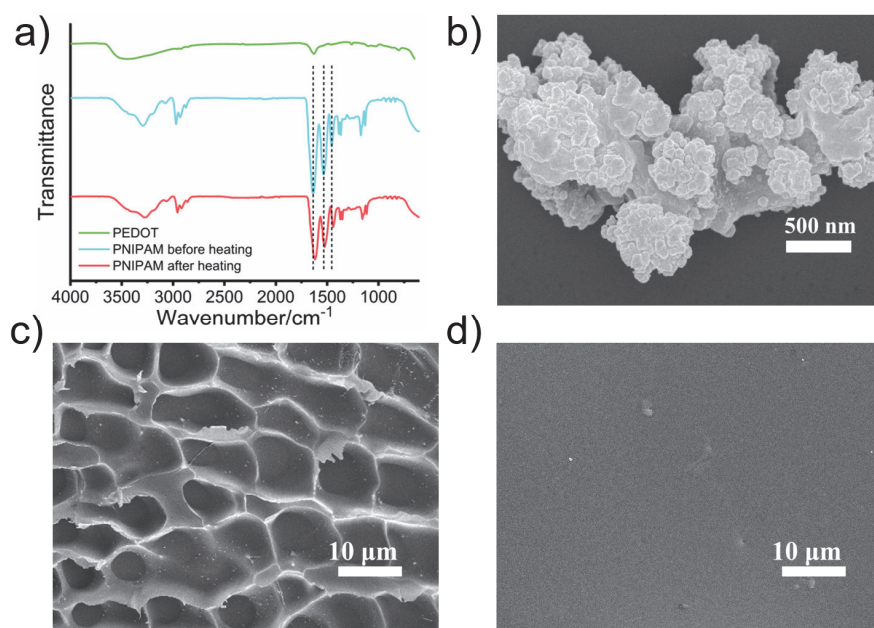


图 2 (a) 共聚物和导电聚合物红外光谱; (b) PEDOT 的 SEM 图; 热响应共聚物在(c)室温的 SEM 和在(d)高温下的 SEM 图
Figure 2 (a) FTIR curves of the copolymer and conductive polymer; (b) SEM image of PEDOT; SEM images of thermally responsive copolymer at (c) 25 °C and (d) 50 °C

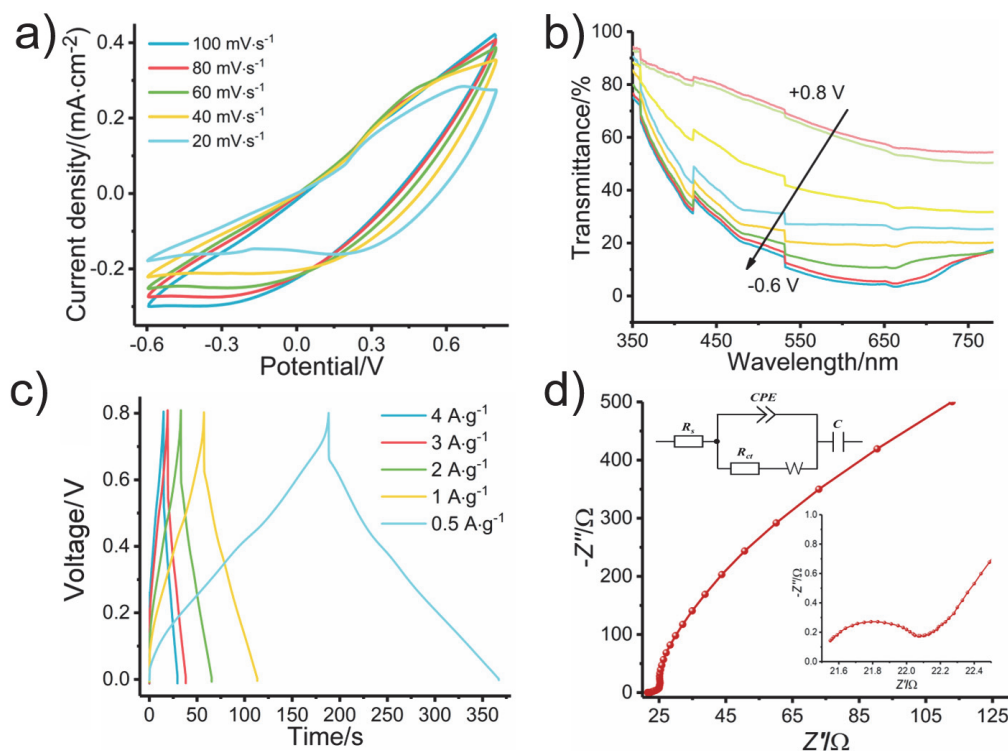


图3 (a) 导电聚合物电极的 CV 曲线; (b) 恒电位极化下的光谱曲线; (c) 恒电流充放电曲线; (d) 交流阻抗图

Figure 3 (a) CV curves of conductive polymer electrode; (b) spectrum curves at potentiostatic polarization; (c) constant current charging and discharging curves; (d) AC impedance curve

看出 PEDOT 在正电位下被氧化, 具有较高的透过率呈现出透明的褪色态; 而在负电压下被还原, 呈现出较低透过率的着色态(图 3b). 这种随着电压变化展现的颜色变化, 可以为当前器件储能水平进行可视化展示, 也为后续器件组装后的热失控可视化预警提供可能.

然后通过恒电流充放电(GCD)探究 PEDOT 电极的充放电特性. 如图 3c 所示, 根据公式 1(见实验部分)计算电极的电容值, 可以看出 PEDOT 电极在 0.5 A/g 的电流密度下具有 112.5 F/g 的质量比电容, 而在高的电流密度下(4 A/g)也具有比较高的电容值(81.4 F/g). 然后通过交流阻抗法(EIS)对其内部阻抗进行测试, 可以看出 PEDOT 的奈奎斯特图由高频区的半圆和低频区的直线共同组成(图 3d), 说明其内部阻抗是由电荷转移电阻和扩散传质共同控制的^[23]. 为了定量分析 PEDOT 电极在 EIS 试验过程中的不同参数, 我们将其实验数据拟合到如图 3d 所示的等效电路上. 在电路参数中, R_s 、 CPE 、 R_{ct} 、 W 和 C 分别代表溶液电阻、恒相位角元件、电荷转移电阻、Warburg 阻抗和法拉第电容. 实验点与计算值拟合误差较小(低于 3.227%), 表明该等效电路适用于本电化学体系的表征. 计算结果显示 PEDOT 电极具有较低的 R_s 值(20.9 Ω)和 R_{ct} 值(0.4 Ω), 表明 PEDOT 电极具有较高的离子/电荷转移速率.

2.3 超级电容器性能测试

将两个 PEDOT 电极与 TRGE 结合组装得到自隔断超级电容器, 首先对器件的充放电特性进行测试. 如图 4a 所示, 器件的 GCD 曲线并不是标准的等腰三角形. 这是因为器件的电容组成主要来源于以下两个方面: (1) 电解液与电极之间存在的双电层电容; (2) PEDOT 本身被氧化还原时产生的法拉第电容. 因此, 两种电容组成相互协同, 使得器件的充放电曲线偏离了标准等腰三角形. 与三电极体系的单电极充放电曲线不同的是, 器件在相同充放电电压下的电压降明显低于单电极, 这可能是因为组装器件后的电解质迁移路程引起的. 此外, 在 0.5~4 A/g 的电流密度下, 器件的电容值从 253.7 F/g 降低到 189.5 F/g, 保留率为 74.7%(图 4b), 说明器件能在慢充放过程中具有更高的电容, 即使在快充放过程也能保留较好的能量存储, 这更适应了当前人们日常生活中的快节奏生活.

然后对电解质层的电化学性能进行测试, 其测试方法为通过两片空白的 FTO 玻璃将电解质夹持组装得到空白样, 然后通过交流阻抗法测试其在不同温度下的 R_s 值, 根据公式 2(见实验部分)得到电解质在不同温度下的离子电导率, 而这是影响器件整体电化学性能的关键因素. 如图 4c 所示, 电解液在低于 49 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 具有的离子电导率均高于 0.7 mS/cm, 足以满足器件正常

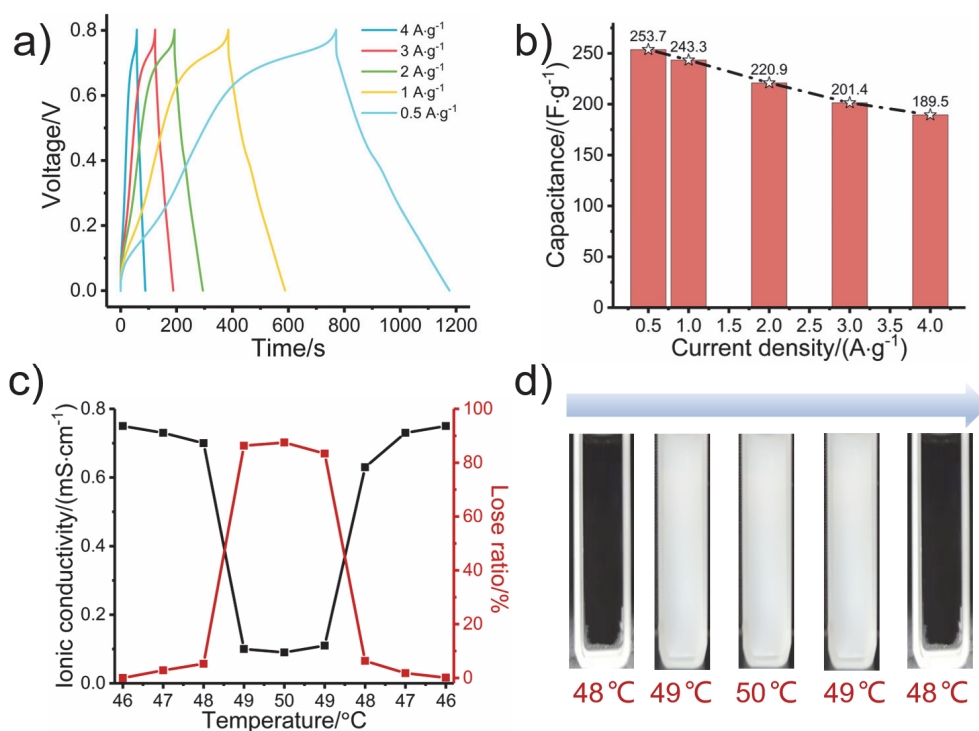


图4 (a) 电容器的恒电流充放电曲线; (b) 倍率性能; (c) 离子电导率随温度变化曲线; (d) 热响应共聚物电解质随温度变化图

Figure 4 (a) The constant current charging and discharging curves of the capacitor; (b) rate performance; (c) the curves of ion conductivity changing with temperature; (d) temperature dependent images of thermally responsive copolymer electrolyte

的电荷转移;当温度升高到 49 °C 及以上时,离子电导率迅速下降到 0.1 mS/cm 左右,展现出超高的离子迁移损失率(87.5%),说明在这种情况下电解液中的离子迁移被阻断。当器件的离子迁移被切断后,器件将不再进行电荷转移,由此证明了制备的器件能够在热失控后自发地保护自身遭受进一步损坏。同时,在温度下降后,电解质的离子电导率能恢复至初始水平的 99.8%,具有优异的可逆性。此外,对电解液体系随温度变化的规律进行表征。如图 4d 所示,电解液在初始阶段的透明度高,这是由于共聚物的高亲水性决定的;当温度升高到 LCST 以上时,电解液转变为不透明的乳白色,前后两者具有较高的光学调制($\Delta T=92.4\%$, 见实验部分公式 3),这是因为聚合物链的皱缩对光线的散射/折射引起的。并且这种颜色变化是完全可逆的,在温度下降后,电解质能恢复至初始的透明状态。因此,器件热失控的发生可以通过这种宏观上的颜色转变进行可视化的预警。此外,为了对比说明 PNIPAM 凝胶电解质与传统电解质体系的差异,我们分别对 PNIPAM 凝胶电解质,氯化锂(LiCl)水溶液,高氯酸锂(LiClO₄)水溶液,高氯酸锂/碳酸丙烯酯(LiClO₄/PC)溶液以及高氯酸锂/碳酸丙烯酯/聚甲基丙烯酸甲酯(LiClO₄/PC/PMMA)凝胶电解质的温度-离子电导率进行了测试。如图 5a 所示,可以看到在常温下,PNIPAM 凝胶电解质与其他几种电解质的离子电导率相差不是很大,甚至还略微优于 LiClO₄/PC 溶液以及 LiClO₄/PC/PMMA,这可能是因为离子在水相中

的迁移速度高于有机溶液所导致的。然后对几种器件的充放电曲线进行测试,可以看到基于 LiCl 水溶液体系的电容器的电容值最高,约为 281.7 F/g,略高于 PNIPAM 凝胶电解质基的 253.7 F/g(图 5b),这可能是凝胶的构建降低了电解液离子的迁移速率。但是在略微降低了器件的储能性能后,却引入了器件在热失控后的自我保护以及可视化的报警功能,因此其对于解决超级电容器等储能设备的安全问题是有利的。

2.4 超级电容器自隔断性能测试

将导电聚合物电极与 TRGE 相结合,组装得到了具有自隔断功能的超级电容器。结合共聚物的扫描电镜展现出的相转变,推测得到的热响应电解质体系可以实现温度诱导的电化学开关性能。因此对在不同温度下的充放电特性进行测试,如图 6a 所示,器件的充放电曲线呈现出明显的温度诱导电容变化:在 46 °C 及以下的低温状态,器件的充放电时间并无明显变化;当器件的温度升高到 LCST 以上时(49 °C 及以上),器件的充放电时间急剧降低,在 50 °C 时达到最低。根据公式 1 计算器件在不同温度下的电容值,如图 6b 所示,在 0.5 A/g 的电流密度时,器件在室温下的电容值为 253.75 F/g,并且在 48 °C 以下的电容值相差不大;但是当器件温度升高到 49 °C 时,器件的电容值下降到 126.8 F/g,并且在 50 °C 时进一步下降到 30.25 F/g,具有 88.1% 的高自隔断效率(见实验部分公式 4)。

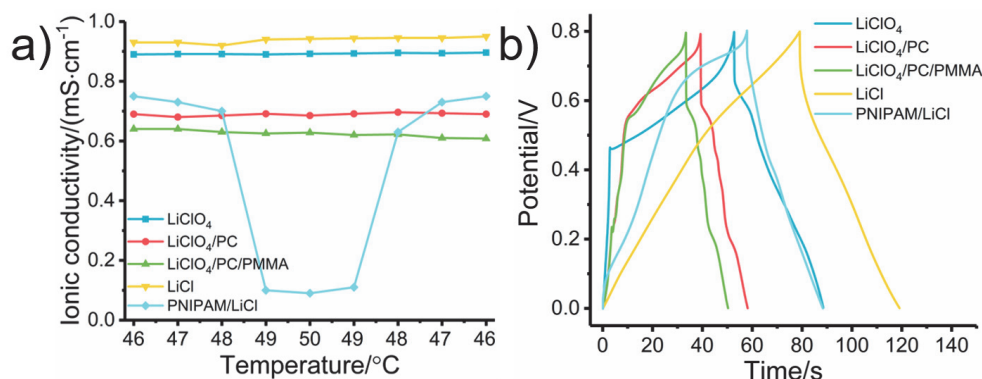


图5 (a)几种电解质的离子电导率随温度的变化; (b)基于几种不同电解质的电容器的 GCD 曲线

Figure 5 (a) Ion conductivity of several electrolytes varies with temperature; (b) GCD curves of capacitors based on several different electrolytes

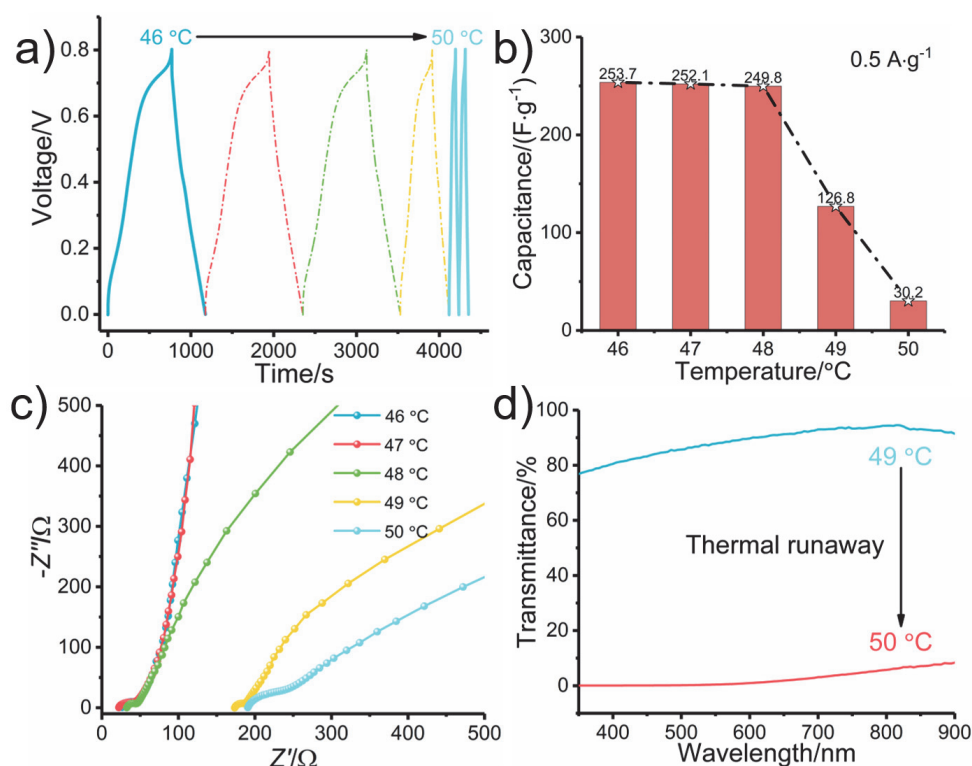


图6 (a) 电容器不同温度下充放电曲线; (b) 不同温度下的电容值; (c) 不同温度下的奈奎斯特图; (d) 透过率曲线变化

Figure 6 (a) Charging and discharging curves of capacitors at different temperatures; (b) capacitance values at different temperatures; (c) Nyquist plots at different temperatures; (d) variation of the transmittance curves

进一步地对器件在不同温度下的交流阻抗进行测试, 以探究其在不同温度下的内部阻抗变化规律. 器件的奈奎斯特图是由低频区的直线和高频区的半圆组成 (图 6c), 这是因为 PEDOT 自身的法拉第赝电容特性所决定的, 与 PEDOT 电极的交流阻抗保持一致. 在低于 LCST 的 46 °C 下, 器件得到的 R_s 值为 26.4 Ω, 当温度逐渐升高到 48 °C 时, 器件的 R_s 值升高到 32.5 Ω, 并且从曲线在低频区的直线的斜率可以看到离子的扩散速率开始下降. 当温度升高到 49 °C 左右时, 器件的 R_s 值大幅度升高到了 173.5 Ω, 并且在温度升高到 50 °C 时升高

到 190.7 Ω, 低频区直线的斜率也进一步下降. 由此说明制备得到的自隔断超级电容器能在器件发生热失控温度上升至高于 LCST 时, 电解液部分会自发发生相转变, 及时地阻断电解液离子的迁移, 进而将电容器关闭, 避免进一步地温度上升甚至火灾爆炸.

自此已经证明了器件在热失控后的自我保护功能, 然后通过紫外可见光谱对其在热失控后的报警功能进行验证. 器件在 LCST 温度前后的紫外可见光谱如图 6d 所示, 当温度在 49 °C 时, 器件的光学透过率均在 70% 以上. 值得一提的是, PEDOT 本身是一种电致变色储能

材料, 其自身呈现出淡蓝色, 因此器件的透过率会低于 FTO 导电基底的透过率. 此外, 在充电过程中, 正极会被氧化呈现出透明色, 而负极会被还原呈现出深蓝色, 这样的话无论在充电还是放电过程中, 均有一极是透明状态以显示器件内部电解质层的颜色变化. 当温度升高到 50 °C 时, 电解质层的共聚物发生相转变, 对光线产生散射/折射, 呈现出完全不透明的乳白色, 因此在光谱扫描过程中其光学透过率几乎为 0, 前后光学调制 $\Delta T = 71.7\%$. 基于此, 器件不仅可以在热失控后自发地切断自身电解液离子迁移, 实现阻断, 还可以从视觉上呈现出乳白色颜色变化, 这将有利于后续地对串联/并联电路中的故障器件的排查.

然后对器件的充放电循环稳定性进行测试. 如图 7a 所示, 在 0.5 A/g 的电流密度下, 器件在循环 1000 次后具有 91.7% 的高电容保留率(从 253.7 F/g 降低到 232.8 F/g). 作为超级电容器应用, 该器件的稳定性还存在缺陷, 这可能是由于以下两个原因导致的: (1) 凝胶电解质的形态不够规范进而与电极的接触不够完美; (2) 器件的封装工艺还有待改进以减少电解质的泄露挥发. 在后续工作中我们会针对提高器件的循环稳定性进行进一步探索研究. 此外, 对器件进行升温-降温的反复循环性能测试. 如图 7b 所示, 使器件在 49 °C 和 50 °C 分别保持 5 min, 然后对其进行三次重复的充放电曲线作为误差设定. 可以看出器件在温度循环 5 次后仍然具有很好的自我保护性能, 这主要是因为电解质中共聚物的相转变是可逆转变, 其氢键的变化对于材料本身结构并无破坏, 其亲水疏水变化的可逆性优越. 因此, 对于因机械滥用导致的热失控, 可以通过颜色变化提示故障器件的排查与更新; 而对于过充过放引起的热失控, 器件可以及时阻断进一步升温, 并且在降温后能继续正常使用, 进一步拓宽了其实际应用性.

3 结论

本研究利用温度诱导相转变聚合物和导电聚合物制备了一种可以在热失控后自我隔断, 并且产生颜色变

化的智能化超级电容器. 通过自由基聚合制备得到相变共聚物并与氯化锂结合作为热响应电解质, 然后通过化学氧化聚合得到导电聚合物作为电容器电极材料. 由于导电聚合物的电致变色储能性能, 得到的电容器能在充放电过程中, 通过颜色的变化对当前储能水平进行指示. 其次, 得益于热响应聚合物对于温度的响应并因此产生的相转变, 电解液离子迁移会在热失控后被自发地关闭, 进而避免了器件的进一步恶化, 从初始电容值 253.75 F/g 下降到 30.25 F/g, 具有 88.1% 的高自隔断效率. 更重要的是, 热响应共聚物在相转变后会皱缩塌陷, 对光线产生充分散射, 因此能在热失控后产生 71.7% 的光学调制, 从视觉上实现对损坏器件的排查. 本工作设计的自隔断超级电容器为解决新型储能设备的安全性问题提供了良好的参考.

4 实验部分

4.1 实验原料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、丙烯酰胺(AM)、盐酸(HCl)、氯化锂(LiCl)和过硫酸铵(APS)购自科龙化工试剂厂; 3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT, 98%)购自扬帆新材料股份有限公司; 四甲基乙二胺(TEMED, 99%)购自阿达玛斯试剂有限公司; 丙酮、石油醚、无水乙醇购自长联化工试剂有限公司; 掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃(FTO, 25 Ω/Sq)由华南湘城科技有限公司提供; 整个过程均使用去离子水进行实验.

4.2 温度响应凝胶电解质(TRGE)的制备

取 NIPAM 单体 6.00 g, AM 单体 1.42 g 和 50 mL 去离子水加入到 100 mL 三口烧瓶中, 在室温下搅拌 30 min 将单体充分溶解. 然后将 75.8 mg 的 APS 加入到烧瓶中, 继续搅拌 10 min, 待 APS 均匀分散在溶液体系内后, 在室温下密封通氮气 30 min, 以除去溶液体系内存在的氧气. 然后通过微量注射器往烧瓶内注射进 50 μL 的 TEMED 作为促进剂, 加速体系内自由基的生成, 在室温下密封反应 8 h 后得到共聚物溶液. 通过透析 5 d

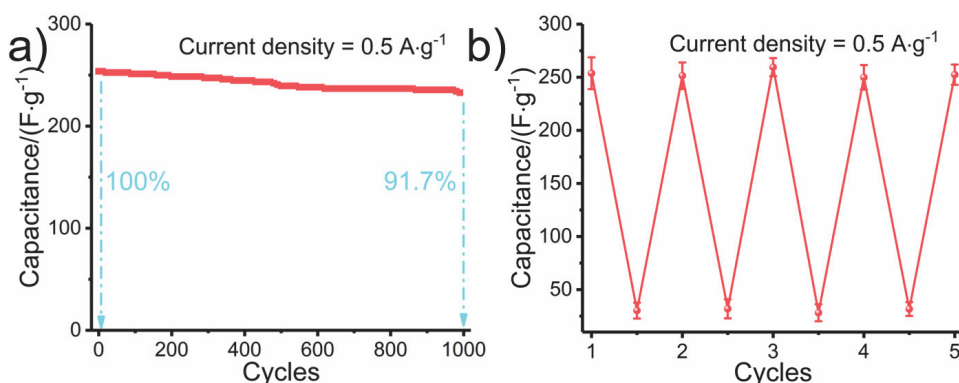


图 7 (a) 电容器循环稳定性曲线; (b) 电容器升温-降温反复循环实验

Figure 7 (a) Cycle stability curves of the capacitor; (b) cyclic experiments of heating and cooling for the capacitor

的方式去除未反应的单体、氧化剂和促进剂,待充分冷冻干燥后得到 P(NIPAM-co-AM)热响应共聚物,将共聚物溶解在 0.1 mol/L 的氯化锂水溶液中,待充分溶胀后就得到了温度响应凝胶电解质 TRGE。

4.3 PEDOT 电极材料的制备

取 0.8 g EDOT 单体和 0.5 g 质量分数为 37% 的浓 HCl 溶液加入到 108 g 水溶液中,搅拌 10 min 后得到均匀的 EDOT 水分散液。然后将 2.92 g 的 APS 加入到 5 g 去离子水中作为氧化剂并加入到反应瓶中,在室温下持续搅拌反应 48 h。反应结束后,通过高速离心的方式将混合液离心洗涤 5 min (4000 r/min) 得到蓝黑色沉淀产物 PEDOT。然后依次用石油醚、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 FTO 玻璃 5 min, 去除表面杂质。最后通过喷枪将 PEDOT 产物均匀喷涂在 FTO 玻璃表面,在室温下自然风干 2 d 后,就得到了 PEDOT 超级电容器电极。

4.4 自隔断超级电容器(SPSC)的组装

以制备得到的 PEDOT 导电聚合物电极作为正负极,组装对称超级电容器。具体操作:首先在 PEDOT 电极的四周粘贴上厚度约为 0.15 mm 的透明聚碳酸酯绝缘垫圈做成 2 cm × 3 cm 的方框电解质槽,然后将 TRGE 添加至电解质槽中(这是因为传统的隔膜不具有好的透光性,因此通过电解质槽的方式避免正负极之间发生短路)。然后将另一块 PEDOT 电极覆盖在电解质槽上方构成三明治结构,再通过环氧树脂进行密封处理。

4.5 测试与表征

使用扫描电子显微镜(JSM-5900LV 型, JEOL, 日本)观察样品的微观表面结构,加速电压为 10 kV;用 Tracer100 型傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu, 日本)测试样品的化学结构,采用溴化钾压片的方式,检测范围 4000~400 cm⁻¹;对于超级电容器单电极的性能测试采用三电极体系进行测试,其中, PEDOT 电极作为工作电极(Working electrode, WE),参比电极为饱和甘汞电极(Reference electrode, RE),对电极为铂片电极(Counter electrode, CE);对于超级电容器的测试采用双电极体系进行测试,区别在于将对电极和参比电极短接后作为器件的负极,使用电化学工作站(Chi 660e 型, 辰华电化学工作站有限公司)对电极和电容器进行循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)电化学分析。

考虑到 TRGE 发生温度诱导相转变后会对光线产生散射,因此采用 TU-1900 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)对器件的光学透过率进行测试,并且与外部温控设备(单池帕尔贴, 安捷伦科技有限公司)联用,在不同温度下测试样品的电化学性能和光学性能。

电化学测试使用的公式:

(1) 比电容计算公式

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

其中 C 为质量比电容(F/g), I 为充放电电流密度, m 为活性物质质量, t 为放电时间, ΔV 为电势差。

(2) 电解液离子电导率计算公式

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{d}{R_s S} \quad (2)$$

其中 σ_{eff} 是离子电导率, d 和 S 为器件电解液区域的厚度和面积, R_s 是电解液体积电阻,通过 EIS 电化学测试得到的奈奎斯特图进行计算。

(3) 超级电容器光学性能计算公式^[24]

$$\Delta T = T_{\text{low temperature}} - T_{\text{high temperature}} \quad (3)$$

其中 ΔT 为器件在热失控升温前后的光学对比度, $T_{\text{low temperature}}$ 和 $T_{\text{high temperature}}$ 分别为器件在低温状态和高温状态下的光学透过率。

(4) 超级电容器自隔断效率计算公式^[17]

$$CLR = 1 - \frac{C_{\text{HT}}}{C_{\text{RT}}} \times 100\% \quad (4)$$

其中 CLR 为电容器自隔断效率, C_{HT} 是器件在热失控状态下的电容值, C_{RT} 是器件在室温下正常工作的电容值。

References

- [1] Zhai, Y.; Xin, G. X.; Wang, J. Q.; Zhang, B. W.; Song, J. L.; Liu, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1129 (in Chinese). (翟耀, 辛国祥, 王佳琦, 张邦文, 宋金玲, 刘晓旭, 化学学报, **2021**, 79, 1129.)
- [2] Zhu, J. H.; Zhang, Q.; Zhang, R. Y.; Liu, L. F. *Acta Polym. Sinica* **2022**, 53, 1484 (in Chinese). (朱建华, 张倩, 张瑞云, 刘丽芳, 高分子学报, **2022**, 53, 1484.)
- [3] Fan, Q.; Miao, J. L.; Liu, X. H.; Zuo, X. W.; Zhang, W. X.; Tian, M. W.; Zhu, S. F.; Qu, L. J. *Acta Polym. Sinica* **2022**, 53, 617 (in Chinese). (范强, 苗锦雷, 刘旭华, 左杏薇, 张文泉, 田明伟, 朱士凤, 曲丽君, 高分子学报, **2022**, 53, 617.)
- [4] Gao, R. Z.; Li, G. C.; Chen, Y. Q.; Zeng, Y.; Zhao, J.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 755 (in Chinese). (高润洲, 李国昌, 陈铁群, 曾誉, 赵杰, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2021**, 79, 755.)
- [5] Zhao, J.; Gong, J. W.; Li, Y. J.; Cheng, K.; Ye, K.; Zhu, K.; Yan, J.; Cao, D. X.; Wang, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 107 (in Chinese). (赵婧, 龚俊伟, 李一军, 程魁, 叶克, 朱凯, 闫俊, 曹殿学, 王贵领, 化学学报, **2018**, 76, 107.)
- [6] Liu, C. X.; Yu, Y. G.; Chang, Y. Z.; Zhou, W.; Yuan, W.; Han, G. Y. *Acta Polym. Sinica* **2016**, 3, 352 (in Chinese). (刘翠仙, 余雅国, 常云珍, 周雯, 袁伟, 韩高义, 高分子学报, **2016**, 3, 352.)
- [7] Finegan, D. P.; Scheel, M.; Robinson, J. B.; Tjaden, B.; Hunt, I.; Mason, T. J.; Millichamp, J.; Di Michiel, M.; Offer, G. J.; Hinds, G.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6924.
- [8] Zhou, H.; Parmananda, M.; Crompton, K. R.; Hladky, M. P.; Dann, M. A.; Ostanek, J. K.; Mukherjee, P. P. *Energy Storage Mater.* **2022**, 44, 326.
- [9] Feng, X. N.; Ren, D. S.; He, X. M.; Ouyang, M. G. *Joule* **2020**, 4, 743.
- [10] Cheng, X. L.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H. S. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702184.
- [11] Jia, Z. R.; Wang, Z. P.; Wang, Q. S.; Li, X. H.; Sun, F. C. *Automotive Eng.* **2022**, 44, 1689 (in Chinese). (贾子润, 王震坡, 王秋诗, 黎小慧, 孙逢春, 汽车工程, **2022**, 44, 1689.)
- [12] Kim, J.; Oh, J.; Lee, H. *Appl. Therm. Eng.* **2019**, 149, 192.
- [13] Feng, X. M.; Ai, X. P.; Yang, H. X. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1021.
- [14] Li, Y. L.; Feng, X. N.; Ren, D. S.; Ouyang, M. G.; Lu, L. G.; Han, X.

- B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46839.
- [15] Yuan, M. Q.; Liu, K. J. *Energy Chem.* **2020**, *43*, 58.
- [16] Zhou, Y.; Wang, S. C.; Peng, J. Q.; Tan, Y. T.; Li, C. C.; Boey, F. Y. C.; Long, Y. *Joule* **2020**, *4*, 2458.
- [17] Zhang, P. P.; Wang, J. H.; Sheng, W. B.; Wang, F. X.; Zhang, J.; Zhu, F.; Zhuang, X. D.; Jordan, R.; Schmidt, O. G.; Feng, X. L. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1717.
- [18] Yang, H.; Liu, Z. Y.; Chandran, B. K.; Deng, J. Y.; Yu, J. C.; Qi, D. P.; Li, W. L.; Tang, Y. X.; Zhang, C. G.; Chen, X. D. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5593.
- [19] Kang, S. K.; Ho, D. H.; Lee, C. H.; Lim, H. S.; Cho, J. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 33838.
- [20] Wu, T.; Zou, G.; Hu, J. M.; Liu, S. Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3788.
- [21] Lee, H. Y.; Cai, Y.; Bi, S.; Liang, Y. N.; Song, Y.; Hu, X. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6054.
- [22] Li, H.; Mcrae, L.; Firby, C. J.; Elezzabi, A. Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1807065.
- [23] Ginting, R. T.; Ovhal, M. M.; Kang, J. W. *Nano Energy* **2018**, *53*, 650.
- [24] Li, X. H.; Liu, C.; Feng, S. P.; Fang, N. X. *Joule* **2019**, *3*, 290.

(Cheng, B.)