

在电极上原位聚合水凝胶电解质，实现具有低温适应性的柔性全水凝胶超级电容器

张一静^{1,2}，刘玉鹏^{1,2}，南静娅¹，王春鹏^{1,2}，储富祥^{1,2}

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所;江苏省生物质能源与材料重点实验室;国家林业和草原局林产化学工程重点实验室;林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心,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)

可穿戴电子设备的快速发展对柔性储能器件提出了新的挑战，要求其能够适应各种机械变形。目前，柔性超级电容器因其良好的机械柔性、高功率密度、快速充放电和长循环寿命等优点而成为一种有前途的候选器件。全水凝胶超级电容器由于其内在的机械灵活性、环保性和增强的安全性，正在成为下一代可穿戴电子产品的有前途的电源。然而，在零下温度下，电极与电解质之间的界面粘附不足以及冻结的水凝胶基质在很大程度上限制了全水凝胶超级电容器的实际应用。因此，如何设计和构建一种兼具电极/电解质界面稳定性和抗冻性的全水凝胶超级电容器是非常需要的。

我们报告了一种新型的全水凝胶柔性超级电容器，它通过原位聚合水凝胶电解质到水凝胶电极上，从而获得了具有坚韧的界面接触和抗冻性能的全水凝胶柔性超级电容器。水凝胶基体通过银-木质素纳米颗粒 (Ag-Lignin NPs) 和过硫酸铵 (APS) 引发聚合，其中聚丙烯酰胺 (PAAm) 和纳米羟基磷灰石 (HAp) 的有机-无机结合体系实现基体的增韧效果，界面相互作用主要来自于渗透到水凝胶电解质和电极中 PAAm 网络的拓扑缠结，除此以外，Ag-Lignin NPs 与 PAAm 聚合物之间的分子间相互作用也增强了界面相互作用。在韧性水凝胶基体和拓扑缠结的协同作用下，界面稳定，界面韧性高达 639 J m^{-2} 。同时，氯化锌 (ZnCl_2) 的引入赋予了水凝胶电解质低温机械柔韧性，使得所制备的全水凝胶超级电容器在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有良好的抗疲劳性能。在水凝胶电解质中引入适量的氯化锌，使全水凝胶超级电容器在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 的宽温度范围内保持机械柔性，即使在 -60°C 的条件下，经过 1000 次拉伸循环后，弹性恢复率也高达 86%。该全水凝胶超级电容器具有令人满意的低温电化学性能，在 -40°C 下可提供 15.8 Wh kg^{-1} 的高能量密度和优异的循环稳定性 (5000 次循环的平均库仑效率为 98.1%，容量保持率为 99.1%)。更重要的是，该器件可在 20 至 -40°C 的温度范围内承受动态变形，并在 2000 次拉伸循环后保持高电容保持率，而不会出现分层和电化学失效。我们期待这种全水凝胶超级电容器为实现低温柔性储能系统的稳定运行提供一条可行的途径。

关键词: 坚韧界面; 柔性超级电容器; 低温; 全水凝胶