

辐照法制备蚕丝基凝胶电解质的结构及其性能

张昊^{1,2}, 唐忠锋², 刘伟华², 田丰², 林海涛¹

(1. 广西科技大学 a. 广西糖资源绿色加工重点实验室; b. 生物与化学工程学院, 广西柳州 545006; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 基于惰性气氛下, 采用伽马射线对脱胶蚕丝和聚丙烯腈(PAN)辐照处理, 制备了一种蚕丝基凝胶电解质(SB-GPE)。并用傅里叶红外光谱和 X 射线衍射分析 SB-GPE 结构特征, 研究了不同配比下 PAN 与蚕丝对 SB-GPE 的溶胀性能、导电性能及抗冻性能的变化。结果表明: PAN 和脱胶蚕丝通过辐照交联形成了新的化学结构, 当 PAN 与蚕丝的质量比为 1:1 时, 电化学双层电容器的溶胀比达到最高 44, 电导率 2.1×10^{-3} S/cm, 抗冻性能优异。该研究可拓宽电化学双层电容器应用领域和范围, 因而具有重要的意义。

关键词: 脱胶蚕丝; 聚丙烯腈; 凝胶; 聚合物电解质; 辐照

中图分类号: TS102.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2020)04-0001-05

引用页码: 041101

DOI: 10.3969/j.issn.1001-7003.2020.04.001

Structure and properties of a silk-based gel electrolyte material prepared by irradiation

ZHANG Hao^{1,2}, TANG Zhongfeng², LIU Weihua², TIAN Feng², LIN Haitao¹

(1a. Guangxi Key Laboratory of Sugar Resource Green Processing; 1b. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: A type of silk-based gel electrolyte(SB-GPE) was prepared by gamma-ray treatment of degummed silk and polyacrylonitrile(PAN) which was under inert atmosphere. Structural features of SB-GPE were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The effect of different proportions of PAN and silk on swelling, conductivity and antifreeze properties of SB-GPE was examined. The results show that PAN and degummed silk form a new chemical structure by irradiation cross-linking. When the mass ratio of PAN to silk is 1:1, the electrochemical double layer capacitor(EDLC) has a swelling ratio of up to 44, an electrical conductivity at 2.1×10^{-3} S/cm, and excellent antifreeze performance. This research has significant importance for broadening the field and scope of application of EDLC.

Key words: degummed silk; polyacrylonitrile; gel; polymer electrolyte; irradiation

近年来,储能材料一直是国内外能源利用研究的热点,电化学双层电容器(EDLC)也称为超级电容器被认为是最有前景的储能技术之一^[1-3]。在 EDLC 中,电荷被静电储存于电极/电解质界面处,与传统电池相比,具有更大的功率^[3]。目前,市售的超级电容器的电解质主要以乙腈(ACN)为主^[4]。但 ACN 具有很高的蒸汽压(20 °C 时为 9.7 kPa)和高可燃性(闪蒸温度为 2 °C),这为 EDLC 的安全使用蒙上了阴影。此外,ACN 为电解质的超级电容器的最低工作温度为 -40 °C,导致其极端条件下诸如航空航天、极地、军工等领域的应用受到极大限制。美国航天局曾通过在 ACN 中添加甲酸甲酯的方法成功地实现了在 -60 °C 下工作^[5],然而 -60 °C 相对于航

天等极端环境而言依旧是一个相对较高的温度。因此,极端环境下的 EDLC 适用的耐低温无溶剂电解质的研究,将对超级电容器的技术研究具有重要的意义。

凝胶聚合物电解质(GPE)是一种基于聚合物的电解质,通过导电溶液相(如盐溶液)与聚合物基质混合而成。GPE 具有低可燃性、低蒸汽压和低挥发性等特点,可较好地满足超级电容器的安全需求。目前制备超级电容器的主要聚合物有聚丙烯腈(PAN)^[6]、聚环氧乙烷(PEO)和聚偏二氟乙烯(PVdF)^[7]等材料。蚕丝纤维由于其良好的机械性能、优良的吸湿性和极佳的生物相容性,是纺织工业的重要材料之一^[8],被广泛运用与医学、药品、生物工程等领域^[9-12]。蚕丝纤维在 EDLC 领域中的应用是最近兴起的研究方向,通常以碳化^[13]、导电浸渍织物^[14]等手段作为超级电容器中电极的衬垫材料,可有效提高 EDLC 的能量密度。

本文在惰性气氛下采用伽马射线共辐照工艺制备了一种新型的蚕丝基凝胶聚合物电解质材料(SB-GPE),研究了 SB-GPE 的溶胀性能、电导性能和抗冻性能变化。该研究有望实

收稿日期: 2019-08-29; 修回日期: 2020-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51963002,51763001); 柳州市科技计划项目(2018BD20501)

作者简介: 张昊(1994—),男,硕士研究生,研究方向为高分子辐照化学。通信作者: 林海涛,教授, lthost@163.com。

现其在超级电容器上的使用,因而具有重要的研究意义和应用价值。

1 材料与方 法

1.1 主要材料与设备

3A 级蚕丝(贵盛茧丝工贸有限公司), $ZnCl_2$ (AR)(国药集团化学试剂有限公司), Mw 150 000 的 PAN(上海麦克林生化科技有限公司)。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)(德国 Bruker), AVA-TAR-560 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)(美国 NICOLET 公司), 200F3 差示扫描量热仪(DSC)(德国 NETZSCH), DMM7510 7_{1/2} 型电阻测量仪(美国 TEKTRONIX 公司)。

1.2 脱胶蚕丝与 PAN 凝胶的制备

脱胶蚕丝的制备工艺^[15]:将蚕丝置于 0.5% 的 Na_2CO_3 溶液中煮沸 30 min,后用去离子水彻底冲洗以去除丝胶和残留碳酸钠,重复两次后置于 60 °C 干燥箱中烘干。将得到的脱胶蚕丝纤维与 PAN 按照不同的质量比(表 1),溶于 50 mL 质量分数为 60% 的 $ZnCl_2$ 水溶液中,在 60 °C 下加热搅拌直至完全溶解。将所得溶液置于辐照管内,充 N_2 后密封,采用伽马射线辐照,辐照剂量为 20 kGy,样品如图 1 所示。

表 1 脱胶蚕丝与 PAN 的不同配比

Tab.1 Different ratios of degummed silk

编号	PAN 质量	脱胶蚕丝(SF)质量
a	0.1	1.9
b	0.5	1.5
c	1.0	1.0
d	1.5	0.5
e	纯 PAN 粉末	
f	纯丝素片段	

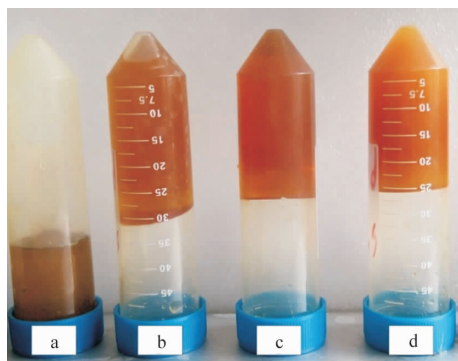


图 1 在不同质量配比下制备的 SB-GPE 样品照片

Fig.1 Photo of the SB-GPE samples of different mass ratios

1.3 测试与表征

1.3.1 DSC 测试

在 N_2 气氛保护下并以液氮冷却,以 10 °C/min 的速率

从室温降至 -100 °C 再加热至 60 °C, N_2 流量 40 mL/min。

1.3.2 FT-IR

取少量干燥的 SB-GPE 研磨至粉末,以 KBr 压片法对纯的进行红外光谱分析。其中,扫描范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 32 次取平均值。

1.3.3 XRD

分别对脱胶蚕丝、PAN 粉末及 SB-GPE 样品进行测试, 2θ 范围 10° ~ 50°,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5°/min。

1.3.4 溶胀性能测试

取一定量的凝胶样品用去离子水浸泡至无白色沉淀析出后脱水烘干后称重(w_d),随后将其放入原溶剂中,间隔不同时间取样,擦干表面溶剂后称重(w_s)计算其溶胀比,测量结束后将样品放回原溶液。溶胀比公式为^[16]:

$$Q_s = \frac{(w_s - w_d)}{w_d} \quad (1)$$

1.3.5 电导率测试

取相同溶胀比下的不同实验条件的凝胶切分为条状,测量其长度(L)和截面(S)后放入电阻测量仪测量其电阻(R),测量 5 次后取平均值。根据下式计算电导率:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 化学结构变化

2.1.1 FT-IR

FT-IR 光谱是用以表征样品化学结构的主要手段之一,图 2 是不同质量配比下(表 1)制备的 SB-GPE 样品(a)~(d)、PAN 粉末(e)及脱胶蚕丝(f)红外光谱。其中,2 243 cm^{-1} 是 PAN 的特征峰,归属于 PAN 的 $C \equiv N$ 伸缩振动^[17],而 1 699 cm^{-1} 和 1 650 cm^{-1} 为蚕丝蛋白的特征峰,分别归属于蚕丝蛋白酰胺 I 中的 β 折叠结构和 α 无规则卷曲结构^[18]。经过辐照交联不同质量配比的样品红外谱图显示,位于 1 699 cm^{-1} 和 1 650 cm^{-1} 处的酰胺特征峰消失,这说明经过辐照交联以后,脱胶蚕丝纤维的二级结构已经发生改变。同时,在 1 674 cm^{-1} 处和 900 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,可分别归属为 $C=C$ 伸缩振动吸收峰和烯烃的弯曲振动峰,这意味着在辐照过程中生成了 $C=C$ 双键结构。从红外光谱可以看出,在钴源辐照生成凝胶的过程中,蚕丝纤维的结晶结构发生明显变化,酰胺特征峰消失,分析认为是与 PAN 经辐照产生的烷基自由基结合,生成了含有烯烃官能团的新结构。这预示着 PAN 与脱胶蚕丝通过辐照产生了新的化学结构,也证明了 SB-GPE 材料的成功制备。

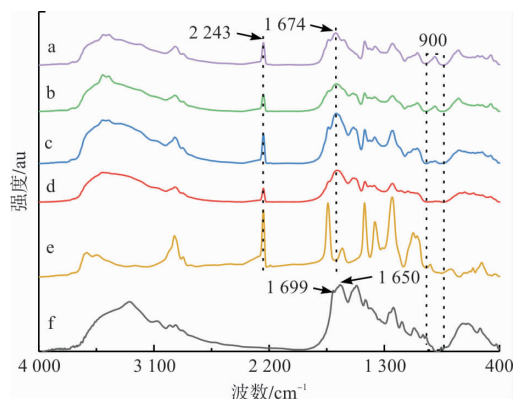


图2 不同质量配比下样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of samples of different mass ratios

2.1.2 XRD

XRD 谱图主要是用以表征材料的结晶结构,图 3 是不同质量配比下(表 1)制备的 SB-GPE 样品(a)~(d)、PAN 粉末(e)及脱胶蚕丝(f) XRD 谱图。图 2(a)中,PAN 属于六方晶系,16.79°和 29.32°归属为 PAN 的特征衍射峰^[19-20],分别对应于 [100] 和 [210] 晶面;图 2(f)中,20.67°出现的衍射峰是属于脱胶蚕丝的特征衍射峰^[21],分析认为是由于制备的脱胶蚕丝样品无特定取向,因此并未观测到文献中报道的位于 30°附近的衍射峰。由图 2(a)~(d)可见,PAN 和脱胶蚕丝溶液在经过辐照处理后,属于脱胶蚕丝和 PAN 的特征峰均没有观测到,同时在 11.17°出现新的衍射峰。说明蚕丝纤维和 PAN 的原始结晶结构遭到破坏,并生成了新的结晶结构,也进一步证实了 SB-GPE 材料的成功制备。

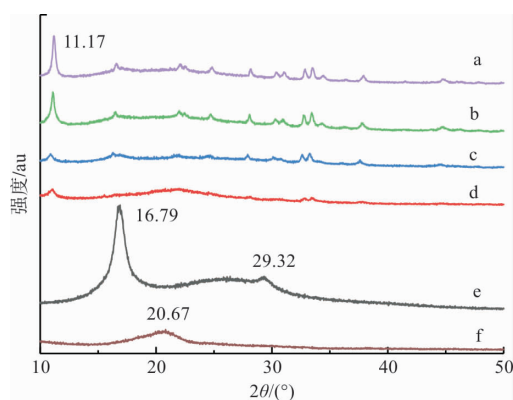


图3 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of different samples

2.2 性能分析

2.2.1 溶胀性能

溶胀比是衡量凝胶对溶剂的吸收能力的重要参数,通过检测不同配比下的丝基凝胶对溶剂的吸收行为可以评估其溶胀性能。作为 EDLC 的电解质材料,高溶胀比意味着 EDLC 中的电解质可达到较高的浓度。溶胀比的测量需在室温下进行,将干燥的样品置于溶剂中,间隔不同时间后取样称重,直至其溶胀后的质量不再增加,表明其溶胀已经达到平衡,通过溶胀前后的质量变化计算溶胀比。图 4 为室温下不同配比下

的 SB-GPE 样品溶胀曲线。从图 4 可以看出,在溶胀初期,不同样品溶胀比均随时间的增加而呈现先线性增长后增长缓慢,最终趋于平衡,不再随时间的增加而增加。分析认为是因为在溶胀初期,样品内部有足够多的空隙,主要是以溶剂进入为主,溶胀比仅与溶胀时间相关;随着样品内部溶剂的增加,溶剂进入与溶出同时发生,并逐渐达到动态平衡。

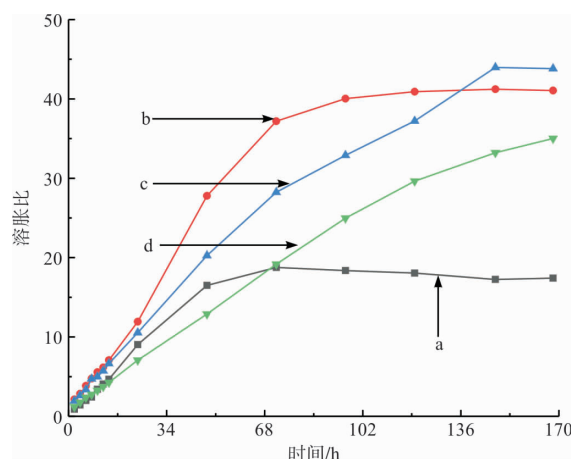


图4 室温下不同实验条件下凝胶溶胀曲线

Fig. 4 Gel swelling curve under different experimental conditions at room temperature

另外,经 γ 射线辐照制备的不同配比下的 SB-GPE 样品均达到较高的溶胀比,但是其达到溶胀平衡的时间存在明显的差异,随着脱胶蚕丝含量的增加而逐渐减少,即蚕丝的增加提高了凝胶的溶胀速率。分析认为与脱胶蚕丝上的亲水基团有关,溶液进入凝胶内部起到一定的促进作用。

从图 4 还可以看出,SB-GPE 材料的溶胀比与 PAN 的质量分数密切相关,随着 PAN 质量分数的增加而逐渐增加,但当 PAN 的质量百分比大于脱胶蚕丝时,其溶胀比略有降低。由于纯的脱胶蚕丝不溶于 $ZnCl_2$ 水溶液,可以推测凝胶的产生主要源于 PAN 的存在。根据文献 [22] 报道,PAN 属于辐照交联型聚合物,在无氧条件下辐照时,PAN 主要发生交联,生成三维网状结构,从而在其良溶剂中发生溶胀。当 PAN 质量等于脱胶蚕丝质量时的溶胀比最高(图 4(c)),约为 44,这远大于一般丝基凝胶在水中的溶胀比。造成这一现象的原因与 PAN 的交联结构有关,SB-GPE 中 PAN 质量的增加,可增加凝胶的三维网状结构,从而提高溶胀比,但随着 PAN 质量分数的持续增加,网状结构将变得更加紧密,然而过度紧密的网络交联阻碍了聚合物的流动性和松弛,从而影响溶剂的溶胀^[23-24],这也是导致溶胀速率增加的原因之一。综上,SB-GPE 的溶胀比主要受 PAN 控制,而溶胀速率则与 SF 相关,当 PAN:SF = 1:1 时,溶胀比最高,比较适宜。

2.2.2 导电性能

导电性能是关乎 SB-GPE 能否用于 EDLC 的重要指标之一,在本文中电导率将采用标准的两点法测量,其结果如图 5

所示。考虑到误差因素影响,在同溶胀比、不同实验条件下的凝胶电导率大体相同,主要分布在 $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 上下,这一数据优于一般凝胶电导率^[2]。相比于水凝胶而言,大多数水凝胶导电性较低,通常通过添加无机填料改善其导电性,如石墨烯、锌^[25]、铜^[26]等。这些无机填料虽然显著提高了电导率,同时也会降低其溶胀能力。在 SB-GPE 中,PAN 与脱胶蚕丝的质量分数变化对电导率的影响不大。分析认为是因为在 SB-GPE 材料中盐溶液(ZnCl_2)是影响其电导率的主要因素,这意味着以盐溶液作为填料的 SB-GPE 并不会因其而降低凝胶的溶胀能力,相反溶胀能力的提高对于凝胶的电导性能可起到一定推动作用。

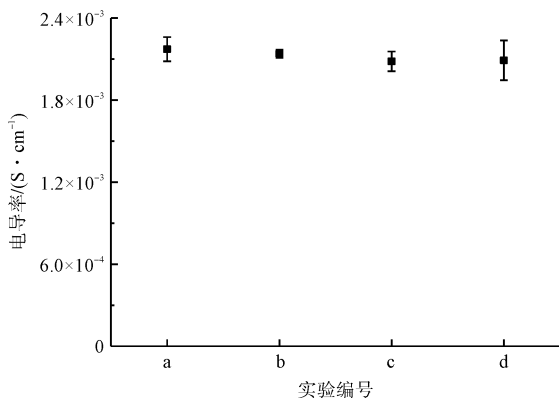


图5 不同实验条件下的电导率

Fig. 5 Result of conductivity under different experimental condition

2.2.3 抗冻性能

GPE 的抗冻性能是制约 EDLC 使用条件的一项重要指标,为了检测 SB-GPE 的抗冻性能,选择溶胀比最高的样品(c),采用低温 DSC 测试其相转变温度,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,该凝胶玻璃化转变温度为 $-95 \text{ }^\circ\text{C}$,显著优于目前市面上以 ACN 基的超级电容器的最低适用温度($-40 \text{ }^\circ\text{C}$),亦优于美国航天局的工作报道^[5]。图 7 为凝胶在 $-85 \text{ }^\circ\text{C}$ (由于实验设备因素制约,最低精确温度为 $-85 \text{ }^\circ\text{C}$) 下保存 24 h 后取出的照片,可观察到 SB-GPE 未发生相转变。这也证实了制备的 SB-GPE 材料在极低温条件下仍然适用。

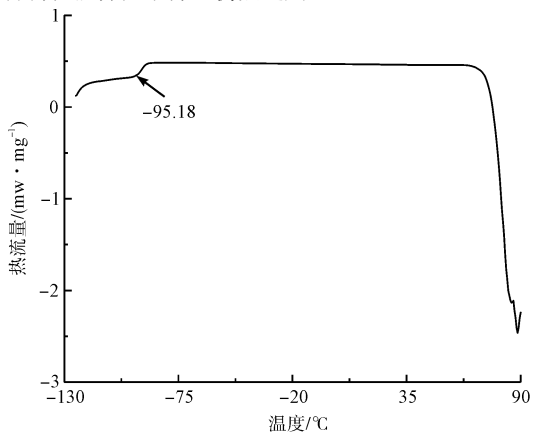


图6 在最佳溶胀配比(PAN:SF = 1:1)的凝胶的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curve of gel with optimum swelling ratio(PAN:SF = 1:1)



图7 在 $-85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的凝胶图片

Fig. 7 Picture of gel samples at $-85 \text{ }^\circ\text{C}$

3 结论

脱胶蚕丝与 PAN 的 ZnCl_2 溶液经过伽马射线惰性气氛辐照引发交联,成功制备了 SB-GPE,吸收剂量为 20 kGy ,其溶胀比最高可达到 44。通过 FT-IR 和 XRD 分析,研究了 SB-GPE 的化学结构和结晶结构,并对其性能进行了评测。结果表明,PAN 与脱胶蚕丝形成了新的化学键,而且其原有的结晶结构发生了改变;该 SB-GPE 材料显示了优异的溶胀性能和抗冻性能,其溶胀比最高达到 44 左右,为 SB-GPE 材料在极端条件下拓展 EDLC 的应用提供了可能。



PDF 下载

参考文献:

- [1] FRACKOWIAK E, BÉFUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. Carbon, 2001, 39(6): 937-950.
- [2] JACKSON N, SHEEHAN A, HASAN M, et al. Electromechanical properties of carbon nanotube infused polyacrylamide hydrogel [J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(2): 1-8.
- [3] KAUFMAN D, HUDSON K L, MCCLAMROCK R. Where do batteries end and supercapacitors begin [J]. Science, 2014, 343(6176): 1210-1211.
- [4] SEGALINI J, DAFFOS B, TABERNA P L, et al. Qualitative electrochemical impedance spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in electrochemical double layer capacitor electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(25): 7489-7494.
- [5] KORENBLIT Y, KAJDOS A, WEST W C, et al. In situ studies of ion transport in microporous supercapacitor electrodes at ultralow temperatures [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(8): 1655-1662.

- [6] SONG J Y, WANG Y Y, WAN C C. Conductivity study of porous plasticized polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride): a comparison with polypropylene separators [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3219-3225.
- [7] FASCINI C, PANERO S, HASSOUN J, et al. Novel configuration of poly(vinylidenedifluoride)-based gel polymer electrolyte for application in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 180-186.
- [8] KOH L D, CHENG Y, TENG C P, et al. Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 46: 86-110.
- [9] REN X, FENG Y, GUO J, et al. Surface modification and endothelialization of biomaterials as potential scaffolds for vascular tissue engineering applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5680-5742.
- [10] WANG L, WU Y, GUO B, et al. Nanofiber yarn/hydrogel core-shell scaffolds mimicking native skeletal muscle tissue for guiding 3D myoblast alignment, elongation, and differentiation [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9167-9179.
- [11] TIAN Y, JIANG X, CHEN X, et al. Doxorubicin-loaded magnetic silk fibroin nanoparticles for targeted therapy of multidrug-resistant cancer [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(43): 7393-7398.
- [12] TAO H, MARELLI B, YANG M, et al. Inkjet printing of regenerated silk fibroin: from printable forms to printable functions [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(29): 4273-4279.
- [13] LI X, SUN C, CAI Z, et al. High-performance all-solid-state supercapacitor derived from PPy coated carbonized silk fabric [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 967-975.
- [14] SUN C, LI X, ZHAO J, et al. A freestanding polypyrrole hybrid electrode supported by conducting silk fabric coated with PEDOT: PSS and MWCNTs for high-performance supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 317: 42-51.
- [15] NIU Q Q, PENG Q F, LU L. Single molecular layer of silk nanoribbon as potential basic building block of silk materials [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11860-11870.
- [16] VÁZQUEZ B, SAN ROMAN J, PENICHE C, et al. Polymeric hydrophilic hydrogels with flexible hydrophobic chains. Control of the hydration and interactions with water molecules [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(26): 8440-8446.
- [17] MOHAMED A, NASSER W S, OSMAN T A, et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using surface modified composite nanofibers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 682-691.
- [18] GUO C, ZHANG J, JORDAN J S, et al. Structural comparison of various silkworm silks: an insight into the structure-property relationship [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(3): 906-917.
- [19] HU X P, HSIEH Y L. Structure of acrylic fibres prior to cyclization [J]. *Polymer*, 1997, 38(6): 1491-1493.
- [20] GUPTA A K, MATI A K. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27: 2409-2416.
- [21] SINGH B N, PANDA N N, MUND R, et al. Carboxymethyl cellulose enables silk fibroin nanofibrous scaffold with enhanced biomimetic potential for bone tissue engineering application [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 335-347.
- [22] MANDAL B B, KAPPOR S, KUNDU S C. Silk fibroin/polyacrylamide semi-interpenetrating network hydrogels for controlled drug release [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(14): 2826-2836.
- [23] BAJPAI A K, GIRI A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(3): 271-279.
- [24] ROKHADE A P, PATIL S A, AMINABHAVI T M. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(4): 605-613.
- [25] GOLIKAND A N, DIDEHBAN K, RAHIMI R. Investigation of the properties of conductive hydrogel composite containing Zn particles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126: 436-441.
- [26] LIN J, TANG Q, WU J. The synthesis and electrical conductivity of a polyacrylamide/Cu conducting hydrogel [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(6): 489-494.