

2005-05-28

Electrochemical Stability of PVA Alkaline Gel Polymer Electrolyte Membranes

Jun-hong WANG

Jian-min LIU

Hua-bin YANG

Zuo-xiang ZHOU

Recommended Citation

Jun-hong WANG, Jian-min LIU, Hua-bin YANG, Zuo-xiang ZHOU. Electrochemical Stability of PVA Alkaline Gel Polymer Electrolyte Membranes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(2): 129-132.

DOI: 10.61558/2993-074X.1627

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 02-0129-04

PVA 碱性凝胶聚合物电解质薄膜电化学稳定性研究

王军红, 刘建敏, 杨化滨*, 周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用溶解—铸膜法制备聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 碱性凝胶聚合物电解质 (gel polymer electrolyte, GPE) 薄膜. 交流阻抗 (EIS) 测试表明, 随着 KOH 含量的增加, 该薄膜的离子电导率表现为先增大而后减小的变化趋势, 当 KOH 含量为 42% (by mass, 下同) 时, 电导率达到最大值, 为 $2.01 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. X 射线衍射 (XRD) 结果表明, 当膜中 KOH 含量大于 20% 时, 晶态的 PVA 就逐渐转变为非晶态结构. 又当 KOH 含量增加到一定值后, 由于体系中未电离的非晶态 KOH 量的增多而导致离子电导率下降. 循环伏安 (CV) 和拉曼光谱 (Raman) 结果表明, 该薄膜具有很好的电化学稳定性, 可应用于碱性二次电池.

关键词: 聚乙烯醇; 碱性聚合物凝胶电解质; 薄膜; 电化学稳定性; 碱性二次电池

中图分类号: TM 911.1; O 646

文献标识码: A

自 Wright 等^[1,2]发现导电聚合物并经过 Armand 等^[3]应用于电池体系以来, 聚合物电解质得到了迅速发展. 但目前的研究大多集中在锂或锂离子聚合物电池或质子交换膜燃料电池方面, 而有关碱性聚合物电解质的研究却较少见^[4~6].

PVA-KOH 凝胶聚合物电解质是一类具有较好机械性能的碱性凝胶电解质, Lewandowski 等^[4]发现, 该体系在组成适当之下的室温电导率可达 10^{-3} S/cm , 放置两年也未观察到聚合物解聚现象, 且电导率稳定. Palacios 等^[5]曾对该体系的热稳定性和传输机理作了初步探讨. Mohamad 等^[6]将该体系应用到镍-锌电池上, 发现经循环 100 周后, 其容量还可保持初始值的 50% 左右. 前人的工作多集中在电导率的提高, 而相关的电化学稳定性研究却未见报导, 这是牵涉到该种膜能否应用于碱性二次电池的重要因素之一. 本文就 PVA-KOH 碱性聚合物体系的电化学稳定性作了初步研究, 结果表明, 该聚合物电解质薄膜具有良好的电化学稳定性和机械性能, 可望应用于碱性二次电池.

1 实验部分

1.1 PVA 碱性 GPE 薄膜的制备及表征

采用溶解—铸膜法, 将适量的 PVA (ACROS

ORGANICS, GR, USA, 分子量 95 000) 和适当比例的 KOH (天津北方化玻购销中心, AR) 分别溶于去离子水, 然后将 KOH 溶液滴加到 PVA 溶液中, 并混合均匀. 将该混合液均匀铺在有机玻璃板上, 用医用刮刀刮成厚度均匀的薄膜, 在隔绝 CO_2 、相对湿度为 85% ~ 90% 的氛围下干燥, 即得 GPE 薄膜.

物相测定用 RigakuK/max-2500 X 射线衍射仪 (日本日立公司). 拉曼光谱分析用 RF1001S 型独立 FT-RAMAN 光谱仪 (布鲁克仪器公司), 激光光源为 1 064 nm, 分辨率 2 cm^{-1} , 功率 200 mW.

1.2 PVA 碱性 GPE 薄膜的电化学性能测试

将 GPE 薄膜放在两片 $\varnothing 16 \text{ mm}$ 的不锈钢片 (SS) 中间, 在密闭体系中以两电极体系测试离子电导率和电化学稳定性. 电导率计算公式: $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = l (\text{cm}) / R_b (\Omega) A (\text{cm}^2)$. 式中, l 为薄膜的厚度; A 为 SS 电极的面积; R_b 为欧姆内阻, 由交流阻抗法测得. 交流阻抗用 Solartron 1287 恒电位仪和 1 250 频率响应分析仪联机测试, 频率范围为 $10^4 \sim 1 \text{ Hz}$, 振幅 5 mV.

电化学稳定性由循环伏安法测定: Solartron 1287 恒电位仪, 扫描范围 $-1.5 \sim +1.5 \text{ V}$, 扫描速

收稿日期: 2004-12-15, 修订日期: 2005-01-04, * 通讯联系人, Tel: (86-22) 23508405, E-mail: hb_yang@nankai.edu.cn
教育部科学技术研究重点项目 (01048) 资助

率 10 mV / s 实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 示出含有 40% (by mass,下同) KOH 的 GPE 薄膜的外观形貌. 实验表明,该 GPE 薄膜具有很好的机械强度. 然而,随着 KOH 含量的继续增加,电解质薄膜的透明度和机械强度均降低. 当 KOH 的含量大于 70% 时,即因机械强度太低而难以成膜. 此结果与 Mohamad 等^[6]的研究相吻合.

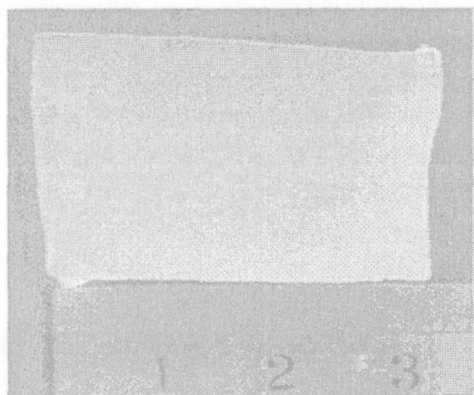


图 1 含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜于室温下的外观形貌

Fig 1 The appearance of the PVA + 40% KOH gel polymer electrolyte membrane at room temperature

图 2 示出 PVA 碱性 GPE 薄膜的离子电导率随膜内 KOH 含量的变化曲线. 如图可见,其离子电导率随 KOH 含量的增加呈先增而后减的趋势,也与 Mohamad 等人^[6]的结果一致. 当 KOH 含量为 42% 时,达到最大值,为 2.01×10^{-3} S/cm,这一现象与 KOH 水溶液的电导率变化有很大相似性. 在膜内不含 KOH 情况下,PVA 薄膜的离子电导率为 2.37×10^{-6} S/cm,与文献报道的 $\sim 10^{-10}$ S/cm 相差近 4 个数量级,这主要是由于制膜时引进了水的缘故.

图 3 为不同 KOH 含量的 PVA 碱性 GPE 薄膜的 XRD 谱线.可以看出,对不含 KOH 下的 PVA 薄膜,其于 2θ 值约 20 的附近出现了较宽的衍射峰,说明该薄膜中有部分晶态的 PVA 存在. 而对含有 KOH 的各碱性 GPE 薄膜,当 KOH 含量低于 20% 时,上述的 PVA 衍射峰强度与无 KOH 的 PVA 膜不存在明显差别. 但如 KOH 含量大于 20% 时,则该峰强度随 KOH 含量的再增加而明显下降,说明在 GPE 薄膜内,PVA 的结晶度随其碱性的增加逐

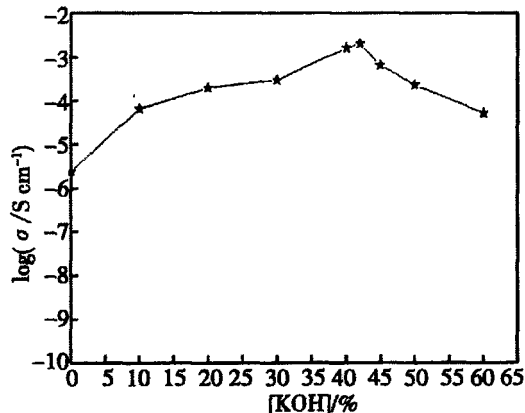


图 2 室温下 PVA 碱性 GPE 薄膜的离子电导随 KOH 浓度变化曲线

Fig 2 Variation curve of ionic conductivity with KOH weight percentage for the PVA alkaline gel polymer electrolyte membranes at room temp.

渐降低. 实验同时发现,当膜内 KOH 含量大于 30% 之后,相应的谱线还在 2θ 约 30.6 附近出现了一较宽的衍射峰 (JCPDS 15-890). 经指认,该峰归属于未电离的非晶态 KOH. 正是由于大量未电离的非晶态 KOH 的存在,导致当 KOH 含量高于 42% 时,离子电导率反而下降 (图 2).

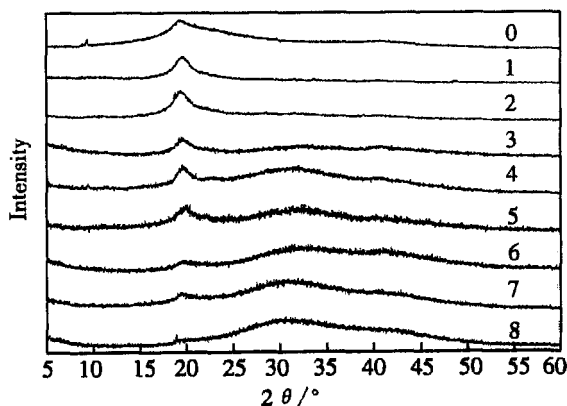


图 3 不同 KOH 含量的 PVA 碱性 GPE 薄膜 XRD 谱 (室温)

Fig 3 XRD patterns of the PVA alkaline gel polymer electrolyte membranes with different content of KOH at room temp curve: 0: 0%, 1: 10%, 2: 20%, 3: 30%, 4: 40%, 5: 42%, 6: 45%, 7: 50%, 8: 60% KOH

图 4 为含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜经

不同周次扫描的循环伏安曲线。如图,在 100 周次循环内,其电化学窗口未发生显著变化。可见该膜的电化学稳定性比较好。

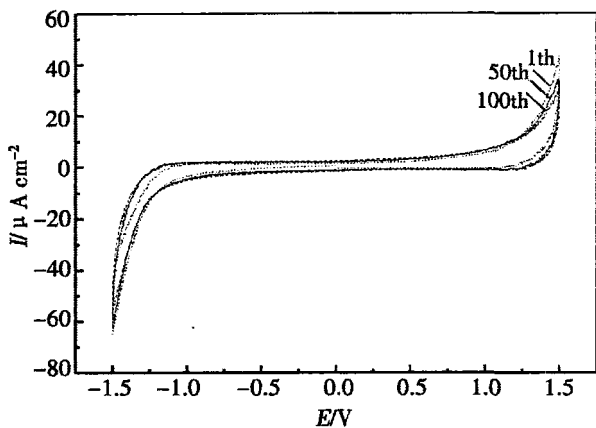


图 4 含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜的循环伏安曲线 (室温)

Fig 4 Cyclic voltammograms of the PVA + 40% KOH gel polymer electrolyte membrane at room temp.

图 5 分别给出上述含 40% KOH (by mass) 的 PVA 碱性 GPE 薄膜经循环伏安扫描 100 周前后的拉曼光谱图。如图可见,扫描之前,于 3 100 ~ 3 300 cm^{-1} 范围内归属于 H_2O 的 O—H 伸缩振动的宽峰,经 100 周次循环扫描后强度有所降低,这是由于循环过程中聚合物电解质有少量水分解造成的。反对称的 CH_2 伸缩振动峰经扫描 100 周次后即从 2 916.59 cm^{-1} 移至 2 910.90 cm^{-1} ;而位于 857.71 cm^{-1} 处的 C—C 的骨架振动峰 (C—C 骨架在 1 000 ~ 1 100 cm^{-1} , 800 ~ 900 cm^{-1} 之间共有 3

到 4 个特征峰),则于扫描 100 周次之后峰移至 851.12 cm^{-1} 处,此说明伏安扫描对一些键的振动稍有影响。但整体地看,该 GPE 薄膜还是比较稳定,这就验证了以上循环伏安法测定的结果。

表 1 给出含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜经不同周次循环扫描后离子电导率的变化。如表,扫描之后离子电导率仅略有增大,可见该薄膜具有良好的电化学稳定性。

表 1 含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜经不同周次循环后的离子电导率 (室温)

Tab 1 Ionic conductivity of the PVA + 40% KOH gel polymer electrolyte membrane after different cycles at room temp.

Cycle number/n	$/\text{S cm}^{-1}$
before cycled	1.60×10^{-3}
after 50 cycles	1.72×10^{-3}
after 100 cycles	1.76×10^{-3}

3 结 语

应用溶解—铸膜法制备 PVA-KOH 凝胶电解质薄膜。室温下,当 KOH 含量达 42% 时,具有最大离子电导率,为 $2.01 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。该凝胶聚合物电解质薄膜具有良好的电化学稳定性,可望应用于碱性二次电池中。

致谢:

郭俊怀教授帮助 GPE 膜的 Raman 光谱测试和解析,申元帮助膜的制备工作,在此一并表示感谢。

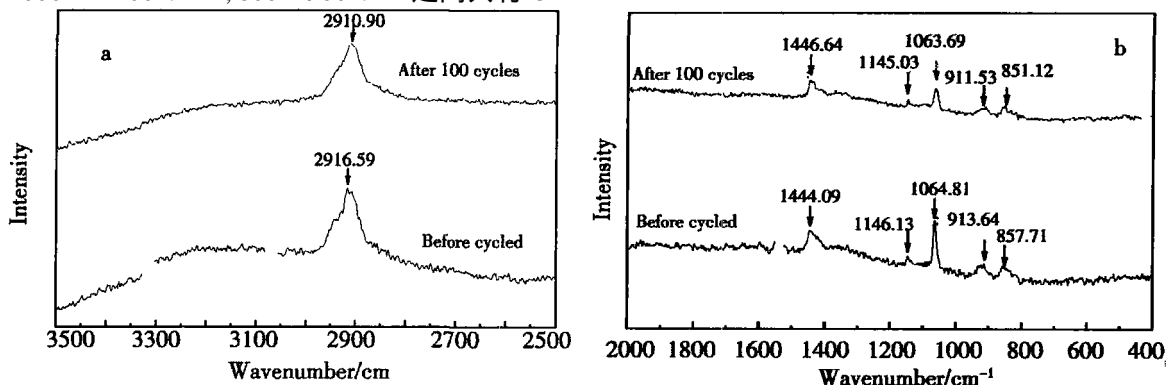


图 5 含 40% KOH 的 PVA 碱性 GPE 薄膜循环 100 周后的拉曼光谱

Fig 5 Raman spectra of the PVA + 40% KOH gel polymer electrolyte membrane before and after 100 cycles

参考文献 (References):

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. Polymer, 1973, 14: 589.
- [2] Wright P V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide) [J]. Br Polym. J., 1975, 7: 319.
- [3] Amand M B, Chabagno J M, Duclot M. Second International Meeting on Solid Electrolytes, Extended Abstract [C]. St Andrews, Scotland: paper no. 65, Sept 1978: 20~22.
- [4] Lewandowski A, Skorupska K, Malinska J. Novel poly(vinyl alcohol)-KOH-H₂O alkaline polymer electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2002, 133: 265.
- [5] Palacios I, Castillo R, Vargas R A. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)-KOH-H₂O [J]. Electrochim. Acta, 2003, 48: 2195.
- [6] Mohamad A A, Mohamed N S, Yahya M Z, et al. Ionic conductivity studies of poly(vinyl alcohol) alkaline solid polymer electrolyte and its use in nickel-zinc cells [J]. Solid State Ionics, 2003, 156: 171.

Electrochemical Stability of PVA Alkaline Gel Polymer Electrolyte Membranes

WANG Jun-hong, LU Jian-min, YANG Hua-bin^{*}, ZHOU Zuo-xiang

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA) alkaline polymer gel electrolyte (GPE) membranes were successfully prepared by a solution-casting technique and their electrochemical stabilities were investigated. The electrochemical impedance spectrum (EIS) results showed that the ionic conductivity of the PVA alkaline GPE membranes first increased with the increase of KOH content, then decreased with the further increase of KOH. When the weight percentage of the KOH in the PVA alkaline GPE membrane approached to 42%, it exhibited the highest ionic conductivity of 2.01×10^{-3} S/cm at room temperature (R. T.). The X-ray diffraction (XRD) results revealed that with the increase of KOH the crystalline of the PVA was disrupted and converted into an amorphous phase. While the ionic conductivity decreased due to the increase of the amorphous unionized KOH in the membranes with the further increase of KOH. The cyclic voltammograms (CV) and Raman spectra indicated that the GPE membranes had promising electrochemical stabilities. It is suggested that the PVA alkaline GPE membranes could be used for practical applications in alkaline rechargeable batteries.

Key words: Polyvinyl alcohol, Alkaline polymer gel electrolyte, Membrane, Electrochemical stability, Alkaline rechargeable battery