

2007-02-28

Investigations on EDLCs using PMMA-based Gel Polymer Electrolytes

Xiang-li MENG

Jin-ling YIN

Juan REN

Bao-hong ZHANG

Recommended Citation

Xiang-li MENG, Jin-ling YIN, Juan REN, Bao-hong ZHANG. Investigations on EDLCs using PMMA-based Gel Polymer Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(1): 101-105.

DOI: 10.61558/2993-074X.1789

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss1/18>

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(2007)01-0101-05

PMMA 基凝胶聚合物电解质双电层电容器的研究

孟祥利, 殷金玲, 任娟, 张宝宏*

(哈尔滨工程大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)作增塑剂, LiClO_4 作支持电解质, 高比表面积活性炭为电极, 内聚合法制作 PMMA-PC+EC- LiClO_4 体系凝胶聚合物电解质(GPE)双电层电容器. 应用交流阻抗、循环伏安、恒流充放电等方法研究了该电容器的性能. 结果表明, PMMA-GPE的离子电导率在室温下达 $3.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电容器的工作电压达 3 V, 比容量达 $41.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($I=1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 等效串联电阻仅为几欧姆.

关键词: 双电层电容器; 凝胶聚合物电解质; 聚甲基丙烯酸甲酯; 增塑剂; 活性炭

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

双电层电容器具有比静电容器能量密度大和比电池功率密度高的优点, 可用于计算机备份电源、医用设备和混合动力车等^[1]. 凝胶聚合物电解质电容器因具有安全、无泄漏、漏电流小、保压性能好等优点而成为研究的热点^[2-3]. 鉴于传统的以“聚合物电解质膜法”^[1-3]制作电容器存在一定的缺陷, 本文以廉价、易得的活性炭作为电极活性物质, 采用内聚合工艺制作了 PMMA-PC+EC- LiClO_4 体系的凝胶聚合物电解质双电层电容器, 该方法简化了凝胶聚合物电解质电容器的制作工艺, 有效地解决了聚合物电解质与多孔电极的接触问题, 使多孔电极的表面利用率得以提高.

1 实验部分

1.1 药品

活性炭(比表面积约 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 福州益环碳素公司), 乙炔黑(日本), LA132粘接剂(成都茵地乐电源技术公司), $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (天津化学试剂研究所), 真空 160°C 干燥 20 h待用. 碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)(张家港国泰华荣公司), 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 天津化学试剂一厂), $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{EC}$ (V, 1:1)电解液自配.

1.2 电极制作及电容器组装

按活性炭:乙炔黑:LA132:CMC=84:5:10:1质量比混合并搅拌均匀, 刮涂于面积 40 cm^2 经丙酮超声清洗的铝箔上, 真空 80°C 干燥至恒重, 于 20 MPa 下压制成电极.

将制备好的电极按电极、隔膜、电极叠加卷绕, 装入电容器壳体中, 再将 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{EC}$ 溶液、MMA及适量的引发剂按一定比例混合均匀之后注入电容器, 密封. 整个过程在湿度小于 5%的手套箱中进行. 电容器组装完毕后于 70°C 下加热数小时即成 PMMA 基凝胶聚合物电解质双电层电容器(GPE-EDLCs).

1.3 测试方法与仪器

交流阻抗测试使用 CHI706b电化学工作站(上海辰华), 频率 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$ 振幅 5 mV . 循环伏安、恒流充放电和漏电流等测试使用 M6e电化学工作站(ZAHNER elektrik 德国), 循环寿命测试使用 BK1016电池测试仪(广州蓝奇), 全部测试过程均于室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 GPE的离子电导率测试

按下式^[4]计算 GPE的离子电导率 σ ($\text{S} \cdot$

cm^{-1}):

$$\sigma = \frac{d}{R_b \cdot A} \quad (1)$$

式中, d 为两不锈钢电极之间的距离 (cm), A 为不锈钢电极的面积 (cm^2).

表 1 给出 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$ 有机电解液和 PMMA-GPE 的离子电导率 (298 K). 由表可知, PMMA-GPE 的离子电导率随聚合物含量的增加而下降, 当 MMA 含量为 20% (by mass) 时, 电导率达到 $3.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相当于有机电解液电导率的 42%.

表 1 PMMA-GPE 和 $\text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$ 的电导率

Tab 1 Conductivity of the PMMA-based gel polymer electrolytes and $\text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$ liquid organic electrolytes

Components of the electrolytes	Conductivity / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$	8.9
MMA (20% by mass) + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$	3.7
MMA (25% by mass) + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$	2.3
MMA (30% by mass) + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$	2.1
MMA (35% by mass) + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$	0.9

2.2 交流阻抗测试

图 1 分别示出 LOE-EDLC (a) 和 PMMA-GPE-EDLCs (b) 在开路电位 (0 mV) 下的交流阻抗图谱. 图中, 高频区为一半圆, 这是电容与电阻的并联组合, 半圆的直径表示电荷传递电阻 R_{ct} ^[3]. 实验表明, 随着 PMMA 含量的增加, 该电容器的电荷传递电阻增大, 这可能是由于 R_{ct} 主要与电解质离子在活性物质的微孔中传递有关^[5], 因而 GPE 中聚合物含量越多, 则电解质离子在活性炭的微孔中传递就越困难所致. 中频区 (Warburg 阻抗区) 是一接近 45° 较短的直线, 这是多孔电极阻抗曲线的典型特征. 低频区为接近 90° 的直线, 表现出明显的电容特性, 意味着在此频率以下电容器的大部分容量均可得以利用, 即达到“电荷饱和”. 低频区的外延线与实轴的交点即为电容器的等效串联电阻 (ESR)^[5].

又据图 1b 该电容器的 ESR 随 MMA 的含量减少而减小. 当 MMA 的含量降低至 20% 时, GPE-EDLC 的 ESR 仅为 1.8Ω . 与有机电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$ 电容器 (LOE-EDLC) 的 ESR (1.5Ω , 见图 1a) 相差不多, 所以降低 GPE 体系聚

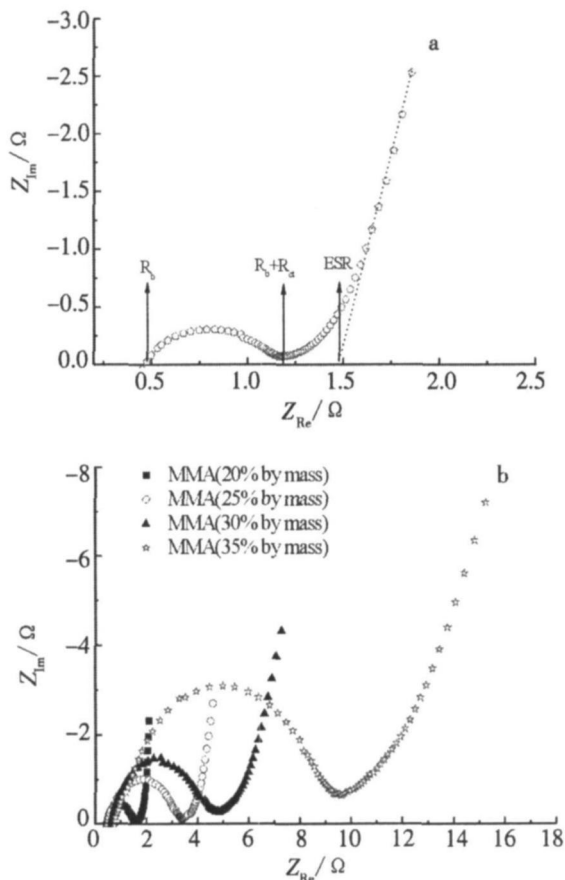


图 1 LOE-EDLC (a) 和 PMMA-GPE-EDLCs (b) 的交流阻抗图谱

Fig 1 Impedance spectrum of the LOE-EDLC (a) and PMMA-GPE-EDLCs (b) gel polymer electrolytes capacitors

合物含量对降低电容器的 ESR 十分有利. 但研究发现, 当单体 MMA 加入量小于 20% 时, 不能形成 PMMA-GPE.

2.3 循环伏安测试

图 2 示出 LOE-EDLC 和 PMMA-GPE-EDLCs 的循环伏安曲线 (扫速为 5 mV/s). 由图可见, 电容器在 $0 \sim 3 \text{ V}$ 内无明显的电流峰, 说明该电容器产生的主要是双电层电容. 对于一个理想的电容器, 改变电流的瞬间即可达到电流平台; 但如果是非理想的电容器, 则由于多孔电极内部电荷是分散的^[6]. 电解质在孔内不同位置的运动速率不同以及微孔内电解液的电阻都将不可避免地导致欧姆压降, 从而出现分散电容效应, 造成电流平台“滞后”. 本实验发现, 该电容器 PMMA 含量越大, 电流平台越推

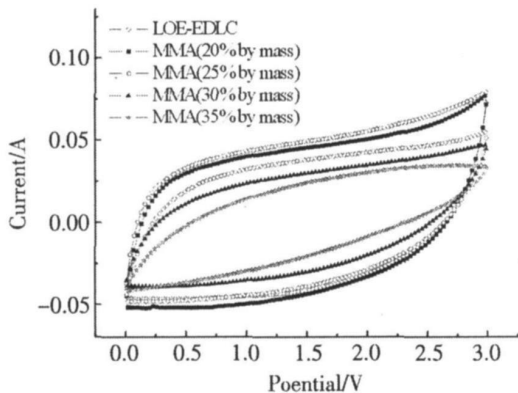


图 2 LOE-EDLC 和 PMMA-GPE-EDLCs 的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the LOE-EDLC and PMMA-GPE-EDLCs

迟出现, 当 PMMA 含量达到约 35% 时, 几乎无电流平台, 说明 PMMA 含量小对电容器有利。

2.4 恒流充放电测试

在放电曲线的线性范围内可按式(2)计算电容器的比容量:

$$C_g = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m} \quad (2)$$

式中, C_g 为电容器的质量比容量 (F/g), I 为恒流放电电流 (A), U 放电电压, $\Delta U = U_2 - U_1$ (V), Δt 为电压从 U_2 变至 U_1 经历的时间 (s), m 为电极活性物质质量 (g)。

电容器的充放电效率计算:

$$\eta = \frac{t_b}{t_c} \times 100\% \quad (3)$$

此处, η 即充放电效率 (%); t_c : 充电时间 (s), t_b : 放电时间 (s)。

按以上两式, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒流放电比容量如表 2 所示。

表 2 LOE-EDLC 和 PMMA-GPE-EDLCs 的恒流放电比容量
Tab 2 Specific capacitance of the LOE-EDLC and PMMA-GPE-EDLCs got by constant current discharge

MMA % (by mass)	$I=1 \text{ mA/cm}^2$		$I=2 \text{ mA/cm}^2$	
	$C_g / \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	$\eta / \%$	$C_g / \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	$\eta / \%$
0	42.6	66.4	40.8	60.2
20	41.6	90.2	39.0	89.8
25	36.4	90.0	35.5	81.2
30	28.7	82.7	25.1	80.0
35	17.9	74.4	14.0	56.1

由表 2 可知, MMA 的含量为 20% 时, GPE-EDLCs 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的恒流放电比容量最高可达 41.6 F/g 远高于目前文献^[2-3, 7-8]报道的聚合物电解质电容器比容量, 此值和有机电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$ 电容器的比容量相当。聚合物的含量越低, 其电容器的比容量和充放电效率越高, 这可能是因为聚合物的含量会影响到双电层的形成及其性质。当电流密度增大时, 电容的比容量有所减少, 效率相应降低。

图 3 示出 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下 LOE-EDLC 和 GPE-EDLCs 的恒流充放电曲线。图中显示, 由本文制作的 GPE-EDLCs 的充放电曲线很接近理想状态, 可见该电容器有良好的充放电性能。但随 MMA 含量的增加, 电容器的“IR”降增大, 这与随聚合物含量增加其电容器内阻增大相对应。另外, LOE-EDLC 的充电时间和放电时间相差较大, 说明其充放电效率较低; 而 GPE-EDLCs 充电曲线和放电曲线基本对称, 说明该类电容器有较高的充放电效率。

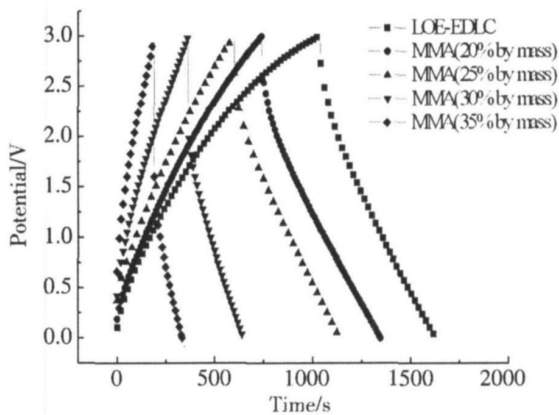


图 3 LOE-EDLC (a) 和 PMMA-GPE-EDLCs (b) 的恒流充放电曲线

Fig 3 Constant current charge/discharge curves of the LOE-EDLC (a) and PMMA-GPE-EDLCs (b)

2.5 漏电流和自放电测试

电容器的漏电流由电子漏电流和离子漏电流两部分构成^[10]。电子漏电流主要是由电解质部分产生, 与时间无关; 离子漏电流则由充电电流中没有参与形成双电层的那部分电流产生, 是时间的函数^[10]。就超级电容器而言, 离子漏电流是构成漏电流的主要部分。

参照 Conway^[11] 和 Liu 等^[9] 使用的漏电流测试

方法:先以 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 对电容器恒流充电至工作电压 3V, 再于 3V 下恒压充电, 记录电流随时间的变化, 结果如图 4 所示. 可以看到, 30 min 后, 电容器的电流随时间的变化趋于平稳. 据此可认为, 在 0~30 min 内, 漏电流主要是电子漏电流和离子漏电流的共同贡献, 30 min 之后, 漏电流主要由电子漏电流产生. 随着 MMA 含量的增加, GPE-EDLCs 的漏电流有所减小. GPE-EDLCs 的漏电流远小于 LOE-EDLC

自放电测试:先以 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 的电流对 GPE-EDLCs 或 LOE-EDLCs 电容器恒流充电至工作电压 3V, 恒定 30 min, 再撤掉电源并记录电压随时间的变化, 结果如图 5 所示. 由图可知, PMMA-GPE-EDLCs 有非常好的电压保持能力, 优于 LOE-EDLCs 其中聚合物含量越多电压保持能力越强, 这可能与漏电流减小有关.

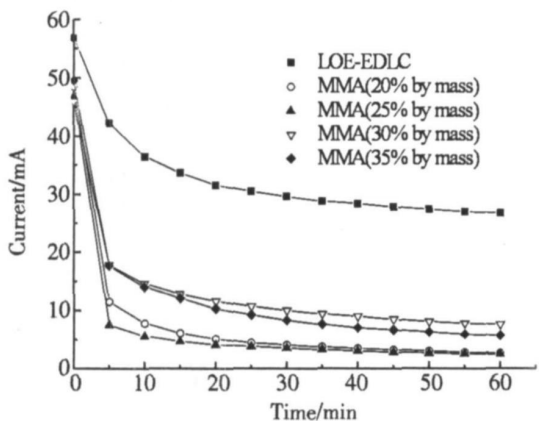


图 4 LOE-EDLC 和 PMMA-GPE-EDLCs 的漏电流曲线

Fig 4 Leakage current curves of the LOE-EDLC PMMA and GPE-EDLCs

2 6 循环寿命测试

图 6 示出 MMA 含量为 20% 时, 电容器比容量随循环次数的变化关系. 如图可见, 以活性炭作为电极活性材料, 电容器的初次充放电的比容量可达 $41.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 经过 700 次循环之后, 其比容量衰减了约 30%, 循环 1000 次之后, 该电容器的比容量则稳定在 $30 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 造成电容器容量衰减的原因可能是电解质或者电极中的痕量水分解, 产生的气体占据了活性炭的部分活性位而又不能及时释放排走所致.

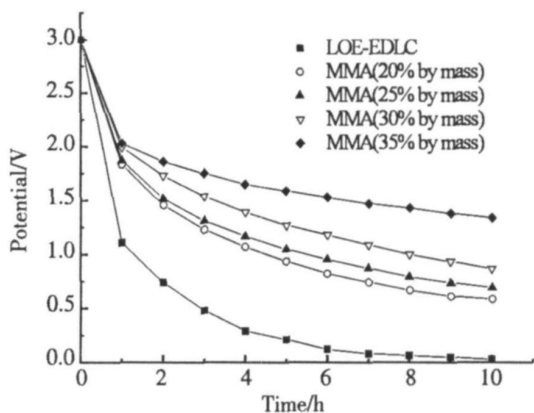


图 5 LOE-EDLC 和 GPE-EDLCs 自放电曲线

Fig 5 Self-discharge characteristics of the LOE-EDLC and PMMA GPE-EDLCs

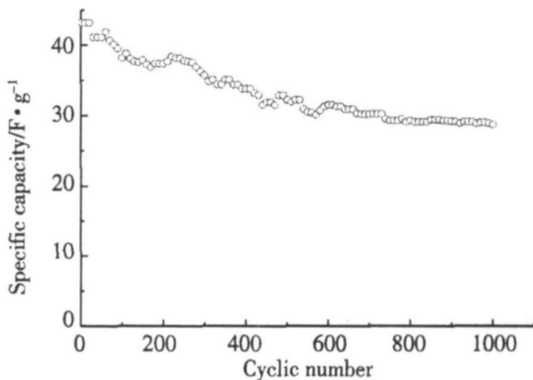


图 6 PMMA (20%) -GPE-EDLC 的比容量随循环周次变化曲线

Fig 6 Variation of the specific capacity with cyclic number for the capacitor made of PMMA (20% by mass) -GPE

3 结 论

1) 以 MMA 作聚合物单体, PC、EC 作增塑剂, LiClO_4 作支持电解质制备的 PMMA-PC+EC- LiClO_4 体系, 其 GPE 的室温电导率随聚合物含量的减小而增大, 电导率最高可达 $3.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) 由内聚合法制作的 PMMA-GPE-EDLCs 其 ESR 较小, 比容量大, 当 MMA 含量为 20% 时, 其 ESR 和比容量与有机电解液电容器相当; GPE-EDLCs 的漏电流及电压保持能力优于有机电解液电容器; 其循环寿命较好.

参考文献 (References):

- [1] Hashmi S A, Kumar A, Tripathi. Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrodes and PMMA based gel electrolytes [J]. *European Polymer Journal* 2005, 41: 1373-1379.
- [2] LIU X J, Osaka T. Properties of electric double-layer capacitors with various polymer gel electrolytes [J]. *J Electrochem Soc* 1997, 144(9): 3066-3071.
- [3] Hashmi S A, Suematsu S, Naoi K. All solid-state redox supercapacitors based on supramolecular 1,5-diaminoanthraquinone oligomeric electrode and polymeric electrolytes [J]. *J Power Sources* 2004, 137: 145-151.
- [4] Lewang A, Krzyzanowski M. A new polymer electrolyte poly(arylonitrile)-dimethylsulphoxide-salt for electrochemical capacitors [J]. *J Electrochimica Acta* 2003, 48: 1325-1329.
- [5] Fabio A D, Giorgi A G, Mastragostino N, et al Carbon-polymer (3-methylthiophene) hybrid supercapacitors [J]. *J Electrochem Soc* 2001, 148(8): A845-A850.
- [6] Levie R D. On porous electrodes in electrolytes solution [J]. *J Electrochimica Acta* 1973, 8: 751-780.
- [7] Lewandowski A, Krzyzanowski M. A new polymer electrolyte poly(arylonitrile)-dimethylsulphoxide-salt for electrochemical capacitors [J]. *J Electrochimica Acta* 2003, 48: 1325-1329.
- [8] Malcolm D, Amanda J Pappin, et al Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes [J]. *J Electrochimica Acta* 1998; 10(43): 1601-1605.
- [9] LIU X J, Osaka T. All-solid-state electric double-layer capacitors with isotropic high-density graphite electrode and polyethylene oxide/LiClO₄ polymer electrolyte [J]. *J Electrochem Soc* 1996, 143(12): 3982-3986.
- [10] Ishikawa M, Ihara M, Morita M, et al Electric double layer capacitors with new gel electrolytes [J]. *J Electrochimica Acta* 1995, 40(13): 2217-2222.
- [11] Conway B E. Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic /Plenum Publisher 1999.

Investigations on EDLCs using PMMA-based Gel Polymer Electrolytes

MENG Xiang-li YIN Jin-ling REN Juan ZHANG Bao-hong*

(School of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: Polymethylmethacrylate (PMMA) based gel polymer electrolytes electrochemical double layer capacitors (GPE-EDLCs) were fabricated by an in situ polymerisation method with activated carbon electrodes using propylene carbonate (PC) and ethylene carbonate (EC) as plasticizer, lithium perchlorate as supporting electrolyte. The ion conductivity values of GPEs were evaluated by AC impedance. The properties of PMMA-based GPEs capacitors were researched by impedance spectrum, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge. It showed that the ion conductivities of the PMMA-based gel polymer electrolytes reached to $3.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ at ambient temperature. The working voltage of the capacitors reached to 3.0 V. The specific capacitance of the capacitor was obtained as high as $41.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($I=1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). The equivalent serial resistance of the capacitors were just several Ohm.

Key words: EDLCs; gel polymer electrolytes; PMMA; plasticizer; activated carbon