

超级电容器准固态聚合物电解质膜的研究

毛立彩, 吴 锋, 苏岳锋, 陈人杰

(北京理工大学化工与环境学院国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 制备了一种介于水凝胶和全固态聚合物电解质之间的聚合物电解质膜, 用于活性炭电子双电层电容器。测试表明使用该聚合物电解质膜的双电层电容器的容量为 2.15 mA·h, 其容量、功率特性与 KOH 水溶液电容器相当。电容器的循环伏安曲线, 稳定的充放电循环曲线及交流阻抗谱说明该种聚合物电解质膜在碳基超级电容器的使用电压范围(0~1 V)内是稳定的, 而且聚合物电解质膜电容器表现出良好的可逆性和循环特性。

关键词: 准固态聚合物电解质; 双电层电容器; 超级电容器

中图分类号: TM535

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)06-0044-04

Research on pseudo-solid polymer electrolyte membrane for supercapacitor

MAO Li-cai, WU Feng, SU Yue-feng, CHEN Ren-jie

(National High-tech Green Materials Development Center, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel pseudo-solid polymer electrolyte membrane (PSPEM) has been prepared for activated carbon electric double-layer capacitor. The membrane was characterized as a combination of polymer hydrogel and solid polymer electrolyte. The capacitor with pseudo-solid polymer electrolyte exhibited almost the same capacitance and power characteristics as that with KOH aqueous electrolyte. The cyclic voltammetry, charge-discharge cycle tests and impedance spectroscopic measurement suggested that the electrolyte membrane is stable under this charge-discharge voltage condition, and the capacitor with the pseudo-solid polymer electrolyte membrane showed a better reversibility and cycle ability.

Key words: pseudo-solid polymer electrolyte; double layer capacitor; supercapacitor

超级电容器也叫电化学电容器, 由于它和传统电容相比具有更高的容量, 又有可充电电池无法比拟的高功率充放电特性, 因此在电子、汽车、电器工业上的应用前景广阔。电子双电层电容器(EDLC)是超级电容器中最普遍的一种, 电极活性物质主要是活性炭、碳纤维、碳纳米管等高比表面的物质, 一般正负极由相同的电极组成。通过在正负电极添加电池活性物质, 制备不对称电子双电层电容器可以大幅度提高电容器容量^[1]; 应用叠层技术制备的高压、高功率型电容器已经在电动汽车、军事等领域得到广泛应用。目前尽管液体电解质双电层电容器的研究取得巨大进步, 但仍存在容易漏液、溶剂挥发、适用温度范围窄等缺点, 通过使用凝胶电解质和固态聚合物电解质来提高电容器稳定性, 避免漏液的研究越来越多。基于 Nafion 离子交联聚合物膜^[2]、聚合物离子液体^[3]、基于聚吡咯的全固体电解质电容器^[4]都取得一定进展; 碱性聚合物电解质^[5]的高倍率放电及容量与 KOH 水溶液制作的电容器几乎相同, 显现了碱性聚合物电解质的应用前景, 但是离

全固态电解质还相差甚远。笔者研究的交联聚丙烯酸/聚丙烯酸酯-KOH 复合固体聚合物电解质膜是介于凝胶电解质和全固态电解质之间的准固态聚合物电解质(聚合物电解质膜, PSPEM), 用该电解质膜制备的双电层电容器, 每克活性物质容量达到 206F, 而且工艺简单, 循环稳定性好, 易于密封, 有助于固态聚合物电解质膜超级电容器的实用化。

1 实验

1.1 聚合物电解质膜的制备

将一定量的交联聚丙烯酸高分子吸水树脂(Sanfresch ST100MPS, 日本三洋化成)缓慢筛入快速搅拌的去离子水中, 直到高分子吸水树脂完全溶解, 制备 3% 的吸水树脂水溶胶。

按质量比 20:10.67 的比例称取上述水溶胶和聚丙烯酸酯乳液(H-890, 固含量 45%, 美国联合碳化公司), 这样吸水树脂 ST100MPS 与聚丙烯酸酯的质量比为 1:8。将高分子乳液缓慢加入到搅拌着的水溶胶中, 充分乳化, 形成白色乳膏。将上述乳膏均

收稿日期: 2005-01-12; 修回日期: 2005-04-02

基金项目: 国家高技术“973”项目(2002CB211800)

作者简介: 毛立彩(1964-), 男, 博士生, 南开大学副教授, 主要从事电化学与绿色能源材料的研究; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为应用化学与功能材料, 通讯联系人, 010-68912508, wufeng863@vip.sina.com。

匀涂成一定厚度的膜(例如在玻璃板上),干燥后将膜从玻璃板上剥下,待用。

1.2 双电层电容器电极的制备

按比例准确称取一定量的活性炭(AC,比表面积 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$)、纳米乙炔黑(NAB),然后加入适量60%固含量的聚四氟乙烯乳液,使得活性炭、纳米乙炔黑和聚四氟乙烯的质量比为87:10:3,加入少量3%吸水树脂水溶胶,使上述混合物润湿,再加入无水乙醇,加热搅拌破乳,在滚压机上反复滚压成一定厚度的膜,将膜放入 120°C 真空干燥箱中烘干10 h。烘干后称重,将其覆在泡沫镍上用模具压制,以此制备C-C双电层电容器的正负极,本实验中制备的电极的单电极活性物质为 0.075 g 。

1.3 双电层电容器的制备

取1片1.1节中制备的聚合物电解质膜和2片1.2节中制备的碳电极,一起浸入 6 mol/L KOH 碱液8 h,取出用滤纸吸干表面的碱液,再放入装有无水氯化钙的干燥器中真空干燥,使电极和聚合物电解质膜均不含游离电解液。然后将两片电极中间用聚合物电解质膜隔开,有活性物质的一面朝聚合物电解质膜,面对面压在一起,放入一个镍制夹具中压紧密封,制成双电层模拟电容器,其工作电压为 $0 \sim 1 \text{ V}$ 。另取1片聚丙烯(PP)无纺布隔膜和2片按1.2节的方法制备但不加3%吸水树脂水溶胶的碳电极,一起浸入 6 mol/L KOH 碱液8 h,取出后直接将两片电极中间用上述PP隔膜隔开装配成对比电容器。

1.4 双电层电容器的测试

用Land CT2001A型电池测试系统对电容器进行充放电测试。活化、容量测试、不同倍率充放电性能和自放电测试使用恒流定压方式,充电截止电压为 1 V ,放电截止电压为 0 V ,其中活化和容量测试充放电电流是 5 mA ;电容器的循环稳定性采用 50 mA 电流恒流充放电,电压范围控制在 $0 \sim 1 \text{ V}$ 。

电容器交流阻抗谱的研究和循环伏安测试使用CHI660A电化学工作站(上海辰华)完成,交流阻抗谱的扫描频率是 $0.001 \sim 100 \text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

本实验中制备的电解质膜是介于凝胶电解质和全固态电解质之间的一种准固态电解质,表观上没有游离的电解液,但由于使用了强吸水性树脂,电解质膜中实际含水量仍高达 $20\% \sim 30\%$,离子就是通过这些水溶液通道进行传递,非水溶性高分子材料只是作为一个骨架。因此本研究制备的电解质膜兼

有电解质和隔膜的双重功能。

图1是用吸水树脂与非水溶性高分子材料的质量比为1:8的电解质膜装配的双电层电容器的化成曲线。

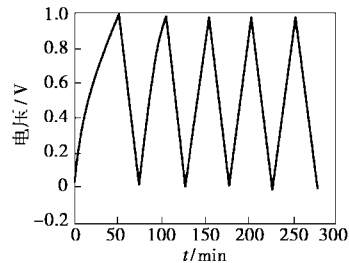


图1 聚合物电解质电容器化成曲线

从图中可以看出,电容器从第2个充放电循环开始充放电容量就趋于稳定,从第3周的放电曲线可以计算出电容器的放电容量为 $2.15 \text{ mA}\cdot\text{h}$ 。由于双电层电容器的正负极是相同的,整个电容器相当于2个相等双电层的串联,根据公式(1)计算电容器单电极活性物质容量达到 206 F/g ,与 6 mol/L KOH 水溶液电解质对比电容器单电极活性物质容量 211 F/g 相当。

$$C_s = \frac{2 \times 3.6 C_t}{m_C \times \Delta U} \quad (1)$$

式中 C_s 是单位电极活性物质电容量(F/g), C_t 是电容器放电容量($\text{mA}\cdot\text{h}$), m_C 是单电极活性物质质量(g), ΔU 是电容器工作电压范围(V)。

电容器的充放电曲线呈双电层电容器典型的线性关系,而且充电曲线和放电曲线十分对称,说明电容器的充放电可逆性很好,充电效率比较高。另外聚合物电解质膜超级电容器循环伏安曲线几乎呈理想的矩形(见图2),扫描速度由 5 mV 增加1倍到 10 mV 时,相同电势下的反应电流也对应增加1倍,说明其容量和扫描速度无关,可逆性好,是较理想的双电层电容器。循环伏安曲线中未出现明显的氧化还原峰,表明本研究制备的聚合物电解质膜电位在 $0 \sim 1 \text{ V}$ 内是稳定的。

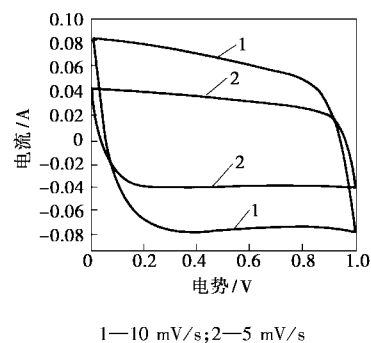
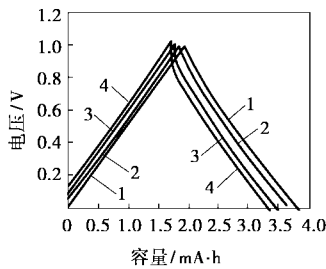


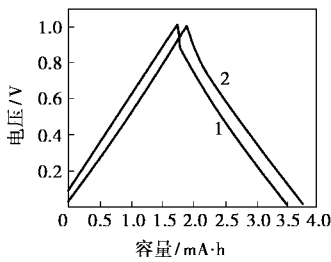
图2 聚合物电解质膜超级电容器循环伏安曲线

图 3 是聚合物电解质电容器不同倍率电流的充放电曲线。无论是充电曲线还是放电曲线仍保持典型的双电层电容器的直线形式,说明电容器的电极/电解质界面结合良好,只有电流增加到 40 mA(电流密度约为 427 mA/g)以上时,才有较明显的欧姆电压降。从图中数据可以计算,当以 100 mA 大电流充放电时放出率仍高达 89%。图 4 是和 KOH 水溶液电解质对比电容器 80 mA 充放电比较。相比之下,聚合物电解质膜电容器充放电容量略有下降,充电转放电时的电压跌落也较大。由电压突变计算的等效串联电阻,聚合物电解质膜电容器是 0.687 Ω,与通过交流阻抗谱测试得到的结果 0.786 Ω 相近;KOH 水溶液电解质电容器的等效串联电阻为 0.2563 Ω,两者差别并不大。聚合物电解质膜电容器的等效串联电阻较大是显然的,这是由于聚合物电解质膜较大的内阻引起的。



1—10 mA; 2—40 mA; 3—80 mA; 4—100 mA

图 3 不同倍率充放电曲线

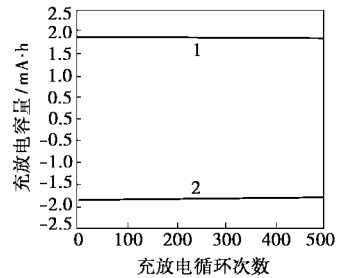


1—PSPEM 电容器; 2—6 mol/L KOH 电容器

图 4 聚合物电解质电容器与 6 mol/L KOH 水溶液电解质电容器 80 mA 充放电比较

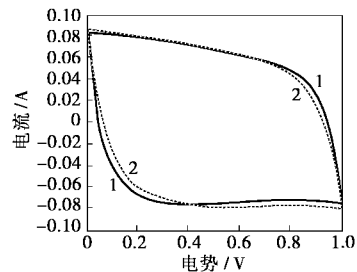
液态超级电容器的寿命往往超过 10 万次,对于凝胶型聚合物电解质来说电解质的扩散阻力较大,大电流充放电往往引起较大的极化,容易使水分部分电解造成电极表面局部电解液干涸,使电解质导电性进一步恶化,因此对聚合物电解质电容器的大电流循环寿命的考察是十分重要的。图 5 是聚合物电解质电容器 500 次 50 mA 充放电循环曲线,500 次循环后,电容器的容量几乎没有变化。循环前后的

循环伏安图(图 6)也说明了这一点,无论是 0.01 V/s 还是 0.005 V/s 扫描速度下,500 次充放电循环前后的循环伏安曲线几乎重合,并且从 500 周循环后的循环伏安曲线也看不出有明显的氧化还原峰,进一步说明聚合物电解质膜在 0~1 V 电位范围内是稳定的,可见本研究聚合物电解质膜电容器具有较好的充放电循环特性。但是从电容器 500 次充放电循环前后的交流阻抗图可以看出,电容器的内阻经过循环还是有所增加(见图 7),可能是由于在循环过程中,电极表面和聚合物电解质界面出现贫液区,或因局部电流不平衡发生电解水的反应产生气泡,减少了电极反应面积所致。



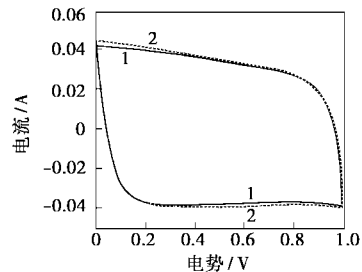
1—50 mA 充电; 2—50 mA 放电

图 5 充放电循环曲线 (PSPEM)



1—充放电 500 次前; 2—充放电 500 次后

(a) 扫描速度 10 mV/s

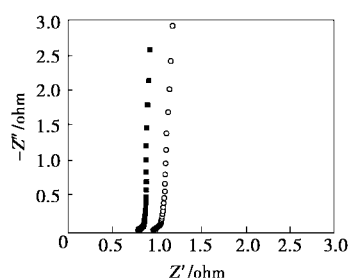


1—充放电 500 次前; 2—充放电 500 次后

(b) 扫描速度 5 mV/s

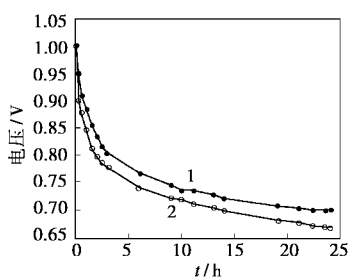
图 6 500 次充放电循环前后聚合物电解质电容器的循环伏安曲线

将聚合物电解质膜电容器和 6 mol/L KOH 溶液电解质电容器用 5 mA 电流充电到 1.0 V, 然后在室



■充放电 500 次前 ○充放电 500 次后

图 7 聚合物电解质膜电容器 500 次充放电循环前后的交流阻抗谱图



1—PSPEM 电容器;2—6 mol/L KOH 电容器

图 8 超级电容器的自放电曲线

温(25 ± 3)℃环境下搁置 24 h,搁置期间电容器的电压变化见图 8。可看出采用聚合物电解质膜组装的超级电容器的自放电明显小于用 6 mol/L KOH 溶液电解质组装的超级电容器,一方面说明本研究的电

解质膜的电子绝缘性好,另一方面这可能和带电粒子在聚合物电解质中迁移困难有关。

3 结语

制备的准固态聚合物电解质膜用于双电层超级电容器时,电容器的容量、功率特性与 KOH 水溶液电容器相当;由于该聚合物电解质膜良好的电子绝缘性和带电粒子在聚合物电解质中迁移困难,因此相同条件下,聚合物电解质膜电容器的自放电小于液态电容器;从电容器的循环伏安曲线,稳定的充放电循环曲线说明该聚合物电解质膜在碳碱溶液超级电容器体系的使用电压范围内是稳定的,充放电对称,表现出良好的可逆性和较好的循环特性。电解质膜没有流动的电解液,使电容器在装配和密封方面的可靠性明显提高,应用前景广阔。

参考文献

- [1] 苏岳峰,吴锋.[J].化学通报,2004,67(8):616-620.
- [2] Staiti P, Minutoli M, Lufrano F.[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 2795-2800.
- [3] Lewandowski A, Swiderska A.[J]. Solid State Ionics, 2003, 161: 243-249.
- [4] Larmat F, Reynolds J R, Qiu Yong-jian.[J]. Synthetic Metals, 1996, 79: 229-233.
- [5] Shinji Nohara, Hajime Wada, Naoji Furukawa, et al.[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 749-753. ■

霍尼韦尔推出新产品重塑工控行业

霍尼韦尔 2005 年 5 月 10 日在北京宣布推出新产品——Experion 过程知识系统(Process Knowledge System, PKS)R300,它是基于霍尼韦尔的自动化和控制平台硬件,采用重新设计的创新技术。Experion 的开放安全结构中新增了嵌入式电脑安全技术及自动备份和恢复功能。另外为改善系统可用性,霍尼韦尔本次发布的产品中包括集成式解决方案,该方案可自动实现复杂的程序,改善操作人员的效率。

Experion R300 引入了 C 系列可选冗余过程输入/输出(Input/Output, I/O)系列。C 系列 I/O 采用独特的垂直设计,提供了导线的维护能力,节约了成本,除 I/O 外,这一新型垂直封装概念已经延伸到控制器和 Fieldbus 接口模块,为工控装置提供了更小、性能更高的解决方案。

Experion R300 平台具有以下的改进功能:

(1)在 Experion 高度安全网络结构中增加了一个电脑安全层即 Experion 控制防火墙,可进一步防止控制器网络发生消息泛滥及拒绝服务攻击。

(2)新的“备份和恢复”自动系统,可自动实现灾难恢复,用户可以在不到 1 h 内恢复失效的节点。

(3)新的 Experion C 系列冗余过程输入/输出(I/O)和控制器模块,使该装置的布线安装和维护更加简便,可降低能源成本,在最小的空间内实现最大性能。

(4)自动执行复杂程序,改善操作人员效率,这种功能基于异常情况管理联盟提供的各种信息。

(5)增强程序操作,积累和实施最佳工作惯例,帮助减少关闭和启动事件。在传统上,操作人员只是偶尔才需要这些知识,因此这些知识很容易被遗忘,或者会因人事变动而流失。根据异常情况管理(Abnormal Situation Management, ASM[®])联盟提供的研究报告,通过管理操作程序,平均每年可以避免 250 万美元的损失。

Experion 用于各行各业中,包括生命科学、石油和天然气、化工、造纸、发电、冶金、矿山等行业。Experion 广泛用于世界各地,包括北美、南美、亚太、欧洲、中东和非洲。

(张晰)