

# 聚乙烯醇基水凝胶聚合物电解质超级电容器的研究

许开卿, 范乐庆, 吴季怀\*, 冷 晴, 钟 欣, 林建明, 黄妙良, 兰 章

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)作引发剂引发交联聚乙烯醇(PVA)-戊二醛(GA)制备水凝胶聚合物电解质并组装成超级电容器. 分别由红外光谱、交流阻抗、循环伏安与恒电流充放电测定该凝胶聚合物电解质及超级电容器的电化学性能. 结果表明, 该聚合物电解质电导率可达 $1.23 \text{ mS/cm}$ (室温). 而且, 以 $1.0 \text{ g}$  AMPS引发 $0.05 \text{ mL}$  GA(5%)与 $1.0 \text{ g}$  PVA交联, 制得的凝胶聚合物电解质超级电容器比电容可达 $139 \text{ F/g}$ , 50次充放电后其值仍在80%以上.

**关键词:** 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS); 聚乙烯醇(PVA); 水凝胶聚合物电解质; 超级电容器

**中图分类号:** TM53

**文献标识码:** A

超级电容器的容量比传统电容器容量高20~200倍<sup>[1-2]</sup>, 其性能介于静电电容器和化学电源之间. 该电容器具有高比能量、大比功率和长寿命<sup>[3]</sup>等优点, 倘若采用聚合物电解质还可获得良好的可靠性、无泄漏, 可实现器件超薄化等, 从而倍受青睐<sup>[4-5]</sup>. 通常固体聚合物电解质的室温电导率只有 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 而凝胶聚合物电解质室温电导率可达 $10^{-3} \text{ S/cm}$ , 能满足超级电容器需求<sup>[6]</sup>. 但凝胶聚合物电解质目前大多在有机溶剂中合成, 对环境有害, 若以水取代有机溶剂不但能满足环保需求, 还可降低成本. 化学交联PVA的凝胶聚合物电解质用于超级电容器已成为研究热点. H. Wada等<sup>[7]</sup>利用 $1 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液引发PVA与GA交联, 形成的凝胶聚合物电解质, 其比电容达 $110 \text{ F/g}$ , 与 $1 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质的比电容相差无几, 而且, 由凝胶电解质组装的电容器, 漏电流更小. N. A. Choudhury等<sup>[8]</sup>以 $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 做电极,  $\text{HClO}_4$ 引发PVA/PAA-GA交联, 加入NaOH、NaCl合成了酸、碱、中性电解质, 并以此制成赅电容器, 其中, 酸性水凝胶聚合物电解质电容器电容达 $1000 \text{ F/g}$ 以上. 其后, 该作者再以高氯酸引发PVA-GA反应, 以黑珍珠炭做电极, 制成双电层电容器, 比电容由 $12.8 \text{ F/g}$ 增至 $91.2 \text{ F/g}$ , 1000次循环后, 电容器的性能仍相当稳定<sup>[9]</sup>. M. S. Kumar等<sup>[10]</sup>

首先报道了由聚苯乙烯磺酸(PSA)引发PVA-GA交联, 制成凝胶聚合物电解质, 与活性炭电极组装超级电容器, 其比电容为 $40 \text{ F/g}$ .

本文以不同含量的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)引发制备聚乙烯醇凝胶聚合物电解质并组装成超级电容器, 分别研究了该凝胶聚合物电解质和电容器的性能.

## 1 实 验

### 1.1 材料与试剂

活性炭(比表面为 $1900 \sim 2100 \text{ m}^2/\text{g}$ , 上海合达炭素材料有限公司)、聚四氟乙烯乳液(PTFE, 广州兴胜杰公司)、聚乙烯醇AH-26(PVA)、戊二醛(GA 25%)、石墨、无水乙醇(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS, 98%, 阿拉丁试剂)、导电玻璃(FTO,  $8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ , Hartford Glass Co. USA).

### 1.2 电极

活性炭与石墨经无水乙醇充分浸润后, 与聚四氟乙烯乳液按85: 10: 5(by mass)比例搅拌均匀, 于辊压机上压成厚度为 $0.1 \text{ mm}$ 的膜, 真空干燥( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ )、恒量, 压在泡沫镍上, 制成电极( $\phi = 12 \text{ mm}$ ).

1.3 凝胶聚合物电解质

将 1.0 g PVA 溶解于 10 mL 蒸馏水(85 ℃)中,冷至室温,再加入 0.05 mL(5% ,by mass) GA,搅匀,搁置数分钟.另将一定量的 AMPS,溶于 3 mL 蒸馏水中,搅拌、溶解.然后将 AMPS 溶液搅拌倒入 PVA/GA 混合液中.再将产物搅拌均匀,铺在聚四氟乙烯板上,搁置 48 h,使水分挥发,测定该膜电导率(厚度约为 0.05 cm).

1.4 电容器组装

将 PVA,AMPS, GA 的混合溶液搅匀,迅速将它铺展在电极表面,搁置.待交联反应完成后(40 min),以电极-凝胶电解质-电极三层结构方式组装成超级电容器,室温搁置 1 h 即可.

1.5 测试与仪器

以导电玻璃做阻塞电极,使用电化学工作站(上海辰华 CHI660C)测定凝胶聚合物电解质(1 cm × 1 cm)交流阻抗谱图(频率范围 0.02 Hz ~ 100 kHz)以及由凝胶聚合物电解质组装的电容器的交流阻抗、循环伏安扫描与恒流充放电曲线.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱(IR)分析

图 1 是 PVA-GA 凝胶聚合物的 FTIR 谱图.从图看出,纯 PVA-GA(a)在 1100 cm<sup>-1</sup>处显示醇 C—O 伸缩振动强吸收峰<sup>[11]</sup>,但在聚合物中由于 PVA 缩醛反应,会导致 O—H 含量减少<sup>[12]</sup>,即如曲线 c.当 AMPS 加入量为 1.0 g 时,PVA-GA 发生交联更加

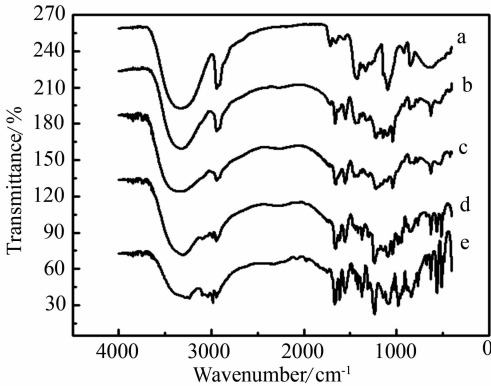


图 1 PVA-GA 凝胶聚合物红外光谱  
Fig. 1 FTIR spectra of the PVA-GA gel polymer electrolyte concentrations of AMPS/g; a. 0, b. 0.5, c. 1.0, d. 2.0, e. 3.0

充分,C—O 峰消失.然而,在 AMPS 其它加入量情况下,各红外谱线(b、d、e)仍然出现较弱的 1100 cm<sup>-1</sup>峰,这说明该聚合物仍有未交联的 PVA.图中曲线 e 于 1235、1665、1559 cm<sup>-1</sup>处分别出现 AMPS 中 —SO<sub>3</sub>H,—CONH 的典型吸收峰,但曲线 d、e 没有 在 1635 ~ 1620 cm<sup>-1</sup>处出现 AMPS 的 C=C 特征吸收峰,证明 AMPS 可自身发生聚合<sup>[13]</sup>.

2.2 凝胶聚合物电导率

图 2 示出不同 AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物的电导率(σ).相关数据乃根据交流阻抗谱由下式算出:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot S} \tag{1}$$

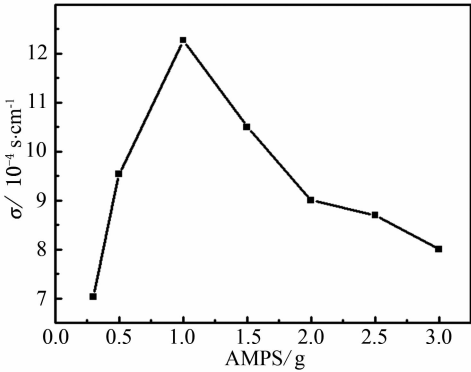


图 2 不同 AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物电导率  
Fig. 2 The conductivity of PVA-GA gel polymer containing different contents of AMPS

式中:L 为两导电玻璃电极间距离,R<sub>b</sub> 为电解质电阻,S 表示电极面积.

从图看出,AMPS 量增多,该聚合物电导率升高,尔后逐减.当 AMPS 含量为 1.0 g 时,电导率最高,达 1.23 mS/cm.此时,AMPS 酰胺基上的氢原子被烷基磺酸分子取代,整个分子显酸性.反应过程中不仅催化 PVA-GA 交联,同时也提高了凝胶聚合物电导率.超过这一含量,AMPS 因发生自交联<sup>[14]</sup>而使 PVA-GA 交联受到影响,电导率下降.

2.3 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器性能

1) 交流阻抗测定

图 3 示出不同 AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器的交流阻抗谱.从图可知,当

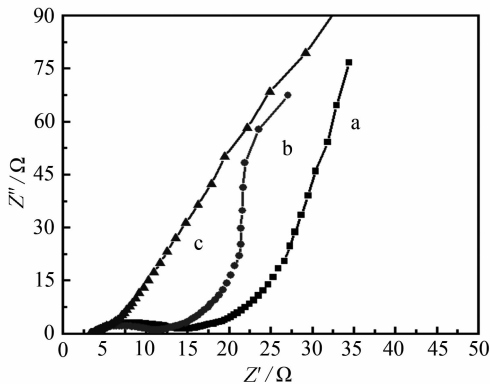


图3 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器交流阻抗图谱  
Fig.3 AC impedance spectra of the PVA-GA gel polymer electrolyte supercapacitors  
AMPS content/g( a ~ c ) : 0.5;1.0;1.5

AMPS 含量为 1.0 时,谱线高频区为一半圆,与实轴相交截距小,说明该体系阻抗值不大;中频区 (Warburg 阻抗区)谱线与实轴成接近 45°夹角的直线;低频区谱线与实轴几乎平行,显示出该电容器的电容特性.

### 2) 循环伏安曲线

图 4 给出不同 AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物电容器的循环伏安曲线(扫描速率 5 mV/s).图中各曲线均接近矩形,未出现氧化还原峰,可见该电容器循环性能良好.当 AMPS 含量超过 1.0 g 时,因自身发生交联,影响了离子的自由移动,电解质电导率降低,对应的 CV 伏安电流减少(见 c).

图 5 是 1.0 g AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器于不同扫描速率下的循环伏安曲线.如图,各伏安曲线均接近矩形,扫描速率增大,电容器正、负电流也随之增大,显然此类电容器可较快速地充放电.

### 3) 恒流充放电曲线

图 6 给出 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器先经小电流(5 mA)恒流化成(3 次)后,再以 2.5 mA/cm<sup>2</sup> 电流充放电的充放电曲线.如图,图中曲线呈对称三角形变化,表明该电容器电容特性良好,充放电效率较高.

### 4) 充放电效率

图 7 给出含 1.0 g AMPS 的 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器充放电效率随循环周次的变化.很明显,该电容器充放电效率下降缓慢,50 次循环后,仍达 84%.这可能是,聚合过程中 AMPS 引发

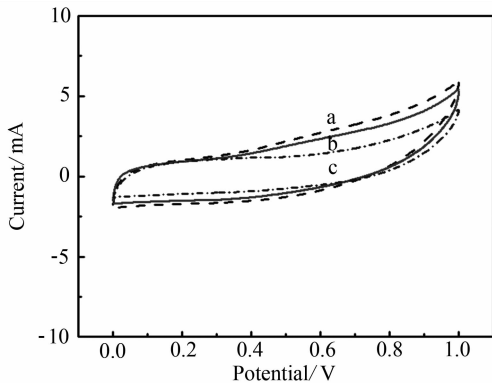


图4 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器循环伏安曲线 (扫速:5 mV/s)  
Fig.4 Cyclic voltammograms curves of the PVA-GA gel polymer electrolyte supercapacitors  
AMPS content/g( a ~ c ) : 0.5;1.0;1.5, scant rate:5 mV/s

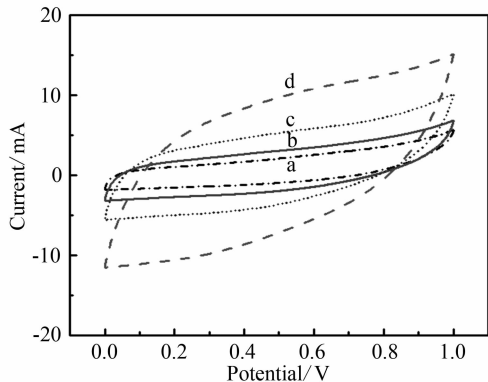


图5 1.0 g AMPS 含量的 PVA-GA 凝胶聚合物电解质电容器于不同扫描速率下的循环伏安曲线  
Fig.5 Cyclic voltammograms curves of the PVA-GA gel polymer electrolyte supercapacitor( AMPS content 1.0 g) at different scan rates  
scan rates/mV · s<sup>-1</sup>( a ~ d ) : 5;10;20;50

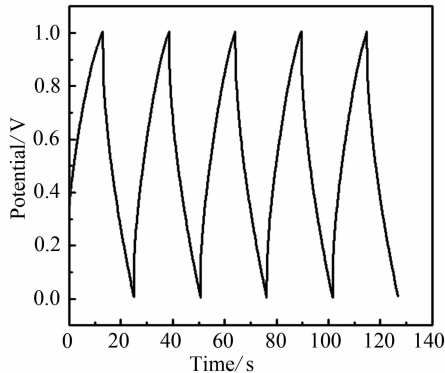


图6 含 1.0g AMPS 的 PVA-GA 凝胶聚合物电解质超级电容器恒流充放电曲线  
Fig.6 Constant current charge/discharge curves of the PVA-GA gel polymer electrolyte( AMPS content 1.0 g) supercapacitor

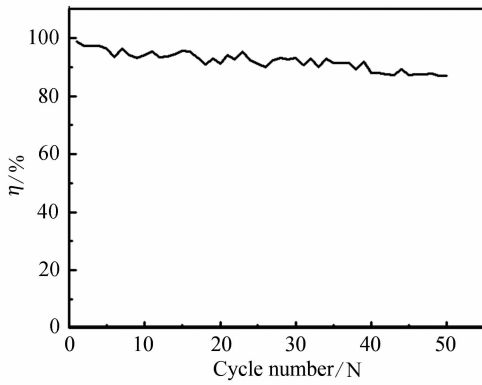


图7 含1.0 g AMPS的PVA-GA凝胶聚合物电解质电容器充放电效率寿命随循环周次的变化

Fig. 7 Variation of the efficiency with charge/discharge cycles for the PVA-GA gel polymer electrolyte (AMPS content 1.0 g) supercapacitor

PVA-GA交联后能直接与活性炭电极充分接触,为电解液离子充分浸润提供充足的空间,从而形成较理想的双电层。

### 3 结 论

以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)作引发剂引发交联聚乙烯醇(1.0 g)-戊二醛(0.05 mL, 5%)(PVA-GA)制备的凝胶聚合物电解质,当AMPS加入量为1.0 g时,电导率达1.23 mS/cm,而以此凝胶聚合物电解质组装的电容器比电容为139 F/g。

### 参考文献(References):

- [1] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. Hydrrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2699-2703.
- [2] Tang Zhi-yuan(唐致远), Xu Guo-xiang(徐国祥). Application of electronically conducting polymer in electrochemical capacitors[J]. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2002, 21(9): 652-655.
- [3] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15/16): 2483-2498.
- [4] Li Jin-ling(李建玲), Liang Ji(梁吉), Xu Jing-ming(徐景明), et al. Progress on the studies on organic electrolytes for electric double-layer capacitor[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2001, 25

- (3): 229-234.
- [5] Wang Qing-wei(王庆伟), Xie De-min(谢德民). Progress in gel electrolyte[J]. Progress in Chemistry(化学进展), 2002, 14(3): 167-173.
- [6] Meng Xiang-li(孟祥利), Yin Jin-ling(殷金玲), Zhang Bao-hong(张宝宏). Investigations on supercapacitors using PAN-based gel polymer electrolytes[J]. Applied Science and Technology(应用科学技术), 2006, 33(11): 61-65.
- [7] Wada H, Yoshikawa K, Nohara S, et al. Electrochemical characteristics of new electric double layer capacitor with acidic polymer hydrogel electrolyte[J]. J Power Sources, 2006, 159(2): 1464-1467.
- [8] Choudhury N A, Shukla A K, Sampath S, et al. Cross-linked polymer hydrogel electrolytes for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(3): A614-A620.
- [9] Choudhury N A, Shukla A K, Sampath S. Hydrogel membrane electrolyte for electrochemical capacitors[J]. J Chem Sci, 2009, 121(5): 727-734.
- [10] Kumar M S, Bhat D K. Polyvinyl alcohol-polystyrene sulphonic acid blend electrolyte for supercapacitor application[J]. Physica B-Condensed Matter, 2009, 404(8/11): 1143-1147.
- [11] Yu Na(余娜). Study on P(AA/AMPS) and PVA-P(AA/AMPS) intelligent hydrogel[D]. Quanzhou: Huaqiao University(华侨大学), 2007.
- [12] Wang Yan-li(王艳丽), Yang Hu(杨虎), Xu Zhen-liang(许振良). Effects of chemical cross-linking and heat treatment on polyvinyl alcohol membrane performance[J]. Chemical Engineering(化学工程), 2006, 34(8): 36-39.
- [13] Wang Zhan-xu(王展旭), Sun Wei(孙伟), Zhang Ke(张科). Synthesis and properties of AMPS copolymers as filtrate reducer for fixing well[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology(青岛科技大学学报 自然科学版), 2004, 25(4): 308-310.
- [14] Hong Zhang-chuan(洪璋传). The effect of AMPS's structure, performance in enhancing the quality of acrylic[J]. Petrochemical Technology in Jinshan(金山石化), 2003, 22(4): 6-8.

## Investigation of Supercapacitors Based on Polyvinyl Alcohol Hydrogel-Polymer Electrolyte

XU Kai-qing, FAN Le-qing, WU Ji-huai<sup>\*</sup>, LENG Qing, ZHONG Xin, LIN Jian-ming,  
HUANG Miao-liang, LAN Zhang

(*College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, Fujian, China*)

**Abstract:** The supercapacitor based on the hydrogel polymer electrolyte prepared by the cross-linking polyvinyl alcohol-glutaraldehyde (PVA-GA) using 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) as an initiator were assembled. The electrochemical properties of the gel polymer electrolytes and supercapacitors were studied by FTIR, AC impedance, cyclic voltammetry and constant current charge-discharge measurements. The results showed that the ionic conductivity of the polymer electrolyte reached 1.23 mS/cm at room temperature. The specific capacitances were 139 F/g with AMPS of 1.0 g to 0.05 mL of 5% (by mass) GA cross-linking with 1.0 g PVA. And the specific capacitances retained above 80% after 50 cycles of charge-discharge.

**Key words:** 2-Acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS); polyvinyl alcohol; hydrogel-polymer electrolyte; supercapacitors