

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.002

PMMA 凝胶电解质制备工艺及性能

姚碧岑, 金会义, 卜路霞, 陆静婷, 洪灿灿, 陈哲

(天津农学院 基础科学学院, 天津 300384)

摘要: 本文以高氯酸锂和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为原料制备凝胶电解质, 采用单因素实验优化制备工艺, 然后用刮膜法制备了凝胶电解质薄膜, 并采用循环伏安法和交流阻抗法对其导电性进行了研究。结果表明, 原料PMMA和高氯酸锂的最优用量分别为0.17 g/mL和0.16 g/mL, 溶剂碳酸丙烯酯和二氯甲烷的最优体积比为1:1, 二氯甲烷挥发时间27 h, 可得到最高电导率为2.32 mS/cm的凝胶电解质, 且其电导率与温度基本呈线性关系。制备的凝胶电解质膜电阻为0.1599 Ω/cm^2 , 电阻较小, 导电性能良好。

关键词: 高氯酸锂; 碳酸丙烯酯; PMMA; 凝胶电解质

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

Preparation Technology and Properties of PMMA Gel-Electrolyte

YAO Bicen, JIN Huiyi, BU Luxia, LU Jingting, HONG Cancan, CHEN Zhe

(School of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: In this paper, gel-electrolyte was prepared using lithium perchlorate and polymethyl methacrylate (PMMA), and the preparation technology was optimized by single-factor test. Then the film of gel-electrolyte was fabricated by blade coating technology, and the conductivity of which was investigated by means of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the optimum contents of PMMA and lithium perchlorate were 0.17 g/mL and 0.16 g/mL, respectively. The optimum ratio of the volume about propylene carbonate and dichloromethane was 1:1, and dichloromethane volatilization time was 27 h. The conductivity of the gel-electrolyte was linearly related to temperature, and the highest conductivity was 2.32 mS/cm. The prepared gel-electrolyte film had lower membrane resistance, which was 0.1599 Ω/cm^2 , showing a good conductivity.

Keywords: lithium perchlorate; propylene carbonate; PMMA; gel-electrolyte

在原电池、二次电池、染料敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、智能窗等电化学器件中, 两电极间的离子导电电解质是器件内部的传质单元, 是器件的必备组成。电导率高、物理性能良好是器件实用化对电解质提出的基本要求。液体电解质电导

率高, 但是其流体性限制了其应用, 固体电解质虽然物理性能良好, 但离子迁移受到限制, 而凝胶电解质既有接近于液体电解质的高电导率又有较好的物理性能, 是一类应用广泛的类固态电解质。多种聚合物制备的凝胶电解质可应用于染料敏化太

收稿日期: 2019-01-18

修回日期: 2019-03-03

基金项目: 天津农学院科学研究发展基金计划项目(2016NZD06); 天津市大学生创新训练项目(201710061030)

阳能电池,但光电转化效率仍明显低于液体电解质的太阳能电池,需继续探索凝胶电解质用的高分子材料^[1]。苏扬等^[2]采用聚丙烯酸与氢氧化钾制备凝胶电解质,并研究了其在金属-空气电池中的应用,该电解质要达到实用化还需进一步研究。卞仕龙等^[3]制备了戊二醛交联明胶-NaCl凝胶电解质,并与聚吡咯不锈钢电极组装成可生物降解的明胶基凝胶电解质超级电容器。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可与其他高聚物、无机纳米粒子、聚烯烃膜乃至非织造膜等结合制备复合凝胶电解质凝胶应用在锂离子电池中^[4]。凝胶电解质的应用研究正在不断展开。

凝胶电解质由导电离子、溶剂和聚合物三种必要成分组成,国内外研究人员在这三个方面进行了大量研究。目前,导电离子多采用无机盐电解质,Chan X H等^[5]以NaI为电解质,并添加ZnO制备聚环氧乙烷凝胶电解质,当添加量为5wt%时凝胶电解质最高电导率为7.05 mS/cm。杂多酸是一种固体超强酸,其阴离子体积大,对阳离子束缚弱,有利于阳离子迁移,Ai L M等^[6]以杂多酸 $H_4SiW_9V_3O_{40}$ 为电解质,制备了1-丙基-3-磺酸基吡啶的凝胶电解质,测得其在110℃时最高电导率为2570 mS/cm。为了使电解质更好溶解于有机溶剂,研究人员对有机金属化合物作为电解质也进行了深入研究。如Ab Aziz A等^[7]制备的以双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺镁为电解质,以三甘醇二甲醚为溶剂的聚碳酸亚乙酯凝胶电解质,其最高电导率为 5.2×10^{-3} mS/cm。锂离子是半径最小的金属离子,迁移率高,因此锂盐仍然是使用最广泛的电解质。黄兆阁等^[8]以双草酸硼酸锂为导电离子,通过添加纳米氧化铝制备硅甲氧基封端的以聚环氧丙烷为基体的复合凝胶聚合物电解质,室温时电导率最高为1.1 mS/cm。Faridi M等^[9]以高氯酸锂为电解质,二甲基乙酰胺为增塑剂制备了PMMA的凝胶电解质,电导率最高为2.3 mS/cm。

聚合物是凝胶电解质的支撑材料,既为离子传导提供通道也保证了材料的物理性能。胡拥军等^[10]用不饱和羧酸酯与聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物共混,经热聚合制备锂离子电池用凝胶聚合物,加入电解质六氟磷酸锂制备了凝胶电解质,室温离子电导率为1.03 mS/cm。吕婉婉等^[11]制备出聚乙

烯醇硼酸钾和羧基改性聚乙烯醇硼酸钾的水凝胶电解质,后者电导率达到了1.23 mS/cm。薛景元等^[12]优化了以聚偏氟乙烯-六氟丙烯为基体制备用于锂离子电池的凝胶电解质工艺,电导率达到8.45 mS/cm。李幸晓等^[13]合成了一种咪唑六氟磷酸盐聚离子液体凝胶电解质,电导率在1.5~7.18 mS/cm之间。

凝胶电解质中的溶剂有两个作用,一是为导电的正负离子分离提供溶剂,正负离子只有当分别被溶剂包围、结合时静电引力才能减弱;二是使聚合物发生溶胀,高分子碳链分离产生间隙,提供离子迁移的通道,因此又称增塑剂。常用的溶剂有碳酸酯类、酰胺类等。孙冬兰等^[14]以聚丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯为高分子骨架,高氯酸锂为电解质,碳酸甘油酯为溶剂,制备了凝胶电解质,测得其电导率为0.94 mS/cm。Arora N等^[15]以四氟硼酸锂为电解质,碳酸丙烯酯和DMF为溶剂,制备PMMA凝胶电解质,电导率最高9.4 mS/cm。为了扩大凝胶电解质的应用领域,王翠等^[16]用N-乙基吡咯烷酮和对苯乙烯磺酸钠的共聚物制备水性凝胶电解质,水作为溶剂,电导率最大为3.58 mS/cm。

考虑实用化的要求,本文采用高氯酸锂为电解质,聚合物为PMMA,碳酸丙烯酯为溶剂优化凝胶电解质的制备工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:甲苯(分析纯)、丙酮(分析纯)、乙醇(分析纯)、PMMA(通用级CM-207)购自天津市江天化工技术有限公司;高氯酸锂(无水级,98%)、碳酸丙烯酯(无水级,99.7%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要仪器:DDS-11A型电导率仪、CHI-660E型电化学工作站。

1.2 凝胶电解质的制备

称取一定质量高氯酸锂加入5 mL碳酸丙烯酯,超声处理30 min,得到均匀溶液,即电解质溶液。再称取一定质量PMMA,加入7 mL二氯甲烷,超声处理2 h,形成均匀聚合物溶液。再将电解质溶液与聚合物溶液放入烧杯混合,超声处理30 min,然后用滤纸将烧杯口覆盖并针刺小孔若干,室

温放置待二氯甲烷挥发即得凝胶电解质。

1.3 凝胶电解质膜的制备

ITO玻璃依次用甲苯、丙酮、乙醇清洗,烘干。在透明PET薄膜上剪出 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的正方形孔放在ITO玻璃导电面,注入制备的凝胶电解质然后用刮膜法刮膜,放置3 min,上方再覆盖ITO玻璃,在四周用力挤压使导电面与凝胶充分接触并封装固定,即制得凝胶电解质膜。

1.4 电导率测试

电导率高低是衡量电解质的重要参数,制备的电解质为凝胶态,可以用电导率仪直接测试。测试采用的电极均为铂光亮电极。

1.5 循环伏安测试

循环伏安曲线用电化学工作站测试,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。将电化学工作站接工作电极端子与凝胶电解质膜器件的一面ITO玻璃导电面相连,而另一面ITO玻璃的导电面作为辅助电极和参比电极与电化学工作站连接。以 100 mV/s 的扫描速度,在 $-2 \sim 2\text{ V}$ 的电势区间内进行扫描,获得循环伏安曲线。

1.6 交流阻抗测试

交流阻抗法是获得凝胶电解质膜电阻、电容的有效方法,其测试采用电化学工作站。与循环伏安测试接线相同,首先测量凝胶电解质膜器件两导电玻璃间的开路电位,将其测量值作为初始电位,高频率为 100 kHz ,低频率为 0.1 Hz ,正弦信号幅度 5 mV 进行测量,得到奈奎斯特图,然后用ZSimpWin软件拟合等效电路。

2 结果与分析

2.1 凝胶电解质制备工艺优化

2.1.1 高氯酸锂用量

高氯酸锂的作用是在溶液中电离提供导电的正负离子,正负离子浓度越大则溶液的电导率越大,因此提高高氯酸锂的用量可以提高凝胶电解质的电导率。改变高氯酸锂用量制备凝胶电解质,测定其电导率,结果如图1所示,其中横坐标为高氯酸锂在碳酸丙烯酯溶液中的浓度。从图1可以看出,高氯酸锂用量从 0.12 g/mL 增加至 0.16 g/mL 时,凝胶电解质电导率迅速升高,但高氯酸锂用量继续增加,电导率反而降低,同时发现凝胶电解质透明

度变差,颜色变为白色。这是因为高氯酸锂溶解在碳酸丙烯酯中,与溶解在二氯甲烷中的PMMA混合时,其溶解度降低析出高氯酸锂固体,从而在聚合物中形成孔隙,成为导电离子运动的障碍,导致凝胶电解质电导率出现下降。因此,高氯酸锂的最优用量为 0.16 g/mL ,此时凝胶电解质电导率为 1.90 mS/cm 。

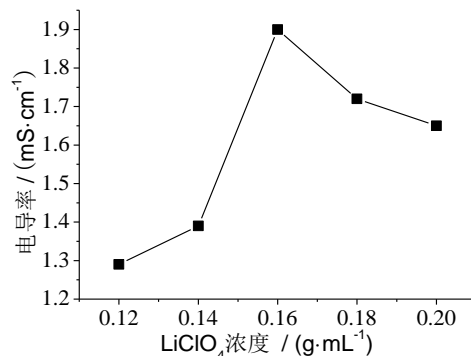


图1 电解质电导率与高氯酸锂用量的关系

2.1.2 溶剂挥发时间

溶剂二氯甲烷的作用是溶解聚合物PMMA,使相互缠绕的聚合物链分离,产生孔隙,待孔隙形成后其已非必要存在,并且在使用中若挥发二氯甲烷会造成环境污染,因此需要将其除去。如果采用减压法除去二氯甲烷会在凝胶中产生空泡,因此只能使其常压挥发,凝胶电解质电导率与二氯甲烷挥发时间的关系如图2所示。从图2可以看出,随着挥发时间的延长,电解质电导率逐渐升高,说明二氯甲烷的存在抑制了高氯酸锂的电离,不利于电解质导电,当挥发27 h后凝胶电解质电导率基本不变,挥发28 h的电导率仅仅比27 h提高了 0.01 mS/cm 。

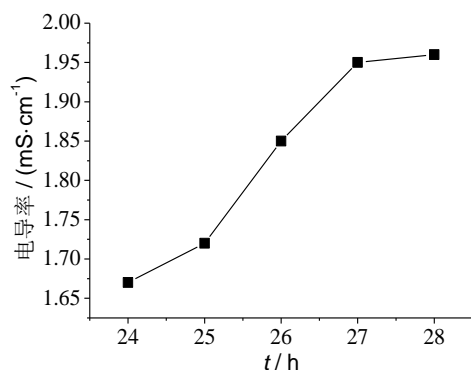


图2 凝胶电解质电导率与溶剂挥发时间的关系

因此,凝胶电解质制备工艺中溶剂挥发时间确定为 27 h,此时电解质电导率为 1.95 mS/cm。

2.1.3 碳酸丙烯酯用量

碳酸丙烯酯在凝胶电解质中的作用有两个方面,一方面是使高氯酸锂发生电离,提供能够在电场下自由运动的正负离子,另一方面是填充 PMMA 分子链间的孔隙,提供离子运动的通道。当高氯酸锂和 PMMA 用量一定的情况下,碳酸丙烯酯的用量在这两方面对电导率的影响是相反的。增加碳酸丙烯酯的用量使导电离子的浓度降低,离子溶剂化程度提高,导电性能下降,但是可以扩大聚合物链之间的距离,扩大离子运动的通道,这对导电性有利,减少碳酸丙烯酯的用量作用与之相反。另外,碳酸丙烯酯的用量太大会影响凝胶电解质的机械性能。为了研究碳酸丙烯酯的最优用量,PMMA、高氯酸锂、二氯甲烷用量固定不变,改变碳酸丙烯酯的加入量制备凝胶电解质,测定电导率,结果见图 3,其中横坐标为碳酸丙烯酯与二氯甲烷的体积比。可以看出,在碳酸丙烯酯的加入量体积比低于 1 时,随着碳酸丙烯酯的用量增加电导率不断增加,此时碳酸丙烯酯的作用在提供离子运动的通道方面影响高于提供能够自由运动的正负离子。碳酸丙烯酯的加入量体积比达到 1 时电导率最高,之后再增加碳酸丙烯酯的用量,电导率迅速降低,这是因为离子运动通道已经充分建立,但是离子溶剂化程度提高降低了其导电能力。因此,最优的碳酸丙烯酯用量是其与二氯甲烷的体积比为 1:1,此时电解质电导率为 2.17 mS/cm。

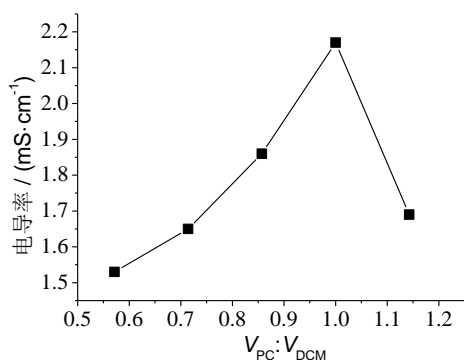


图3 凝胶电解质电导率与碳酸丙烯酯用量的关系

2.1.4 PMMA 用量

为了研究聚合物 PMMA 对电解质导电性能的

影响,取不同量的 PMMA 溶解在 7 mL 二氯甲烷中,与 0.8 g 高氯酸锂溶于 5 mL 碳酸丙烯酯的溶液混合制备凝胶电解质,测定其电导率,结果如图 4 所示,其中横坐标为 PMMA 在二氯甲烷中的浓度。由图 4 可以看出,随着 PMMA 用量提高,电解质电导率逐渐降低,电导率变化趋势基本呈线性关系,因此 PMMA 的加入不利于电解质电导率性能。聚合物的用量与电导率呈反比例关系,是由于凝胶电解质的导电是由凝胶的电渗性质产生。聚合物形成凝胶的孔隙中充满含有离子的溶液,在电场中离子只能在溶液中向电极移动,聚合物会阻挡导电离子的移动方向,不利于离子的移动,聚合物含量增加使离子的运动距离变远,因此电导率降低。聚合物的比例在凝胶电解质中越少电导率越高,但是聚合物用量减少会使电解质流动性增加,当 PMMA 的添加量低于 0.17 g/mL 时,电解质不能稳定为凝胶态。因此,PMMA 最优用量为 0.17 g/mL,其电导率为 2.32 mS/cm。

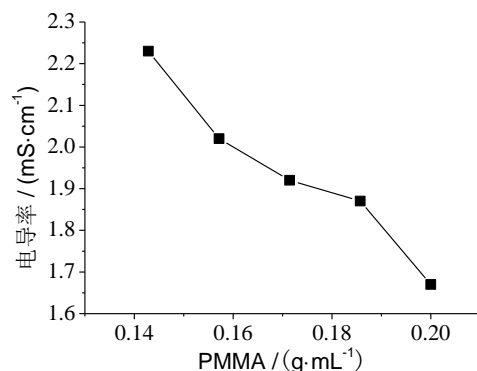


图4 凝胶电解质电导率与 PMMA 用量的关系

2.2 凝胶电解质的性能

2.2.1 温度对电导率的影响

电池、显示器件、电致变色器件等凝胶电解质的潜在应用器件在使用过程中,随着使用时间延长多数会产生温度升高问题,这是因为在电子器件中存在电阻造成的。因此,凝胶电解质的温度属性对其应用范围至关重要。为了检验制备的凝胶电解质的温度性能,测试了电解质在不同温度下的电导率,结果如图 5 所示。可以看出,随着温度升高,凝胶电解质电导率逐渐增大,基本呈线性关系。在 298.15 K 时,凝胶电解质的电导率为 2.45 mS/cm,温度为 318.15 K 时电导率为 3.94 mS/cm,增加约 61%,

说明温度对凝胶电解质的导电性能影响较大,而且该温度下电解质仍为凝胶态。温度上升电导率增大是因为温度越高导电离子在微液态环境中离子迁移率越高,温度越低离子迁移率越低。另外,温度还会影响到凝胶的黏度,温度越高黏度越低,高温将会造成电解质的强度下降,在测试温度范围内电解质保持了较好的凝胶态。为了矢量化电导率与温度的关系,将测得的数据进行了拟合,拟合直线如图5所示,拟合方程为式(1)。

$$\sigma = 0.0728T - 19.24 \quad (1)$$

式中: σ 为电导率,单位 mS/cm ; T 为温度,单位 K 。拟合方程式决定系数 R^2 为 0.99,说明数据相关性强,拟合效果好。

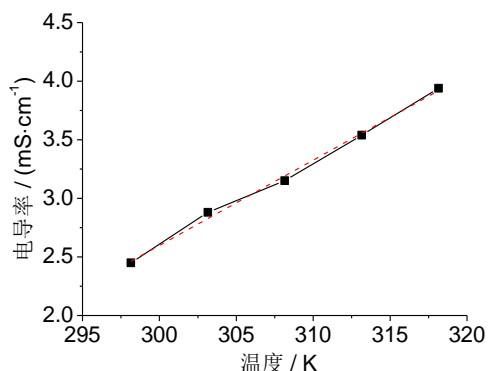


图5 凝胶电解质电导率与温度关系

2.2.2 凝胶电解质的电化学性能

为了检测凝胶电解质在实际应用中的导电性能,采用循环伏安法和交流阻抗法研究了凝胶电解质膜的电化学性能。循环伏安测试结果如图6所示。可以看出,在 $-2 \sim 2 \text{ V}$ 区间内电解质膜没有氧化还原峰,因此可推断电解质膜未发生电化学反应,电解质的导电仅仅由带电粒子迁移产生。测得电势为 2 V 时,工作电极与正负极间电流为 $34.48 \mu\text{A}$,电势为 -2 V 时,正负极间电流为 $-35.14 \mu\text{A}$,两者基本接近。该电流是工作电极与参比电极间的电流,虽然只是正负极间的部分电流,但是其大小也反应了电解质导电性的大小。为了进一步反映其导电性能高低,测试了不添加高氯酸锂制备的凝胶膜的循环伏安曲线,结果如图6所示。可以看出,在该凝胶膜上施加 2 V 电势时,测得电流仅为 $5.999 \mu\text{A}$,远低于凝胶电解质的电流,证明凝胶电解质导电性能良好。

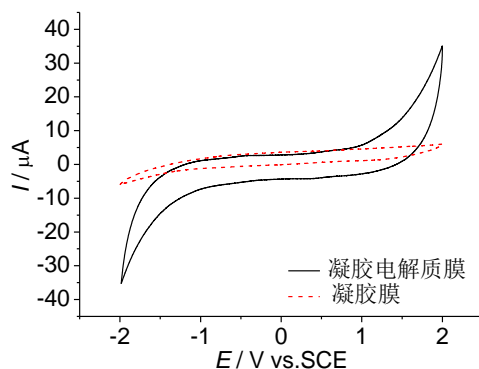


图6 凝胶电解质膜的循环伏安曲线

为了得到该凝胶电解质膜的等效电阻,测试了该膜的交流阻抗曲线,并进行数据拟合,拟合电路为一电阻和电容并联的等效电路图,结果如图7所示。等效电路的电阻为 0.1599Ω ,该电阻为凝胶电解质膜产生的电阻,又因膜面积为 1 cm^2 ,因此凝胶电解质的膜电阻为 $0.1599 \Omega/\text{cm}^2$,电阻较小,说明制备的凝胶电解质膜是一种良好的导电薄膜。

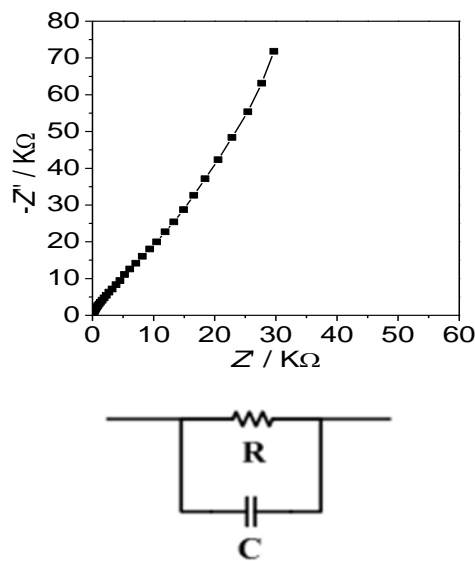


图7 凝胶电解质的交流阻抗谱图及拟合等效电路

3 结论

(1)制备凝胶电解质的最优工艺条件为:PM-MA用量 0.17 g/mL 、高氯酸锂用量 0.16 g/mL 、碳酸丙烯酯与二氯甲烷体积比为 $1:1$ 、溶剂挥发时间 27 h ,电解质电导率最高为 2.32 mS/cm 。

(2)制备的凝胶电解质电导率与温度呈线性

关系。

(3)制备的凝胶电解质膜电阻为 $0.1599\ \Omega/\text{cm}^2$,导电性能良好。

参考文献

- [1] 闫欣,苏鹏辰,杜永琳,等. 聚合物凝胶电解质在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 承德石油高等专科学校学报,2017,19(3):28-31.
- [2] 苏扬,田计兰,沈恩辉,等. 薄膜铝空气电池聚丙烯酸凝胶电解质的制备[J]. 广州化工,2017,45(11):58-61.
- [3] 卞仕龙,李凌峰,詹俊,等. 可生物降解的明胶基凝胶电解质超级电容器[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2017,45(6):491-495.
- [4] 焦晓宁,周锦涛,陈洪立. PMMA系聚合物在锂离子电池凝胶电解质领域中的研究进展[J]. 天津工业大学学报,2016,35(5):46-52.
- [5] Chan X H, Khanmirzaei M H, Omar F S, et al. Enhanced efficiency in dye-sensitized solar cell based on zinc oxide-modified poly(ethylene oxide) gel electrolyte[J]. Ionics,2018,24(4):1221-1226.
- [6] Ai L M, Wang Z Q, He F W, et al. Synthesis and conductive performance of polyoxometalate acid salt gel electrolytes[J]. Rsc Advances,2018,8(59):34116-34120.
- [7] Ab Aziz A, Yoshimoto N, Yamabuki K, et al. Ion-conductive, Thermal and Electrochemical Properties of Poly(ethylene carbonate)-Mg Electrolytes with Glyme Solution[J]. Chemistry Letters,2018,47(10):1258-1261.
- [8] 黄兆阁,张宁. 纳米 Al_2O_3 复合聚醚凝胶电解质性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(4):59-65.
- [9] Faridi, M, Naji L, Kazemifard S, et al. Electrochemical investigation of gel polymer electrolytes based on poly(methyl methacrylate) and dimethylacetamide for application in Li-ion batteries[J]. Chemical Papers,2018,72(9):2289-2300.
- [10] 胡拥军,陈白珍. 锂离子电池用P(PETMA)/P(VDF-HFP)基凝胶聚合物电解质[J]. 电源技术,2017,41(7):971-974.
- [11] 吕婉婉,陈胜,姜猛进. 羧基改性聚乙烯醇硼酸钾水凝胶电解质制备及应用研究[J]. 电子元件与材料,2017,36(11):22-26.
- [12] 薛景元,侯博,莫岩,等. PVDF-HFP基凝胶电解质用于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元正极锂离子电池[J]. 材料导报,2017,31(12):6-10.
- [13] 李幸晓,韩冬,林廷睿,等. 咪唑六氟磷酸盐聚离子液体凝胶电解质的辐射合成及性能研究[J]. 高分子学报,2018,(3):349-355.
- [14] 孙冬兰,李汝娟,程绍玲,等. 溶剂为碳酸甘油酯的电解液及凝胶电解质的电化学行为[J]. 吉林大学学报(理学版),2015,53(5):1049-1053.
- [15] Arora N, Singh S, Kumar R, et al. Ionic conductivity, SEM, TGA and rheological studies of Nano-dispersed silica based polymer gel electrolytes containing LiBF_4 [J]. Solid State Ionics,2018,317:175-182.
- [16] 王翠,俞向虎,汪瑾. N-乙烯基吡咯烷酮-苯乙烯磺酸钠共聚物凝胶电解质的合成及性能研究[J]. 化工新型材料,2017,45(10):187-189.