

3D 打印超拉伸凝胶电解质的制备及在柔性铝空气电池中的应用

龙盖琼¹, 吴晓斌¹, 于影^{2*}, 陈洪立^{1*}, 左春桢²

(1. 浙江理工大学 机械与自动控制学院, 浙江 杭州 310018; 2. 嘉兴学院 信息科学与工程学院, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 以细菌纤维素 (BC)、聚乙烯醇 (PVA) 为原料, 通过 3D 打印与冻融循环法制备了超拉伸凝胶电解质。采用 SEM、接触角测量仪、XRD、电化学工作站和微机控制电子万能试验机对凝胶电解质物理性能、电化学性能及拉伸性能进行了表征, 对其孔隙率和吸液率进行了测试。结果表明, 当 $m(\text{BC}) : m(\text{PVA}) = 0.0048 : 1$ 时, 基于 3D 打印制备的凝胶电解质具有稳定的三维网络结构、优异的拉伸性能和电化学性能, 拉伸强度可达 0.90 MPa、断裂伸长率可达 961%、离子电导率为 $11.00 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。将该凝胶电解质应用于柔性铝空气电池, 功率密度可达 21.0 mW/cm^2 , 电流密度为 20 mA/cm^2 时, 铝阳极比容量为 $1124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 电池可稳定放电 90 min。

关键词: 3D 打印; 超拉伸性能; 柔性铝空气电池; 凝胶电解质; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ427.26; TM911.41 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2321-07

Preparation of 3D-printed superstretching gel electrolyte and its application in flexible aluminum-air battery

LONG Gaiqiong¹, WU Xiaobin¹, YU Ying^{2*}, CHEN Hongli^{1*}, ZUO Chuncheng²

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 2. College of Information Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314000, Zhejiang, China)

Abstract: Superstretching gel electrolyte was prepared by 3D printing and freeze-thaw cycle method using bacterial cellulose (BC) and polyvinyl alcohol (PVA) as raw materials. The physical, electrochemical and tensile properties of the gel electrolyte obtained were then characterized by SEM, contact angle measuring instrument, XRD, electrochemical workstation and microcomputer controlled electronic universal testing machine, followed by porosity and absorbency measurements. The results showed that the gel electrolyte with an mass ratio of BC to PVA of 0.0048 : 1 prepared by 3D printing exhibited a stable three-dimensional network structure, excellent tensile properties and electrochemical performance with tensile strength 0.90 MPa, the elongation at break up to 961%, and the ionic conductivity $11.00 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. Application analysis of gel electrolyte in flexible aluminum-air battery indicated that the battery reached 21.0 mW/cm^2 in power density, $1124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in specific capacity of aluminum anode and maintained stable discharge for 90 min at current density of 20 mA/cm^2 .

Key words: 3D printing; superstretching properties; flexible aluminum-air batteries; gel electrolytes; organic electrochemistry and industry

收稿日期: 2022-04-01; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220304

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LQ20E040007, LGG21E050021); 嘉兴市应用性基础研究专项 (2020AY10015, 2019AY11019, 2020AD10015)

作者简介: 龙盖琼 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 202030605219@mails.zstu.cn。联系人: 于影 (1988—), 女, 副教授, E-mail: yingyu@zjxu.edu.cn; 陈洪立 (1980—), 男, 副教授, E-mail: chenhdr@zstu.edu.cn。

随着柔性电子设备的快速发展,迫切需要与其匹配的柔性能源产品。铝的能量密度为 $8.2 \text{ W}\cdot\text{h/g}$, 高于锂、镁、锌等阳极材料, 且其理论比容量高达 $2978 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 仅次于锂 ($4209.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)^[1], 这些都说明铝是优异的空气电池阳极材料。柔性铝空气电池具有质量轻、能量密度高、价格低廉、制造工艺简单和便于回收利用等优点, 在便携式电源领域发展前景广阔^[2-5]。

固态凝胶电解质作为柔性铝空气电池的重要组成部分, 在电池正负极间起着传输离子的作用^[6-8]。由于聚乙烯醇 (PVA) 分子链含有丰富的羟基, 具有较好的亲水性, 所以现有固态电解质多为 PVA 基凝胶电解质^[9-11]。但 PVA 基凝胶电解质交联程度较低、分子链之间作用力较小, 凝胶过程中形成的交联网络结构孔隙率较大^[12], 存在微观缺陷。由于 PVA 基凝胶电解质力学性能较差, 在拉伸过程中极易破裂, 难以满足柔性铝空气电池的“柔性”使用需求。因此, 为了进一步提升铝空气电池商业化进程, 亟需提升 PVA 基电解质的拉伸特性。将细菌纤维素 (BC) 添加到 PVA 交联网络中可以改善 PVA 基凝胶电解质的大孔隙网格结构^[13], 从而提升凝胶电解质的吸液率与抗拉伸性能。ZHANG 等^[14]基于简易浸泡法制备了 BC 凝胶电解质, 其拉伸强度为 2.1 MPa , 离子电导率为 $5.4\times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 工艺简单且适用于大规模生产, 但由于 BC 团聚严重, 其断裂伸长率仅为 57%。ZHAO 等^[15]采用原位法制备了 BC 凝胶电解质, 其拉伸强度为 0.95 MPa , 离子电导率为 $8.08\times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 断裂伸长率为 443%。原位法比简易浸泡法缓解了 BC 在凝胶电解质中的团聚现象, 提升了 BC 凝胶电解质的抗拉伸性能和电化学性能。但通过上述两种方法制备的 BC 凝胶电解质孔隙率与吸液率较低。AREIR 等^[16]利用熔融沉积成型 (FDM) 打印技术成功制备了 PVA 基凝胶电解质, 其厚度可以控制在 0.4 mm 左右, 但由于此凝胶电解质的拉伸性能较差, 导致其无法得到广泛应用。因此, 制备孔隙率均匀、高离子电导率与强抗拉伸性能的 BC 凝胶电解质至关重要。

基于此, 本文创新性地提出采用 3D 打印方法来制备超拉伸凝胶电解质, 采用 FDM 打印技术通过加热打印喷嘴, 以延缓叠加打印时前驱体墨水的凝胶化过程, 控制 3D 打印参数来提升凝胶电解质的孔隙率, 调节 BC 含量来改善凝胶电解质的性能。通过微机控制电子万能试验机、电化学工作站和蓝电电池测试系统探究 BC 含量对凝胶电解质拉伸性能和离子电导率的影响, 以改善传统方法制备凝胶电解质的缺陷, 提升其综合性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BC 分散液 (质量分数 0.8%), 桂林奇宏科技有限公司; PVA (型号 1750), AR, 上海源叶生物科技有限公司; KOH (GR)、 MnO_2 (AR), 上海麦克林生化科技有限公司; 乙炔炭黑, AR, 天津晶林新材料科技有限公司; bcnf-16m 型泡沫镍 (质量分数 99.9%), 合肥科晶材料技术有限公司。

CCT-3320 型实验室专用超纯水机, 成都市沃特尔水处理设备有限公司; LGJ-10 型真空冷冻干燥机, 北京松原华兴科技发展有限公司; KQ3200DE 型数控超声波清洗器, 常州詹创环保科技有限公司; RST5200F 型电化学工作站, 巩义市科瑞仪器有限公司; Bruker D8 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; Regulus8230 型超高分辨率扫描电子显微镜, 日本株式会社日立制作所; DSA30S 接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; WDW 型微机控制电子万能试验机, 上海华龙测试仪器有限公司; CT2001A 型蓝电电池测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司; A30T 型 3D 打印设备, 深圳市捷泰技术有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 超拉伸凝胶电解质的制备

超拉伸凝胶电解质的制备流程图如图 1a 所示。

根据文献[15]制备电解质前驱体。将 0.4、0.6、0.7 和 0.8 mL BC 分散液分别与 1 g ($5.71\times 10^{-4} \text{ mol}$) PVA 混合后加入 8 mL 纯水 (由实验室专用超纯水机制得, 离子电导率为 $0.2 \mu\text{S/cm}$), BC 与 PVA 的质量比分别为 0.0032 : 1、0.0048 : 1、0.0056 : 1 和 0.0064 : 1, 在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴条件下搅拌至澄清透明 (200 r/min) 得到溶液 A; 然后缓慢滴加 2 mL 18 mol/L 的 KOH 溶液, 继续搅拌至澄清, 再超声振荡 5 min 去除气泡, 得到电解质前驱体。

3D 打印过程如图 1b 所示。

电解质前驱体通过多层叠加打印在基体上, 3D 打印温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 喷嘴直径为 0.25 mm , 喷嘴移动速率 8 mm/s , 前驱体墨水流量为 0.2 mL/min , 通过调节打印参数保证打印的线宽与厚度均匀一致。再将打印好的凝胶电解质放入预冷为 $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中, 冷冻干燥 12 h 后在室温下解冻 1 h, 重复 2 次上述操作后, 室温放置 3 h 得到超拉伸凝胶电解质。将 BC 与 PVA 质量比为 0.0032 : 1、0.0048 : 1、0.0056 : 1 和 0.0064 : 1 制得的凝胶电解质分别命名为 BCs-PVA1、BC-PVA2、BC-PVA3 和 BC-PVA4。

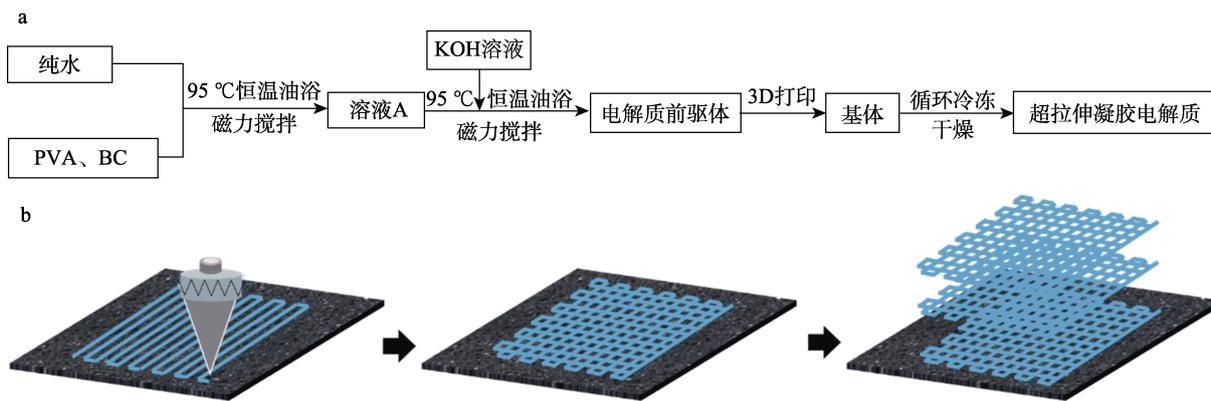


图 1 超拉伸凝胶电解质的制备流程图 (a) 和 3D 打印电解质前驱体示意图 (b)

Fig. 1 Fabrication flow chart of hyperstretching gel electrolyte (a) and schematic diagram of 3D printing electrolyte precursor (b)

1.2.2 凝胶电解质的原位法制备

为了探究 3D 打印法能否提升凝胶电解质的性能,以原位法制备的凝胶电解质(命名为 BC-PVA5)为对照组,对照组的凝胶电解质中 $m(\text{BC}) : m(\text{PVA})=0.0048 : 1$ 。

1.3 物理表征

1.3.1 结构形貌表征

SEM 测试:将凝胶电解质 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h 后通过 SEM 观察其微观结构。接触角测试:通过接触角测量仪测量凝胶电解质的水接触角。XRD 测试:通过 XRD 对凝胶电解质进行点扫描和面扫描,确定内部的晶体结构以及结晶度,每步时间 0.5 s,步长 0.02° ,测试范围为 $2\theta = 5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。测试温度均为常温。

1.3.2 孔隙率测试

将凝胶电解质在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h 后,浸泡在正丁醇中 4 h,通过式 (1) 计算孔隙率 (κ , %):

$$\kappa / \% = \frac{m_1 - m_0}{\rho V_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为凝胶电解质充分吸收正丁醇后的质量, g; m_0 为凝胶电解质干燥后的初始质量, g; ρ 为正丁醇的密度, g/cm^3 ; V_0 为凝胶电解质的体积, cm^3 。

1.3.3 吸液率测试

将凝胶电解质在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h 后,浸泡在 3.57 mol/L KOH 溶液中 4 h,通过式 (2) 计算吸液率 (φ):

$$\varphi / \% = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: m_2 为凝胶电解质充分吸收 KOH 溶液后的质量, g; m_0 为凝胶电解质干燥后的初始质量, g。

1.4 性能测试

1.4.1 凝胶电解质的拉伸性能测试

将凝胶电解质剪成 $20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 哑铃状,用微机控制电子万能试验机测试凝胶电解质的拉伸性

能,拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$,夹具之间间隔为 15 mm 。常温下测量凝胶电解质拉伸至断裂的拉伸强度与断裂伸长率。

1.4.2 凝胶电解质电化学性能

利用电化学工作站测试凝胶电解质的交流阻抗,测试温度为常温,通过式 (3) 计算得到凝胶电解质的离子电导率:

$$\sigma = \frac{d}{R_{\Omega} A} \quad (3)$$

式中: σ 为凝胶电解质的离子电导率, S/cm ; d 为凝胶电解质的厚度, cm ; R_{Ω} 为凝胶电解质的电阻, Ω ; A 为凝胶电解质与铂电极接触的面积, cm^2 。

1.4.3 铝空气电池的组装及性能测试

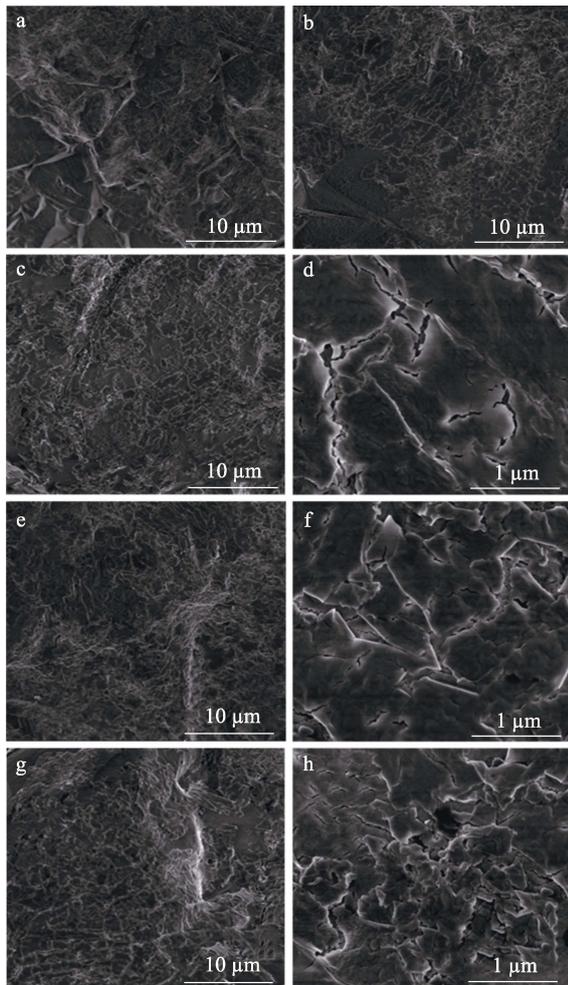
室温下将凝胶电解质组装成柔性铝空气电池并进行测试。阳极为铝箔,阴极为根据文献[17]制备负载乙炔炭黑和 MnO_2 催化剂的泡沫镍。按照阳极/凝胶电解质/阴极组装成铝空气电池,并进行功率密度测试和恒流放电测试。功率密度测试使用电流阶跃法,从电流密度 $55\text{ mA}/\text{cm}^2$ 开始放电,每次减小 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$,直到电池电压变为开路电压,降低电流后保持稳定放电 10 s,记录并计算基于不同凝胶电解质铝空气电池的功率密度。测试所用电流密度分别为 1 、 3 、 5 、 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$;记录放电电压与放电时间,并计算铝空气电池的阳极比容量。

2 结果与讨论

2.1 凝胶电解质物理性能表征

图 2 为凝胶电解质的 SEM 图。由图 2 可知,BC-PVA5 中 BC 团聚较为严重,且表面出现不同程度的龟裂;3D 打印的 BC-PVA1 网格疏松且大规模无孔;BC-PVA2 三维网格结构清晰、孔隙均匀、交联网络密集;BC-PVA3 与 BC-PVA4 呈现不同程度的团聚,并且伴随着小面积无孔。对比 3D 打印制

备的凝胶电解质,随着 BC 分散液从 0.4 mL 增加至 0.6 mL,凝胶电解质(图 2d)的孔隙分布与孔径大小均匀,微观结构良好。当 BC 分散液达到 0.8 mL,图 2h 中凝胶电解质 BC 逐渐团聚、分布不均。综上,因为 3D 打印加工精度较高,所以 BC 凝胶电解质界面较为平整,且适当的 BC 含量会使凝胶电解质中的网格结构更加紧密,孔隙分布均匀。



a—BC-PVA5; b—BC-PVA1; c、d—BC-PVA2; e、f—BC-PVA3; g、h—BC-PVA4

图 2 凝胶电解质的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of gel electrolyte

凝胶电解质的浸润性对铝空气电池的电化学性能有着重要影响,浸润性越好越有利于凝胶电解质中离子的传输,水接触角越小代表浸润性能越好,凝胶电解质的水接触角如图 3 所示。由图 3 可知,BC-PVA5 的水接触角约为 30°,基于 3D 打印制备的超拉伸凝胶电解质的水接触角为 14°~22°,表明 3D 打印使凝胶电解质界面更加平整,提升了其浸润性,使其拥有更好的电化学性能。

图 4 为凝胶电解质与 PVA 的 XRD 谱图。

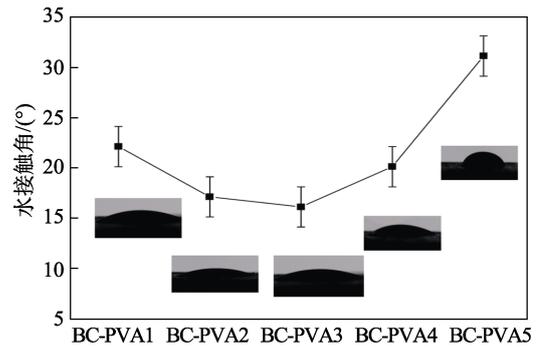


图 3 凝胶电解质的水接触角

Fig. 3 Water contact angle of gel electrolytes

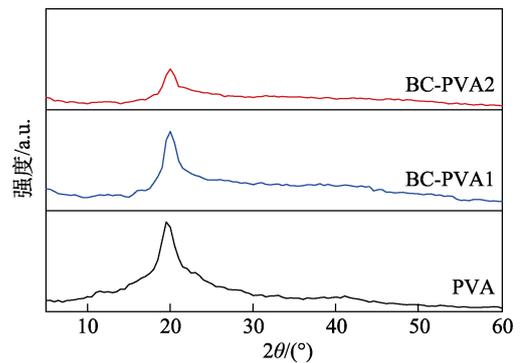


图 4 凝胶电解质和 PVA 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of gel electrolytes and PVA

如图 4 所示,PVA 的特征衍射峰为 $2\theta = 19.6^\circ$,与文献[18]报道的 PVA 特征衍射峰一致,对比 BC-PVA1 和 BC-PVA2 的 XRD 谱图,随着 BC 含量的增加,特征衍射峰减小且非晶区扩大。这是由于 BC 为非晶相,PVA 的结晶度会受到 BC 氢键的影响,导致特征衍射峰减小。BC-PVA2 拥有比 BC-PVA1 更宽的非晶区,非晶区的扩大代表着 BC 与 PVA 链段吸液率的增强,能够促进离子迁移,从而有利于提高凝胶电解质的离子电导率^[19]。

2.2 凝胶电解质孔隙率和吸液率分析

在冷冻干燥过程中,自由水结冰,体积膨胀,冰晶升华成水蒸气后,在凝胶电解质中形成致密的孔隙结构。为了进一步探究 BC 与 PVA 不同质量比对孔隙率的影响以及 3D 打印相比原位法的优势,对凝胶电解质的孔隙率和吸液率进行了测试,结果如表 1 所示。

表 1 凝胶电解质的孔隙率和吸液率
Table 1 Porosity and absorbency of gel electrolytes

样品	孔隙率/%	吸液率/%
BC-PVA1	57.7	184.6
BC-PVA2	56.9	228.4
BC-PVA3	53.1	215.4
BC-PVA4	48.5	175.2
BC-PVA5	49.8	174.0

由表 1 可知, BC-PVA2 的吸液率最高, 为 228.4%, 虽然孔隙率较 BC-PVA1 低, 但 BC-PVA2 中 BC 含量更高, 与电解质的亲和力更好, 因此, BC-PVA2 拥有较好的吸液率。但 BC 含量继续增加会导致团聚, 降低凝胶电解质的孔隙率, 从而降低吸液率, 与 SEM 分析结果一致。KAWAI 等^[20]利用 3D 打印制备的聚合物也具有可控的孔隙率。且 3D 打印能够促进 BC 与水的结合, 经过冻融循环法干燥后, 结合水能够带动 BC 膨胀, 使 BC 较好地溶胀并填充在 PVA 网络中。所以 3D 打印比原位法制备的凝胶电解质拥有更高的孔隙率和吸液率。

2.3 凝胶电解质拉伸性能分析

凝胶电解质的拉伸性能如图 5 所示。

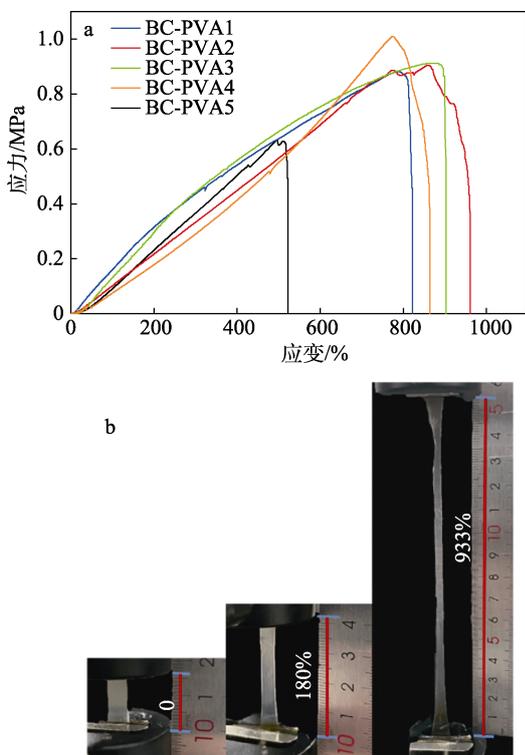


图 5 凝胶电解质应力-应变曲线 (a) 及 BC-PVA2 的拉伸测试照片 (b)

Fig. 5 Stress-strain curves of gel electrolytes (a) and tensile test photos of BC-PVA2 (b)

由图 5a 可以看出, BC-PVA2 拉伸强度为 0.90 MPa, 断裂伸长率为 961%; BC-PVA1 拉伸强度为 0.87 MPa, 断裂伸长率为 822%; BC-PVA4 拉伸强度为 1.00 MPa, 断裂伸长率为 864%。使用 3D 打印制备的凝胶电解质拉伸性能较好, 优于 BC-PVA5 (拉伸强度为 0.63 MPa, 断裂伸长率为 523%) 及采用冻融循环法制备的 PVA/海藻酸钠/聚乙二醇凝胶电解质 (拉伸强度为 0.6 MPa, 断裂伸长率为 510%)^[21]。施加应力时, PVA 与 BC 形成的交联网络可以最大限度地通过氢键传递应力, 所以, 适量 BC 的

加入能够提升凝胶电解质的拉伸性能。但当 BC 含量过高或者过低时, BC 与 PVA 的氢键无法形成稳定的交联结构, 导致凝胶电解质拉伸性能下降。BC-PVA2 凝胶电解质分子链结合紧密, 形成的交联结构强度较高, 与对照组 BC-PVA5 相比, 断裂伸长率提升了 83.7%, 拉伸强度增加了 42.9%, 说明 3D 打印能够有效改善凝胶电解质中的交联情况, 从而提升其拉伸性能。

2.4 凝胶电解质电化学性能分析

通过交流阻抗谱图探讨 BC 含量对离子电导率的影响, 凝胶电解质的交流阻抗谱图如图 6 所示。由图 6 可见, BC-PVA1 凝胶电解质阻抗最大, 为 0.38Ω , 加入 BC 后阻抗逐渐减小, 当 $m(\text{BC}) : m(\text{PVA}) = 0.0048 : 1$ 时, 凝胶电解质阻抗最小, 为 0.30Ω , 随着 BC 含量的继续增加, 凝胶电解质阻抗又上升至 0.35Ω 。对比 SEM 与水接触角测试的结果, 3D 打印制备的凝胶电解质表面比原位法的更加平整, 这扩大了凝胶电解质与电极的接触面积, 吸液率的增加促进了离子的导通, 从而提升了界面处电荷的转移效率。所以, 3D 打印制备的凝胶电解质阻抗比原位法制备的凝胶电解质的更低。

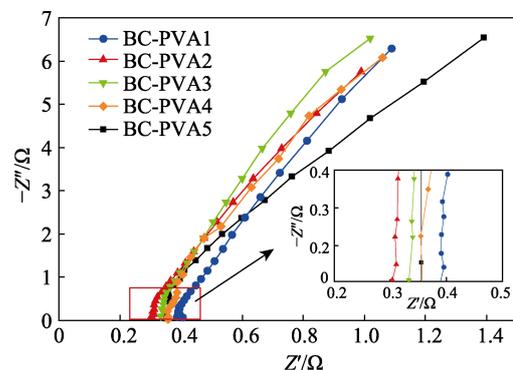


图 6 凝胶电解质的交流阻抗谱图

Fig. 6 AC impedance spectroscopy of gel electrolytes

表 2 为多次测量凝胶电解质离子电导率的平均值。

表 2 凝胶电解质离子电导率

Table 2 Ionic conductivity of gel electrolytes

样品	凝胶电解质厚度/cm	离子电导率/ $(\times 10^{-2} \text{ S/cm})$
BC-PVA1	0.1	4.23
BC-PVA2	0.1	11.00
BC-PVA3	0.1	10.10
BC-PVA4	0.1	8.21
BC-PVA5	0.1	8.25

由表 2 可知, 当凝胶电解质厚度均为 0.1 cm 时, 随着 BC 含量的增加, 3D 打印的凝胶电解质的离子电导率呈先增加后降低的趋势, BC-PVA2 的离子电

导率最大, 为 11.00×10^{-2} S/cm, 比相同 BC 用量的 BC-PVA5 (原位法) 的离子电导率 (8.25×10^{-2} S/cm) 提高了 33.3%, 与吸液率分析结果一致。PVA 与 BC 都具有亲水性, 具有良好的界面相容性, 3D 打印制备的超拉伸凝胶电解质拥有较好的润湿性和电化学性能。此外, 该结果也与 XRD 测试结果一致。

2.5 柔性铝空气电池放电性能分析

为了进一步验证凝胶电解质的适用性, 将其应用于柔性铝空气电池, 根据电流阶跃法测得的电压及功率密度曲线如图 7 所示。

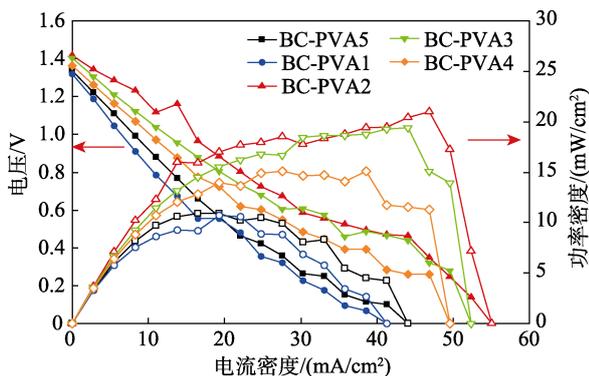


图 7 不同凝胶电解质组装的铝空气电池功率密度曲线
Fig. 7 Power density curves of aluminum-air batteries assembled with different gel electrolytes

由图 7 可知, BC-PVA2 组装而成的铝空气电池的放电性能最佳 (电流密度为 46.8 mA/cm^2 时, 功率密度达 21.0 mW/cm^2), 相比 BC-PVA5 组装而成的铝空气电池放电性能提升明显 (电流密度为 24.8 mA/cm^2 时, 功率密度达 10.4 mW/cm^2)。将 BC-PVA2 组装而成的铝空气电池与其他柔性铝空气电池进行对比, 其综合性能优于 SUN 等^[22]通过原位法

制备的琼脂糖凝胶电解质组装的铝空气电池 (电流密度为 25.3 mA/cm^2 时, 功率密度为 26.9 mW/cm^2), 同样优于基于溶胶-凝胶法制备的凝胶电解质组装的铝空气电池 (功率密度为 1.42 mW/cm^2 时, 电流密度为 1.1 mA/cm^2)^[23]。由于现有可穿戴柔性电子设备功率一般为微瓦或毫瓦, BC-PVA2 组装而成的铝空气电池能够满足可穿戴柔性电子设备的需求。

对比不同凝胶电解质的吸液率、断裂伸长率和离子电导率, 说明 3D 打印更有效改善了凝胶电解质内部的孔隙, 提升了吸液率以及界面稳定性, 从而提升了离子电导率。凝胶电解质离子电导率越高, 其组装成的铝空气电池电化学性能越好。BC-PVA2 组装而成的铝空气电池能够在更大的电流密度下放电 ($0 \sim 55 \text{ mA/cm}^2$), 具有更高的电压以及功率密度。

通过上述实验证实, BC-PVA2 超拉伸凝胶电解质具有较好的拉伸性能和电化学性能。对由 BC-PVA2 组装而成的柔性铝空气电池进行了恒流放电测试, 结果如图 8 所示。由图 8a 可知, 柔性铝空气电池能够在 20 mA/cm^2 的恒定电流下稳定工作 90 min, 充分体现了铝空气电池活性高、放电速度快等优势。由图 8b 可知, 铝空气电池电流密度分别为 1、3、5、20、 30 mA/cm^2 时, 恒放电 90 min, 阳极比容量分别为 676、724、913、1124、 $728 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。电流密度越大, 电极的极化越强, 降低了凝胶电解质中离子的扩散速度。所以, 当电流密度为 30 mA/cm^2 时, 铝空气电池阳极比容量下降明显。电流密度为 20 mA/cm^2 时, 电池能够恒放电 90 min, 阳极比容量达 $1124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 说明 3D 打印的凝胶电解质在铝空气电池中具有较好的离子迁移能力, 且铝空气电池具有稳定的放电性能。

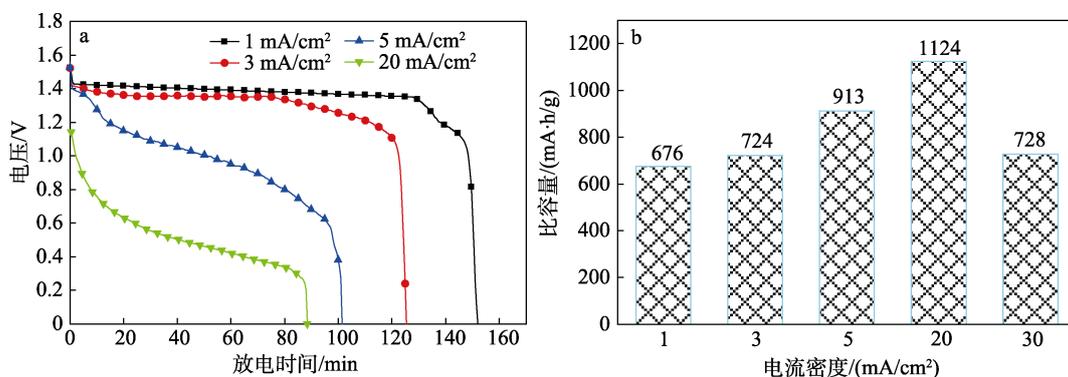


图 8 由 BC-PVA2 组装而成的柔性铝空气电池恒流放电曲线 (a) 以及不同放电电流密度下的阳极比容量 (b)
Fig. 8 Constant discharge current curves of flexible aluminum-air battery from BC-PVA2 (a) and anodic specific capacity under different discharge current densities (b)

3 结论

(1) 采用 3D 打印技术制备了超拉伸凝胶电

质, 该技术改善了 BC 与 PVA 的交联网络, 提升了与电极的接触面积。该超拉伸凝胶电解质具有较好的浸润性、孔隙率、吸液率, 与原位法制备的凝胶

电解质相比, 断裂伸长率提升了 83.7%、离子电导率提升了 33.3%。

(2) 超拉伸凝胶电解质中 BC 含量能够影响电解质的离子电导率和拉伸性能, 当 $m(\text{BC}) : m(\text{PVA}) = 0.0048 : 1$ 时, 超拉伸凝胶电解质拉伸强度达 0.90 MPa、断裂伸长率达 961%、离子电导率达 $11.00 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 综合性能优良。超拉伸凝胶电解质具有较好的应用前景, 如应用于超级电容器和柔性电池领域。

(3) 将 3D 打印制备的凝胶电解质应用于柔性铝空气电池, 电池的电流密度为 46.8 mA/cm^2 时对应的功率密度为 21.0 mW/cm^2 , 电流密度为 20 mA/cm^2 时电池能够恒流放电 90 min, 阳极比容量达 $1124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 能够为可穿戴电子设备稳定供电。

参考文献:

- [1] ZHU M J (朱明骏), YUAN Z S (袁振善), SANG L (桑林), *et al.* Research progresses of metal/air batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2012, 36(12): 1953-1955.
- [2] BUCKINGHAM R, ASSET T, ATANASSOV P. Aluminum-air batteries: A review of alloys, electrolytes and design[J]. Journal of Power Sources, 2021, 498: 229762.
- [3] PENG G S, HUANG J, GU Y C, *et al.* Self-corrosion, electrochemical and discharge behavior of commercial purity Al anode via Mn modification in Al-air battery[J]. Rare Metals, 2021, 40: 3501-3511.
- [4] ZHANG Z, ZUO C C, LIU Z H, *et al.* All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2014, 251: 470-475.
- [5] JIANG H, YU S, LI W Z, *et al.* Inhibition effect and mechanism of inorganic-organic hybrid additives on three-dimension porous aluminum foam in alkaline Al-air battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, 448(C): 227460.
- [6] HUI B, ZHANG Y, YE L. Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235: 207-214.
- [7] WANG S H (王思恒), YANG X X (杨欣欣), HUANG X J (黄旭娟), *et al.* Preparation of anti-freezing hydrogels and its application in flexible electronics[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1081-1091.
- [8] WU X (吴颀), XUE Z M (薛照明), ZHOU L (周莉), *et al.* Preparation and properties of blend modified PEO/TPU/PVDF-HFP-based polymer electrolyte[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 155-161.
- [9] SANTOS F, TAFUR J, ABAD J, *et al.* Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/air batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 850(C): 113380.
- [10] MOKHTAR M, MAJLAN E, MAJLAN A, *et al.* Effect of ZnO filler on PVA-alkaline solid polymer electrolyte for aluminum-air battery applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165: A2483-A2492.
- [11] WU L J, HUANG S Q, ZHENG J, *et al.* Synthesis and characterization of biomass lignin-based PVA super-absorbent hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140(C): 538-545.
- [12] THONG C C, TEO D, NG C, *et al.* Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior[J]. Construction and Building Materials, 2016, 107: 172-180.
- [13] WANG Z H, LEE Y H, KIM S, *et al.* Why cellulose-based electrochemical energy storage devices?[J]. Advanced Materials, 2021, 33(28): e2000892.
- [14] ZHANG Y N, CHEN Y J, LI X, *et al.* Bacterial cellulose hydrogel: A promising electrolyte for flexible zinc-air batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228963.
- [15] ZHAO N N, WU F, XING Y, *et al.* Flexible hydrogel electrolyte with superior mechanical properties based on poly(vinyl alcohol) and bacterial cellulose for the solid-state zinc-air batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(17): 15537-15542.
- [16] AREIR M, XU Y M, HARRISON D, *et al.* Development of 3D printing technology for the manufacture of flexible electric double-layer capacitors[J]. Advanced Manufacturing Processes, 2018, 33(8): 905-911.
- [17] LUO J W, ZHONG W B, ZOU Y B, *et al.* Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline-graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2016, 319: 73-81.
- [18] WALLE M, ZENG K, ZHANG M Y, *et al.* Soft template synthesis of acetylene black-manganese dioxide nanosheets composites as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 14608-14618.
- [19] FAN L D, WANG M Y, ZHANG Z, *et al.* Preparation and characterization of PVA alkaline solid polymer electrolyte with addition of bamboo charcoal[J]. Materials, 2018, 11(5): 679.
- [20] KAWAI T, SHANJANI Y, FAZELI S, *et al.* Customized, degradable, functionally graded scaffold for potential treatment of early stage osteonecrosis of the femoral head[J]. Journal of Orthopaedic Research, 2018, 36(3): 1002-1011.
- [21] HU O D, LU J, CHEN G Q, *et al.* An antifreezing, tough, rehydratable, and thermoplastic poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/poly(ethylene glycol) organohydrogel electrolyte for flexible supercapacitors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(29): 9833-9845.
- [22] SUN P F, CHEN J T, HUANG Y L, *et al.* High-strength agarose gel electrolyte enables long-endurance wearable Al-air batteries with greatly suppressed self-corrosion[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 427-435.
- [23] QIU P D (邱平达), CAI K D (蔡克迪), WANG C (王诚), *et al.* Investigation of composite catalyst of cathode for thin film aluminum air battery[J]. Electronic Components and Materials (电子元件与材料), 2015, 34(5): 75-78.