

功能材料

聚吡咯/聚丙烯腈聚合物基电解质膜的制备及性能

赵凯乐¹, 于影^{2*}, 赵章风¹, 左春桢², 张浩波¹

(1. 浙江工业大学 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: 为代替纤维素纸(C-P)基电解质膜用于铝空气电池, 利用静电纺丝技术制备了聚吡咯/聚丙烯腈(PIN/PAN)聚合物基电解质膜。采用 SEM 和 FTIR 对 PIN/PAN 纤维表面形貌及化学组成进行了分析。通过电化学工作站和电池测试系统分析了 PIN 含量对 PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率、离子扩散系数及固态铝空气电池放电性能的影响。结果表明, PIN/PAN 纤维的孔隙率、吸液率、断裂伸长率与加入的 PIN 含量有关, 同时对碱性溶液具有良好的吸附能力及机械性能, 其中, PIN 含量(以 PAN 溶液的质量为基准, 其中, 溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺, 下同)为 4% 的 PIN/PAN 纤维(记为 4% PIN/PAN 纤维)的吸液率达 496%、孔隙率为 87.1%、断裂伸长率为 8.7%, 分别是 C-P 的 3.2、1.1、3.8 倍。基于 PIN/PAN 纤维制备的 PIN/PAN 聚合物基电解质膜可有效提升固态铝空气电池性能。其中, 4% PIN/PAN 聚合物基电解质膜在 3、5、7 mA/cm² 电流密度下, 放电时长比 C-P 铝空气电池分别提升约 18%、32%、38%, 离子电导率为 6.7×10^{-4} S/cm, 离子扩散系数为 2.69×10^{-8} cm²/S。

关键词: 静电纺丝; PIN/PAN 聚合物基电解质膜; 离子电导率; 吸液率; 固态铝空气电池; 功能材料

中图分类号: TB383.2; TM911.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)02-0256-07

Preparation and properties of polyindole/polyacrylonitrile polymer-based electrolyte films

ZHAO Kaile¹, YU Ying^{2*}, ZHAO Zhangfeng¹, ZUO Chuncheng², ZHANG Haobo¹

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 2. College of Information Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314000, Zhejiang, China)

Abstract: Polyindole/polyacrylonitrile (PIN/PAN) polymer-based electrolyte films were prepared by electrospinning technology and applied to solid-state aluminum air battery to replace cellulose paper (C-P) based electrolyte film. The surface morphology and chemical composition of PIN/PAN fibers were then analyzed by SEM and FTIR. And the effects of PIN content on the ionic conductivity, ionic diffusion coefficient and solid-state aluminum-air battery discharge of PIN/PAN polymer electrolytes were investigated *via* electrochemical workstation and battery test system. The results showed that the PIN content affected the porosity, liquid absorption rate and elongation at break of PIN/PAN fibers. At the same time, it showed good adsorption capacity and mechanical properties for alkaline solution. The liquid absorption rate, porosity and elongation at break of the PIN/PAN fiber with 4% PIN content (based on the mass of PAN solution, *N,N*-dimethyl-formamidethe as solvent, the same below) was 496%, 87.1% and 8.7%, which were 3.2, 1.1 and 3.8 times that of cellulose paper, respectively. The PIN/PAN polymer-based electrolyte films prepared from PIN/PAN fibers could effectively improve the performance of solid aluminum air battery. The discharge duration of 4% PIN/PAN polymer electrolyte film was about 18%, 32% and 38% higher than those of C-P aluminum-air battery at current densities of 3, 5 and 7 mA/cm², respectively. The ionic conductivity was 6.7×10^{-4} S/cm, and the ionic diffusion coefficient was 2.69×10^{-8} cm²/S.

Key words: electrospinning; PIN/PAN polymer electrolyte films; ionic conductivity; liquid absorption rate; solid aluminum air battery; functional materials

收稿日期: 2022-05-25; 定用日期: 2022-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220499

基金项目: 浙江省自然科学基金(LQ20E040007, LGG21E050021)

作者简介: 赵凯乐(1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1250398558@qq.com。联系人: 于影(1988—), 女, 副教授, E-mail: yingyu@zjxu.edu.cn。

铝空气电池^[1-2]作为一种具有潜力的绿色能源, 为适应柔性储能设备体积小、无漏液等的要求, 科研人员已开发了诸多应用于铝空气电池的固态凝胶电解质和纸基电解质^[3-5], 这在一定程度上解决了传统电解液带来的设备笨重、阳极析氢腐蚀、电池安全性差等问题^[6-7]。其中, 纸基电解质具有腐蚀抑制率高、电池灵活性强以及印刷制造成本低等优点, 适合低能耗的柔性电子设备^[8-9]。然而, 传统纸基电解质所使用的纤维素纸 (C-P) 基质存在吸液率及离子电导率低的问题, 降低了 OH⁻ 储量, 并增大了电池内阻, 导致电池放电时间短且放电电压较低, 因此, 亟需寻找一种可替代 C-P 作为电解质基质的材料。

聚吡啶 (PIN) 是一种导电聚合物^[10-11], 通过沿着聚合物主链的共轭键呈现导电性, 其在电解质领域已有相关应用^[12-13]。PIN 主链不仅可以有效减少溶剂挥发, 还具有在两种或多种氧化态之间发生可逆转换的能力, 可为溶剂中的离子提供额外的传导通道^[14]。如图 1 所示, AKIEH 等^[14]研究认为, PIN 是一种有机半导体, 在氧化还原可逆过程中为了维持 PIN 主链整体电中性, PIN 可将电解质中的阴离子 (A⁻)、阳离子 (C⁺) 嵌入排出到其主链中, 以平衡沿着主链存在的正电荷或负电荷。作者利用该特性制备了可控的离子交换薄膜, 实现了金属离子在导电聚合物薄膜上的可控传输。研究证明, PIN 具有提升电解质离子电导率的潜在能力。RAJASUDHA 等^[15]制备了 PIN 复合材料, 将其作为固体电解质的基质, 添加 LiClO₄ 后作为可充电锂电池的固体电解质, 组装的电池表现出高电动势和高循环特性, 并能快速充电和放电。THOMAS 等^[12]采用 PIN 合成了多孔聚合物膜, 制备的准固态电解质可以捕获大量液体, 吸液率达 98.1%, PIN 的共混使离子通过电解质的路径缩短, 提高了电解质的离子电导率 (5.8 × 10⁻³ S/cm), 电解质扩散系数达到了 7.1 × 10⁻⁷ cm²/S。同时, 该电解质长期稳定性优于液态电解质。因此, 将 PIN 引入固态铝空气电池具有提升电池性能的潜力。

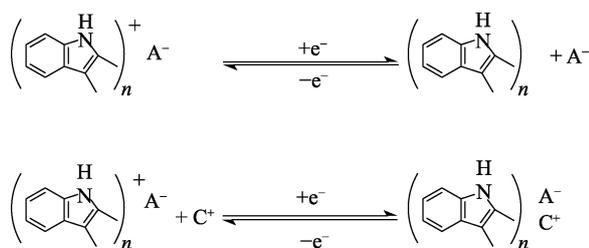


图 1 PIN 传导机理图^[14]

Fig. 1 PIN conduction mechanism diagram^[14]

电解质基质需有良好的吸液率才能存储更多的 OH⁻, 从而延长电池的放电时长。静电纺丝技术可

制备比表面积大、孔隙率高、机械性能良好的纤维, 适用于制备电解质基质以吸附更多电解质溶液^[16-17]。

本文基于静电纺丝技术拟制备 PIN/聚丙烯腈 (PAN) 聚合物基电解质膜, 代替传统纸基电解质应用于固态铝空气电池。在提高电解质离子电导率的同时, 解决 C-P 基质导致的低吸液率问题。研究不同 PIN 含量对 PIN/PAN 纤维吸液率、孔隙率和 PIN/PAN 聚合物基电解质膜电化学性能的影响, 并基于该电解质膜组装成固态铝空气电池, 探究 PIN/PAN 聚合物基电解质膜中 PIN 含量与电池性能的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAN 颗粒 (相对分子质量 1.5 × 10⁵)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、吡啶 (C₅H₇N)、过硫酸铵 (APS)、无水乙醇、KOH、MnO₂, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 铝箔, 纯度 97.5%, 上海屹源铝业有限公司; 乙炔炭黑, AR, 天津晶林新材料科技有限公司; C-P, 厚度 0.12 mm, 杭州六品文化创意有限公司; bcnf-16m 型泡沫镍 (质量分数 99.9%), 合肥科晶材料技术有限公司; 纯水, STAR 星系列 30 L/h, 上海砾鼎水处理设备有限公司。

TL-01 型高压静电纺丝机, 深圳市通力维纳科技有限公司; DP-P2020 型注射泵, 上海蓝德医疗器械有限公司; DMI3000M 型金相显微镜, 德国徕卡显微系统有限公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Su-8010 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; AutoPore V9620 高性能全自动压汞仪, 美国麦克默瑞提克公司; 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; RST5200F 型电化学工作站, 郑州世瑞思仪器科技有限公司; CT2001A 型电池测试系统, 武汉蓝电电子科技有限公司。

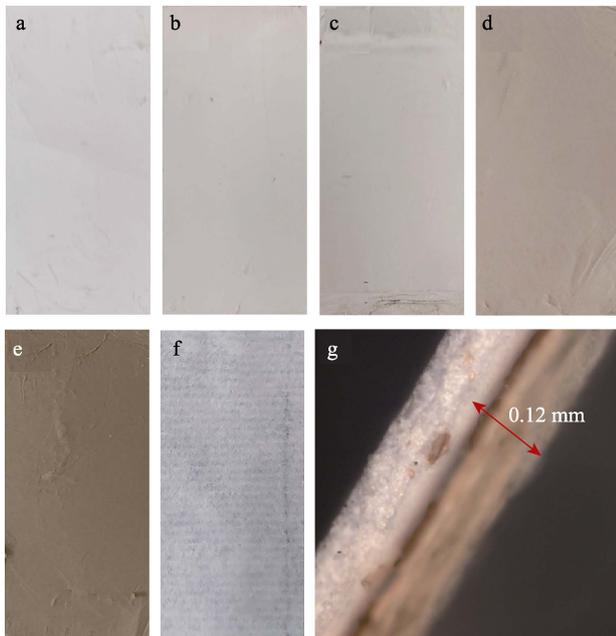
1.2 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的制备

将 1.1715 g (0.01 mol) 吡啶溶于 50 mL 无水乙醇中, 得到吡啶乙醇溶液; 将 2.282 g APS (0.02 mol) 溶于 100 mL 纯水中, 得到 APS 水溶液。将 APS 水溶液逐滴滴加到含有上述吡啶乙醇溶液的烧杯中, 25 °C 下搅拌 6 h 完成聚合。过滤分离出黑绿色的聚合物沉淀, 用纯水洗涤多次, 直至上层溶液变为无色; 最后将沉淀物于 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到颗粒状 PIN。

将 0.6 g (4 × 10⁻⁶ mol) PAN 溶于 9.4 g DMF 中, 配制质量分数 6% 的 PAN 溶液, 向其中加入 PIN, 搅拌均匀, 制成 PIN 含量 (以 PAN 溶液的质量为基

准,下同)为 0%、1%、2%、4%、6%、8% 的静电纺丝前驱体溶液,依次标记为 PP0、PP1、PP2、PP4、PP6、PP8。取 1.5 mL 上述前驱体溶液进行静电纺丝,电纺电压为 12 kV,电纺速度为 0.6 mL/h,电纺温度为 25 °C,针尖与收集板距离为 10 cm。如图 2 所示,将 PP0、PP1、PP2、PP4、PP6、PP8 前驱体溶液电纺获得的 PIN/PAN 纤维分别标记为 PAN、1% PIN/PAN、2% PIN/PAN、4% PIN/PAN、6% PIN/PAN、8% PIN/PAN,利用金相显微镜测定其厚度。

以 2 mol/L KOH 水溶液为电解质溶液,将 PIN/PAN 纤维剪成(30 mm×20 mm)长方形,于 60 °C 下干燥 1 h,放入上述 KOH 水溶液中静置 1 h,用滤纸吸干 PIN/PAN 纤维表面残留的 KOH 水溶液,制得 PIN/PAN 聚合物基电解质膜(PIN/PAN 纤维浸润后为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜)。



a—1% PIN/PAN; b—2% PIN/PAN; c—4% PIN/PAN; d—6% PIN/PAN; e—8% PIN/PAN; f—C-P; g—4% PIN/PAN 纤维截面图

图 2 PIN/PAN 纤维照片及 4% PIN/PAN 纤维截面图
Fig. 2 PIN/PAN fibers solid figures and 4% PIN/PAN fiber section figure

1.3 PIN/PAN 纤维及 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的性能测试

1.3.1 PIN/PAN 纤维吸液率测试

以 2 mol/L KOH 水溶液为测试溶液。将 PIN/PAN 纤维剪成(30 mm×20 mm)长方形,常压 60 °C 干燥 1 h,放入上述 KOH 水溶液静置 1 h,用滤纸吸干 PIN/PAN 纤维表面残留的 KOH 水溶液后称重,用式(1)计算吸液率:

$$\varphi / \% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: φ 为吸液率,%; m_1 为干燥后 PIN/PAN 纤维的质量, g; m_2 为 PIN/PAN 纤维充分吸收 KOH 水溶液后的质量, g。

1.3.2 PIN/PAN 纤维断裂伸长率及孔隙率测试

将 PIN/PAN 纤维剪成(25 mm×5 mm)长方形,在微机控制电子万能试验机上测试 PIN/PAN 纤维断裂伸长率,拉伸速率为 1 mm/s,夹具之间间隔为 20 mm,采用式(2)计算断裂伸长率:

$$e / \% = \frac{L_a - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: e 为断裂伸长率,%; L_a 为试样拉断时的长度, cm; L_0 为试样原来长度, cm。

PIN/PAN 纤维的吸液率和断裂伸长率至少测试 3 次,取平均值。

孔隙率及孔径分布由高性能全自动压汞仪测试,接触角 130°, 温度 23.9 °C。

1.3.3 PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率测试

电池配件组装成“铂片/PIN/PAN 聚合物基电解质膜/铂片”体系,使用电化学阻抗(EIS)分析 1~1.0×10⁵ Hz,交流振幅 10 mV 下的阻抗。通过 EIS 谱图计算电解质离子电导率,采用式(3)计算离子电导率:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \times A} \quad (3)$$

式中: σ 为离子电导率, S/cm; A 为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的活性面积, 30 mm×20 mm=600 mm²; L 为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的厚度, 0.12 mm (由金相显微镜测得,下同); R_b 为本体电阻, Ω 。

1.3.4 PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子扩散系数测试

同 1.3.3 节离子电导率测试方法,将 PIN/PAN 聚合物基电解质膜夹在两铂片之间,进行线性伏安扫描法(LSV)测试,扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为-1.0~1.0 V。采用式(4)计算离子扩散系数:

$$D = \frac{L I_{lim}}{2nAFc} \quad (4)$$

式中: D 为离子扩散系数, cm²/S; I_{lim} 为扩散极限电流, mA; L 为电解质膜的厚度, 0.12 mm; n 为离子发生氧化还原反应的电子数; A 为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的活性面积, 30 mm×20 mm=600 mm²; c 为 OH⁻ 的初始浓度, 2 mol/L; F 为法拉第常数, 96485 C/mol。

1.3.5 PIN/PAN 固态铝空气电池放电性能测试

使用电池测试系统测试固态铝空气电池(以 4% PIN/PAN 聚合物基电解质膜制备的固态铝空气电池记为 4% PIN/PAN 固态铝空气电池,下同),恒流放电性能及功率密度。其中,铝箔(25 mm×15 mm)、PIN/PAN 聚合物基电解质膜(40 mm×20 mm×0.125 mm)、空气电极(20 mm×15 mm),空气电极

根据文献[18]制备负载乙炔炭黑和 MnO₂ 催化剂的泡沫镍。使用电池配件组装成“铝箔/PIN/PAN 聚合物基电解质膜/空气电极”体系。恒流放电测试所用电流密度分别为 3、5、7 mA/cm²; 功率密度测试使用电流阶跃法, 电流密度从 0 mA/cm² 开始放电, 每

次均增加 5 mA/cm², 直到 30 mA/cm², 每升高一次电流密度后保持放电 5 s, 记录下基于不同 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的固态铝空气电池功率密度。所有测试均在室温 (25 °C) 下进行。固态铝空气电池合成示意图如图 3 所示。

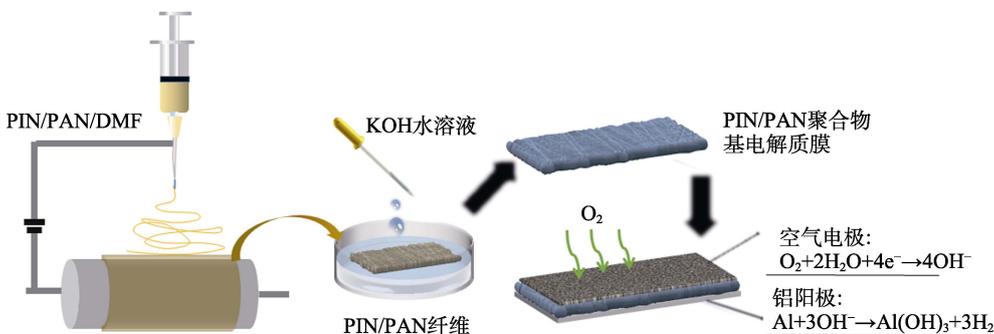


图 3 固态铝空气电池合成示意图

Fig. 3 Schematic diagram of solid aluminum air battery synthesis

2 结果与讨论

2.1 PIN/PAN 纤维形貌分析

图 4 为 4% PIN/PAN 纤维的 FTIR 谱图。由图 4 可知, PIN/PAN 纤维在 3279 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PIN 中 N—H 键的伸缩振动; 1580 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PIN 中 C=C 键的伸缩振动; 1530 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PIN 中 C=C 键的变形振动; 1445 和 1225 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PIN 中苯环和芳环的伸缩振动, 证明在静电纺丝过程中并未破坏 PIN 主链。2244 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PAN 中 C≡N 键的伸缩振动; 2900 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PAN 中 C—H 键的伸缩振动, 由于 PIN 与 PAN 的相互作用, 4% PIN/PAN 纤维中与 PAN 相关的两处吸收峰的透过率较小。由上述 FTIR 谱图分析可知, PIN 与 PAN 成功复合。类似的聚合结果已有研究发表^[19-20]。

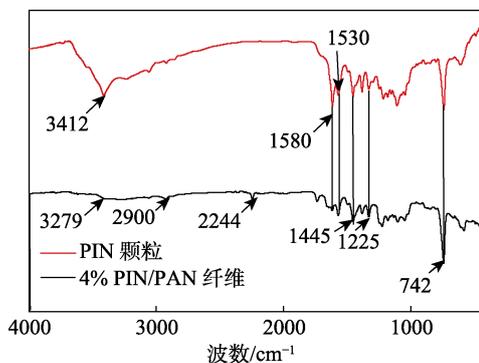
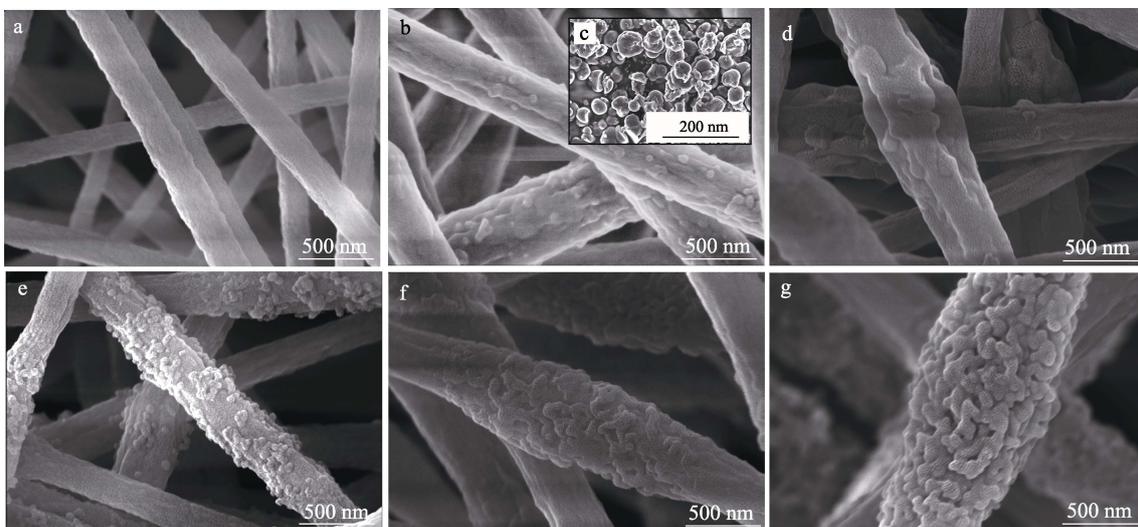


图 4 4% PAN/PIN 纤维的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of 4% PIN/PAN fiber

由于电解质离子可以容易地通过活性材料而扩散, 所以 PIN 纳米纤维的微观形态对于电解质离子的扩散至关重要^[21]。利用 SEM 对 PIN/PAN 纤维的表面形态和结构进行了测试, 结果见图 5。



a—PAN; b—1% PIN/PAN; c—PIN 颗粒; d—2% PIN/PAN; e—4% PIN/PAN; f—6% PIN/PAN; g—8% PIN/PAN

图 5 PIN/PAN 纤维的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of PIN/PAN fibers

由图 5 可知, PAN 纤维表面光滑, 无粗糙颗粒; 1% PIN/PAN 纤维表面附着细小球形颗粒; 与 YILDIZ 等^[20]通过化学聚合法获得的 PIN 颗粒形状、大小相比, 推测附着在 PAN 纤维上的物质为 PIN 颗粒; 随着 PIN 含量增加至 2%、4%, PAN 纤维表面 PIN 颗粒逐渐密集, 其中 4% PIN/PAN 纤维表面 PIN 颗粒分散良好、纤维整体形貌均匀、三维网格结构清晰; 随着 PIN 含量继续增加, 6% PIN/PAN、8% PIN/PAN 纤维直径逐渐变大、形状变为橄榄形, 同时纤维表面呈现 PIN 颗粒大面积团聚现象。

2.2 PIN/PAN 纤维机械性能分析

PIN/PAN 纤维的孔径分布曲线见图 6, 其吸液率、孔隙率及断裂伸长率见表 1。

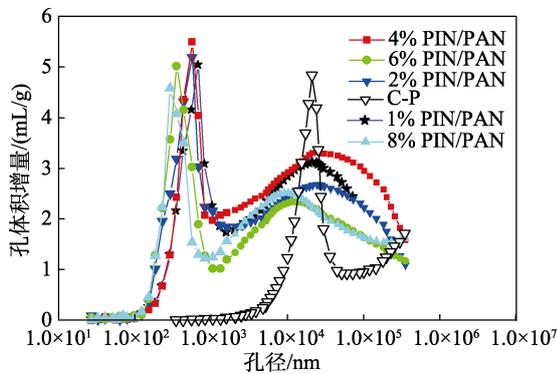


图 6 PIN/PAN 纤维的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curves of PIN/PAN fibers

表 1 PIN/PAN 纤维的吸液率、孔隙率及断裂伸长率
Table 1 Liquid absorption rate, porosity and elongation at break of PIN/PAN fibers

样品	吸液率/%	孔隙率/%	断裂伸长率/%
1% PIN/PAN	251	92.2	14.9
2% PIN/PAN	434	90.5	14.0
4% PIN/PAN	496	87.1	8.7
6% PIN/PAN	504	76.3	7.3
8% PIN/PAN	371	74.7	6.0
C-P	154	76.1	2.3

由图 6 可知, PIN/PAN 纤维孔径主要分布在 300~600 nm 之间。随着 PIN 含量的增加, PIN/PAN 纤维孔径逐渐减小、孔隙率逐渐减小, 与 MAJUMDER 等^[22]的研究结果一致, 过量的 PIN 会导致材料孔隙率减少。当 PIN 含量>4%时, 由于产生了橄榄形纤维, 同时 PIN 颗粒发生团聚改变了纤维形状。如表 1 所示, 孔隙率减少愈为明显。同时由于 PIN 为脆性材料^[18], PIN 的过量添加会使纤维的机械性能下降。PIN/PAN 纤维的断裂伸长率随着 PIN 含量的增加而减小。静电纺丝制备的纤维具有比表面积大、孔隙率高、聚合物网格更为完善的特点, 同时 PIN 颗粒增加了纤维表面的粗糙度, 使 PIN/PAN 纤维可

吸附更多的液体。由表 1 可知, 随着 PIN 含量的增加, PIN/PAN 纤维的吸液率呈先增大后减小的趋势。当 PIN 含量为 6%时, PIN/PAN 纤维吸液率达到最大, 为 504%, 为 C-P (154%) 的 3.3 倍, 充分体现了 PIN/PAN 纤维具有良好的吸液率, 可有效代替 C-P。当 PIN 含量为 8%时, PIN/PAN 纤维的吸液率反而下降, 这是由于过量的 PIN 导致 PIN/PAN 纤维孔隙减少, 无法存储更多的液体。PIN/PAN 纤维可为固态铝空气电池提供更多的 OH⁻, 从而延长电池的放电时长。与 4% PIN/PAN 纤维吸液率 (496%) 相比, 6% PIN/PAN 纤维的吸液率提升得并不明显, 相反会降低离子电导率。所以, 选择 4% PIN/PAN 纤维为后续研究对象。

如上所述, 4% PIN/PAN 纤维吸液率为 496%、孔隙率为 87.1%、断裂伸长率为 8.7%, 分别是 C-P 的 3.2、1.1、3.8 倍。

2.3 PIN/PAN 聚合物基电解质膜电化学性能分析

图 7 为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的 EIS 谱图。

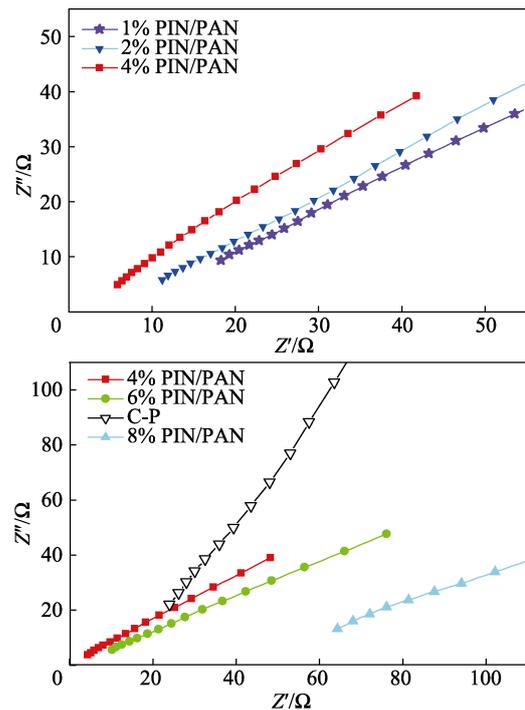


图 7 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的 EIS 谱图

Fig. 7 EIS diagrams of PIN/PAN polymer electrolyte films

由图 7 可知, 高频在实轴上的截距为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的本体电阻 (R_b), 表现为 4% PIN/PAN<6% PIN/PAN<2% PIN/PAN<1% PIN/PAN<C-P<8% PIN/PAN。由式 (3) 计算得到电解质膜的离子电导率, 结果见表 2。由表 2 可知, 随着 PIN 含量由 1%增加至 2%, PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率由 1.5×10^{-4} S/cm 提高至 1.8×10^{-4} S/cm, 这是由于 PIN 主链可作为电解质离子传输的额外通

道, 缩短了离子通过电解质的路径, 进而提高了电解质的整体离子电导率^[12]。随着 PIN 含量进一步增加, PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率继续升高, 在 PIN 含量为 4% 时达到最优, 为 6.7×10^{-4} S/cm。但随着 PIN 含量增加至 6%, PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率降至 4.1×10^{-4} S/cm, 继续增加 PIN 含量至 8%, 离子电导率进一步降低至 0.5×10^{-4} S/cm。这是由于过量的 PIN 造成团聚降低了 PIN 的利用率, 同时较小的孔隙率降低了电解质中 K^+ 、 OH^- 的迁移效率, 使离子电导率减小。C-P 无法提供额外的离子通道, 离子只能通过纤维孔隙进行传输, C-P 的离子电导率为 1.1×10^{-4} S/cm, 介于 6% PIN/PAN 与 8% PIN/PAN 聚合物基电解质膜之间, 最优配比 4% PIN/PAN 聚合物基电解质膜离子电导率约为 C-P 的 6.1 倍。

表 2 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的电化学参数
Table 2 Electrochemical parameters of PIN/PAN polymer electrolyte films

样品	$\sigma/(\times 10^{-4}$ S/cm)	I_{lim}/mA	$D/(\times 10^{-8}$ cm ² /S)
1% PIN/PAN	1.5	1.7	0.88
2% PIN/PAN	1.8	3.3	1.71
4% PIN/PAN	6.7	5.2	2.69
6% PIN/PAN	4.1	4.1	2.12
8% PIN/PAN	0.5	1.8	0.93
C-P	1.1	3.2	1.66

对于铝空气电池而言, 阳极铝与 OH^- 反应生成 $Al(OH)_3$; 阴极 O_2 被还原成为 OH^- , 补充阳极反应的 OH^- 。放电过程中, OH^- 是连接阴阳电极反应的桥梁, 在电场作用下, OH^- 在碱性电解质中定向迁移, 满足不同位置的反应需求。因此, 研究中只考虑对扩散过程起决定性作用的 OH^- 扩散。图 8 为 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的 LSV 曲线。由扩散极限电流 (I_{lim}) 用式 (4) 计算得出离子扩散系数。

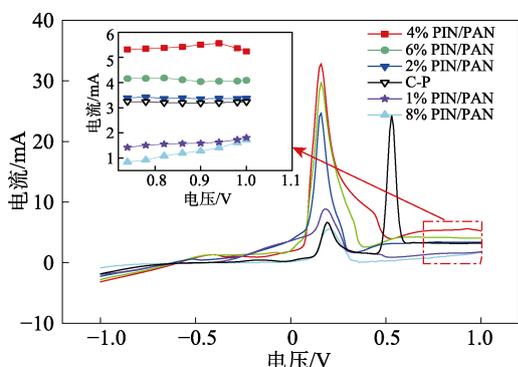


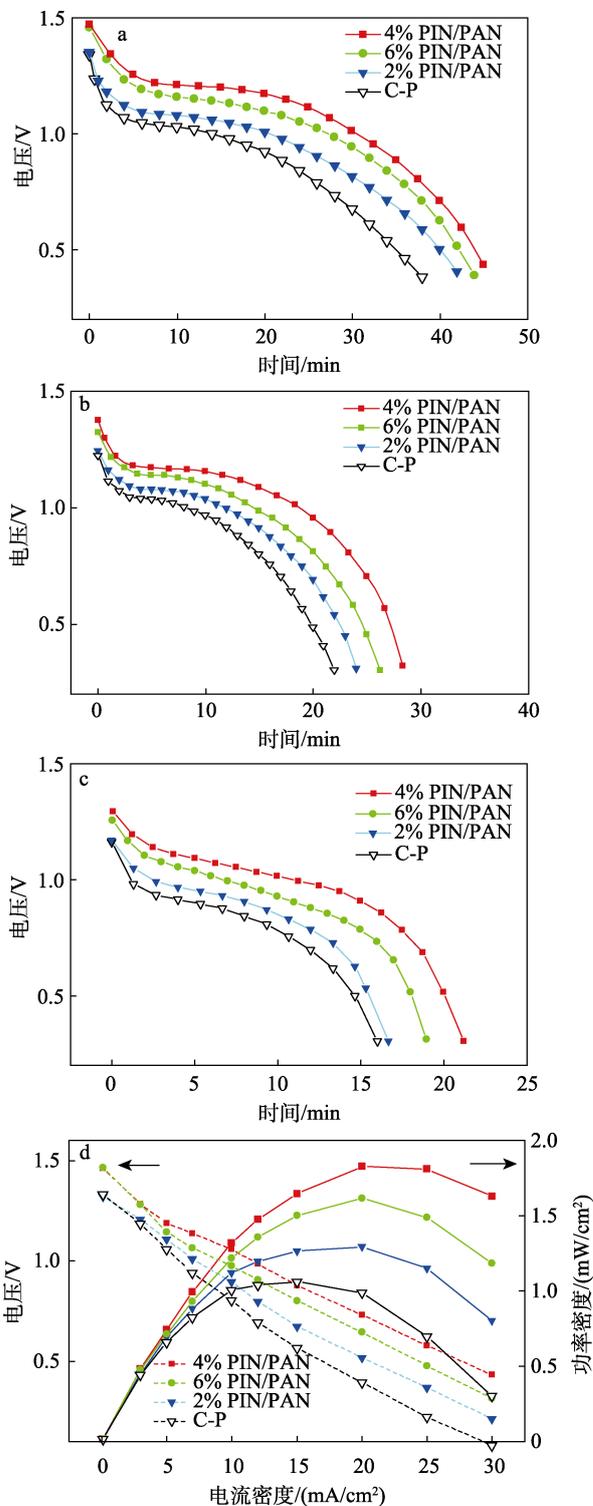
图 8 PIN/PAN 聚合物基电解质膜的 LSV 曲线
Fig. 8 LSV curves of PIN/PAN polymer electrolyte films

由图 8 可知, 离子扩散系数变化规律和离子电导率变化是一致的。最优配比 4% PIN/PAN 聚合物

基电解质膜离子扩散系数为 2.69×10^{-8} cm²/S, 约为 C-P 的 1.6 倍。

2.4 PIN/PAN 固态空气电池放电性能测试

图 9 为不同 PIN/PAN 固态铝空气电池在不同电流密度下恒流放电曲线及功率密度曲线。



a—3 mA/cm²; b—5 mA/cm²; c—7 mA/cm²; d—功率密度曲线
图 9 PIN/PAN 固态铝空气电池在不同电流密度下恒流放电曲线及功率密度曲线
Fig. 9 Discharge curves and power density curves of PIN/PAN solid aluminum air battery under different current densities

由图 9a~c 可知, 在 3、5、7 mA/cm² 电流密度下, 2% PIN/PAN 固态铝空气电池初始放电电压分别为 1.35、1.24、1.17 V, 放电时长分别为 42、24、17 min。6% PIN/PAN 固态铝空气电池初始放电电压分别为 1.45、1.32、1.25 V, 放电时长分别为 44、27、19 min。4% PIN/PAN 固态铝空气电池初始放电电压分别为 1.47、1.38、1.29 V, 放电时长分别为 46、29、22 min。在 3、5、7 mA/cm² 电流密度下, 上述 3 种固态铝空气电池初始放电电压、放电时长依次提高, 且均优于纸基 (C-P) 铝空气电池 (放电电压分别为 1.32、1.22、1.16 V 及放电时长分别为 39、22、16 min)。这是因为, PIN/PAN 聚合物基电解质膜较高的离子电导率降低了电池内阻损耗, 从而提升了电池放电电压, 同时其具有三维网格结构、更高的孔隙率和吸液率, 可储存更多的 OH⁻, 从而延长了电池放电时长。在 3、5、7 mA/cm² 电流密度下, 最优配比 4% PIN/PAN 固态铝空气电池相较于 C-P 铝空气电池初始放电电压分别提升约 11%、13%、11%, 放电时长分别提升约 18%、32%、38%。根据电流阶跃法测得的功率密度曲线如图 9d 所示。由图 9d 可知, 在相同条件下, 4% PIN/PAN 固态铝空气电池的电压最高为 1.47 V, 功率密度为 1.82 mW/cm², 显著高于同条件下的 C-P 铝空气电池最高电压 1.32 V 及最高功率密度 1.06 mW/cm², 性能分别提升约 11% 和 72%。说明 PIN/PAN 纤维可有效代替 C-P 作为电解质基质, 提升电池放电电压、延长电池放电时间, 但同时需要控制添加的 PIN 含量, 才能更高效地提升电解质的离子电导率及吸液率。

3 结论

本文通过化学聚合法制备了 PIN 颗粒, 并通过静电纺丝技术制备出 PIN/PAN 纤维, 静电纺丝技术能有效地制备高孔隙率、高吸液率的纤维, 同时具有一定的断裂伸长率。

通过电化学性能分析可知, 4% PIN/PAN 纤维的吸液率达 496%、孔隙率为 87.1%、断裂伸长率为 8.7%, 分别是 C-P 的 3.2、1.1、3.8 倍。4% PIN/PAN 聚合物基电解质膜在 3、5、7 mA/cm² 电流密度下, 放电时长比 C-P 铝空气电池分别提升约 18%、32%、38%, 离子电导率为 6.7×10⁻⁴ S/cm, 离子扩散系数为 2.69×10⁻⁸ cm²/s。

基于 PIN/PAN 聚合物基电解质膜制备的固体铝空气电池比 C-P 铝空气电池具有更久的放电时长、更高的电池电压及功率密度, 最高 (PIN 含量 4%) 可比纸基电解质分别提升约 38%、13%、72%。PIN/PAN 聚合物基电解质膜制备简易, 可有效代替 C-P 作为固体铝空气电池的电解质, 提升电池整体性能。低成

本制备的固态铝空气电池在进行简易堆叠后, 有望代替纸基铝空气电池应用于低功率微型柔性电子设备。

参考文献:

- [1] ROBERT B, TRISTAN A, PLAMEN A. Aluminum-air batteries: A review of alloys, electrolytes and design[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 498: 229762.
- [2] EGAN D R, LEN C P D, WOOD R J K, *et al.* Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 236: 293-310.
- [3] WANG Y F, PAN W D, KWOK H, *et al.* Low-cost Al-air batteries with paper-based solid electrolyte[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 522-527.
- [4] WANG Y F, PAN W D, KWOK H, *et al.* Liquid-free Al-air batteries with paper-based gel electrolyte: A green energy technology for portable electronics[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437: 226896.
- [5] KAUSHAL S, SAHU A K, RANI M, *et al.* Multiwall carbon nanotubes tailored porous carbon fiber paper-based gas diffusion layer performance in polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Renewable Energy*, 2019, 142: 604-611.
- [6] LIU Z D, DU H P, CUI Y Y, *et al.* A reliable gel polymer electrolyte enables stable cycling of rechargeable aluminum batteries in a wide-temperature range[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 497: 229839.
- [7] WANG Y F, KWOK H, PAN W D, *et al.* Innovative paper-based Al-air batteries as a low-cost and green energy technology for the miniwatt market[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 278-282.
- [8] PAN W D, WANG Y F, KWOK H Y H, *et al.* Aluminum-air battery with cotton substrate: Controlling the discharge capacity by electrolyte pre-deposition[J]. *Green Energy & Environment*, 2021. DOI: 10.1016/j.gee.2021.05.003.
- [9] AVOUNDIAN A, GALVAN V, GOMEZ F A. An inexpensive paper-based aluminum-air battery[J]. *Micromachines*, 2017, 8: 222-232.
- [10] CHOUDHARY R B, ANSARI S, PURTY B. Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PI) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: 101302.
- [11] MARRIAM I, WANG Y H, TEBYETEKERWA M. Polyindole batteries and supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 336-359.
- [12] THOMAS M, RAJIV S. Porous membrane of polyindole and polymeric ionic liquid incorporated PMMA for efficient quasi-solid state dye sensitized solar cell[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 394: 112464.
- [13] ÇAKAR S, SOYKAN C, ÖZACAR M. Polyacrylonitrile/polyindole and poly(glycidyl methacrylate)/polyindole composites based quasi solid electrolyte materials for dye sensitized solar cells[J]. *Solar Energy*, 2021, 215: 157-168.
- [14] AKIEH M N, PRICE W E, BOBACKA J, *et al.* Ion exchange behavior and charge compensation mechanism of polypyrrole in electrolytes containing mono-, di- and trivalent metal ions[J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159: 2590-2598.
- [15] RAJASUDHA G, SHANKAR H, BOUKOS T N, *et al.* Preparation and characterization of polyindole-ZnO composite polymer electrolyte with LiClO₄[J]. *Ionics*, 2010, 16: 839-848.
- [16] CHANG C W, LAI W C. A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 116: 279-285.
- [17] WU Y P (吴延鹏), ZHANG Q Y (钟乔洋), XING Y (邢奕), *et al.* Research progress of electrospinning nanofiber membranes in air filtration[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1530-1541.
- [18] 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.