

湿法纺丝技术制备纤维状锌空气电池阳极及其性能

李晓强^{1,2}, 张家琳¹, 王纪冬¹, 喻颖¹, 张楚莹¹, 高德康²

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 波司登股份有限公司, 江苏 常熟 215532)

摘要:将锌粉与聚丙烯腈(PAN)的N-N二甲基甲酰胺(DMF)溶液共混配置纺丝液,采用湿法纺丝技术制备Zn/PAN复合纤维,即纤维状锌空气电池阳极。利用扫描电子显微镜及热重分析技术对纤维状锌空气电池阳极进行物理化学性能测试。在纤维状锌空气电池阳极表面依次缠绕 $m(\text{NH}_4\text{Cl}):m(\text{KCl})=2:1$ 的电解质溶液水性薄膜和导电双面胶组装纤维状锌空气电池,并研究该空气电池的放电性能。结果表明,当PAN纺丝液中添加锌粉的质量分数为15%时,得到纤维状锌空气电池具有较好的电学性能,其开路电压为0.8~1.1 V,电流平均值为0.11 mA。

关键词: 锌空气电池;聚丙烯腈;湿法纺丝;纤维结构

中图分类号: TM 911.4; TQ 342 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2019)04-0283-05

Preparation and Performance Research of Fibrous Zinc-Air Battery Anode from Wet-Spinning

LI Xiaoqiang^{1,2}, ZHANG Jialin¹, WANG Jidong¹, YU Ying¹, ZHANG Chuying¹, GAO Dekang²

(1. School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Bosideng International Holding Co., Ltd., Changshu 215532, China)

Abstract: Zinc powders were blended with polyacrylonitrile/N-N dimethyl formamide (PAN/DMF) solution followed by wet spinning technique to prepare Zn/PAN composite fiber and was used as fibrous anode for zinc-air battery. Scanning Electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TG) technology were used to test the physicochemical properties of fibrous zinc-air battery anode. Fibrous zinc-air batteries were assembled by wrapping a water-based film of electrolyte solution with $m(\text{NH}_4\text{Cl}):m(\text{KCl})=2:1$ on the anode surface of fibrous zinc-air batteries and conductive double-sided adhesive. The results demonstrated that the fibrous zinc air battery anode from 15% mass fraction of zinc powders in PAN/DMF spinning solution, obtained the optimal electrical performance with its open circuit voltage of 0.8~1.1 V and average discharge current of 0.11 mA.

Key words: zinc-air battery, polyacrylonitrile, wet spinning, fibrous structure

在纺织服装领域,功能智能型服装近年来受到了市场的青睐,借助可穿戴电子设备对服装进行智能化改造,可大大扩展服装的功能并提升公众生活品质。如何为可穿戴电子设备供能成为实现服装智能化的一大难题,因此柔性储能器件开发的重要性突显出来。柔性储能器件可分为柔性电池和柔性电容器两大类,而柔性电池又包含传统柔性离子

电池、柔性太阳能电池和柔性空气电池等^[1-2]。

空气电池利用空气中的氧气作为活性物质完成氧化还原反应,正极参与反应的物质来源于空气中的氧气,不需要储存在电池组中,具有更高的理论能量密度^[3]。将空气电池柔性化用于为可穿戴智能设备供能受到了科研工作者越来越多的关注^[4-7]。柔性空气电池从形状上可分为片状和纤维

收稿日期:2018-12-19; 修订日期:2019-03-20。

基金项目:国家博士后基金项目(2017M611696);江苏省博士后科学基金项目(1701012B)。

作者简介:李晓强(1983—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为智能纺织品及功能纤维等。

Email: lixiaoqiang@jiangnan.edu.cn

状两大类,片状可用于各类组装产品的供能。为实现电池柔性,国内外许多研究机构对柔性空气电池进行深度研发。目前,实现空气电池的柔性方法主要是将电解质进行柔性化,通过凝胶状柔性电解质替代固态电解质,或对液态电解质进行封装再复合以碳薄膜阴极材料。传统手段中多使用极薄的锌片与凝胶电解质薄膜和碳薄膜阴极材料复合,制成可弯曲的电池。如 ZENG Sha 等^[5]研究出一种柔性锌空气电池,开路电压可达 1.45 V,电池折叠后仍可长时间保持与未折叠前相同的开路电压。此外,徐一帆等^[6]研究出一种制备纤维状锌空气电池的新方法,充放电性能良好并具有良好的柔性和拉伸性。但是,国内外鲜有纤维状空气电池阳极的相关报道,阳极纤维化为实现锌空气电池的柔性化提供了新的思路和研究方向。

文中针对金属阳极存在的脆性、拉伸性差等问题,将锌粉与聚丙烯腈(PAN)的 N-N 二甲基甲酰胺(DMF)溶液共混配置纺丝液,采用湿法纺丝技术制备了纤维状锌空气电池阳极。

1 材料与方法

1.1 材料及装置

1.1.1 原料 聚丙烯腈(PAN, $M_w = (3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4)$),上海金山石化公司生产;N-N 二甲基酰胺,分析纯,国药化学有限公司生产;水性隔膜,厚度为 $150 \pm 2 \mu\text{m}$,太原力之源电池有限公司生产;其他试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器 湿法纺丝装置主要由支架台、推进器、作为储液的注射器、纺丝针头、凝固浴及卷绕系统组成,具体如图 1 所示。

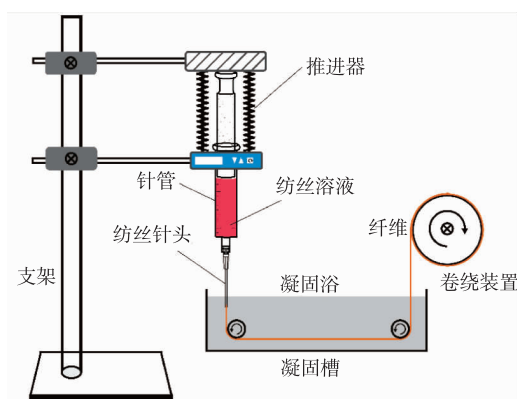


图 1 溶液纺丝装置示意

Fig. 1 Wet-spinning device schematic diagram

SU1510 型扫描电子显微镜,日立公司制造;Q500 型热重分析仪,TA 仪器公司制造;CompactStat 型电化学工作站,荷兰 IVIUM 公司制造;M37570

数显螺旋测微仪,北京中西远大科技公司制造;VC9808 + 电阻测量仪,深圳金展科技有限公司制造;优利德 UT-805A 数字万用表,北京恒奥德科技有限公司制造;DRK0084 单纱强力拉伸仪,山东德瑞克仪器有限公司制造。

1.2 纤维状锌空气电池阳极的制备

按照 $m(\text{PAN}):m(\text{DMF}) = 1:5$ 称取一定量的 PAN 和 DMF,常温下搅拌 3 h 至 PAN 完全溶解。分别按 $m(\text{Zn})/m(\text{PAN 溶液})$ 为 10%, 15%, 20% 向 PAN 溶液中添加锌粉,搅拌均匀,超声震荡脱泡得到含有不同浓度锌粉的湿法纺丝溶液。将纺丝溶液置入注射器,以 2 mL/h 的速度通过推进器将溶液挤出至去离子水凝固浴中,经过牵伸卷绕得到含有锌粉的 PAN 复合纤维,即纤维状锌空气电池阳极。

1.3 纤维状锌空气电池的组装

由于锌粉极易与强碱性溶液反应,会产生析氢现象,因此本研究不使用传统的氢氧化钾溶液作为电解质溶液,而是根据文献[7]的研究结果,采用 NH_4Cl 中性电解液作为电解质。文中将水性薄膜浸泡在 $m(\text{NH}_4\text{Cl}):m(\text{KCl}) = 2:1$ 的电解质溶液中,然后卷绕在 Zn/PAN 空气电池阳极纤维表面作为电解质层。将石墨粉粘连在导电胶带的一侧得到空气电池的阴极层,并利用导电胶带的自黏性粘连在电解质层表面,完成纤维状锌空气电池的组装,具体如图 2 所示。



图 2 纤维状锌空气电池组装示意

Fig. 2 Schematic diagram of fibrous zinc air battery

1.4 测试方法

1.4.1 形貌观察 样品经干燥和喷金处理后,使用扫描电子显微镜对纤维状阳极的形貌进行观察。

1.4.2 热力学性能测试 N_2 气氛下对样品进行热失重分析,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $30 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,测试样品的热力学曲线,并对其热稳定性进行研究。

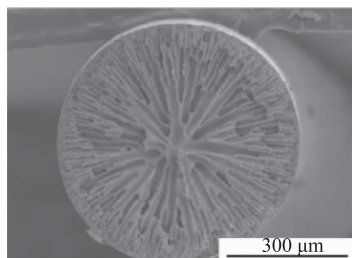
1.4.3 电化学性能测试 采用电化学工作站测试样品的循环伏安特性,电压范围为 $-1.5 \sim 1.5 \text{ V}$,电压扫描速率为 50 mV/s 。

1.4.4 力学性能测试 采用单纱强力仪测试样品的力学性能,测试间距为 10 mm ,拉伸速度为 20 mm/min ,环境温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,空气湿度为 65%。

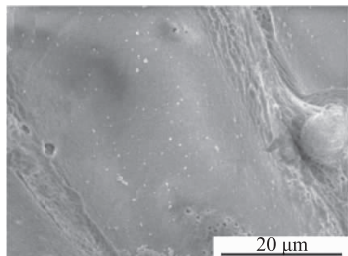
2 结果与讨论

2.1 纤维状锌空气电池阳极横截面微观形貌

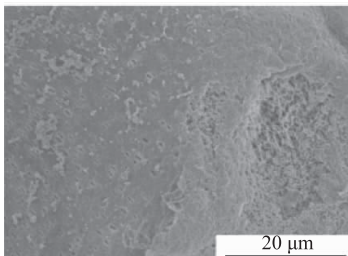
图3为采用湿法纺丝技术制备的纤维状锌空气电池阳极横截面的SEM图。其中图3(a)为未添加锌粉的PAN纤维的横截面,纤维内部呈辐射状且存在大量孔隙,这是纺丝液中的DMF经过纺丝和烘干过程挥发所留下的孔隙;图3(b)~图3(d)是不同锌粉含量的纤维横截面,可以看出当锌粉的质量分数为10%,15%时,纤维中锌粉均匀分布,锌粉的均匀分布保证了纤维状电池使用的稳定性和可靠性;当锌粉的质量分数增加到20%时,单位面积中的锌粉含量也增加,因此出现了锌粉部分团聚的现象。



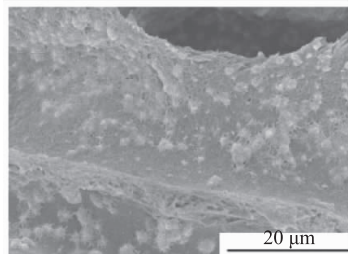
(a) $m(\text{Zn}):m(\text{PAN溶液})=0$



(b) $m(\text{Zn}):m(\text{PAN溶液})=10\%$



(c) $m(\text{Zn}):m(\text{PAN溶液})=15\%$



(d) $m(\text{Zn}):m(\text{PAN溶液})=20\%$

图3 纤维状锌空气电池阳极横截面的SEM图

Fig.3 SEM image of the cross section of the fibrous anode material

2.2 纤维状锌空气电池阳极的TG分析

为了考察纤维状锌空气电池阳极的耐热性能,对样品进行了TG测试,结果如图4所示。在升温的初始阶段,主要是样品中水分的变化,在这个阶段未添加锌粉的PAN纤维质量变化明显,质量损失率达32%;在273℃左右PAN开始分解,在461℃左右分解基本完成,在此阶段样品质量损失率为30%左右。添加锌粉的样品在初始阶段质量损失明显减小,在257~491℃范围内主要是聚合物的降解,最终残留物质量分数分别为74%,73%,77%。因此,锌粉的加入在一定程度上使PAN纤维热损失率减小。

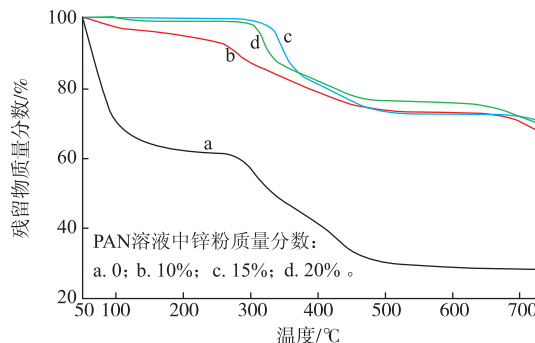


图4 纤维锌空气电池阳极的热重曲线

Fig.4 Thermogravimetric curve of fibrous anode material

2.3 纤维状锌空气电池阳极的性能测试

锌粉在纤维内的均匀分布保证了空气电池的连续性和可靠性。将湿法纺丝制备的纤维烘干,取10 cm均匀连续的纤维,使用螺旋测微仪测得纤维的平均直径为1.20 mm。使用电阻测量仪测量不同锌粉含量的锌空气电池阳极纤维的导电性,分别取样品3个不同部位测量其电阻并取平均值,得到锌粉质量分数为10%,15%,20%的锌空气电池阳极纤维的平均电阻,分别为58.93,55.51,54.84 MΩ。由此可见,随着锌粉含量的增加,电极的电阻只是略微减小,并没有带来显著的变化。因此,锌粉含量达到一定程度后继续增加并不会明显提升电极的导电性。

纤维的可编织性是实现可穿戴设备的前提,故对纤维的力学性能进行表征^[8-10]。采用单纱强力拉伸仪对不同锌粉含量的Zn/PAN纤维进行拉伸测试直至断裂,以相同纺丝条件下制备的未添加锌粉的PAN纤维作为空白对照,每种样品测试10组,取平均值,具体结果见表1。由表1可以看出,添加了锌粉的PAN纤维的断裂强力和断裂伸长率都随着锌粉含量的增加逐渐减小;尤其是在锌粉的质量分数达到20%时,其断裂伸长率不足2%。这一结果说

明在纤维状锌空气电池阳极中加入金属锌粉会对其力学性能产生消极影响。因此,在制备空气电池的过程中,需综合考虑锌粉含量对阳极材料电学性能和力学性能的影响。需要说明的是,受纺丝条件所限,文中的 Zn/PAN 纤维未能得到足够的拉伸,这也是导致纤维样品的力学性能较差的原因之一。

表 1 纤维状锌空气电池阳极力学性能

Tab. 1 Fibrous anode fracture strength

样 品	PAN 溶液中 锌粉质量分数/%	断裂强力/N	断裂伸长率/%
1	0	4.97	10.32
2	10	4.06	7.94
3	15	3.29	5.80
4	20	3.24	1.73

2.4 纤维状锌空气电池的电学性能测试

为了考察组装的空气电池的电学性能,对电池的放电电压、放电电流和循环伏安曲线进行测试。

图 5 为不同锌粉含量的 Zn/PAN 空气电池的放电电压曲线。锌粉质量分数为 10% 的 Zn/PAN 放电电压在测试开始后急剧下降,2 000 s 后虽然电压下降速率变小,但是始终无法达到一个相对稳定的电压;在 10 000 s 时电压仅为初始电压的 50%。当锌粉质量分数增加到 15%,初始电压增至 1.01 V,并且在测试阶段放电电压没有发生剧烈变化;在 10 000 s 时的放电电压依然保持在初始电压的 90%。然而,当锌粉质量分数为 20% 时,放电电压并没有继续增大,反而减小到 0.81 V。由此表明,空气电池的放电电压并未随着锌粉含量的增加而增大。

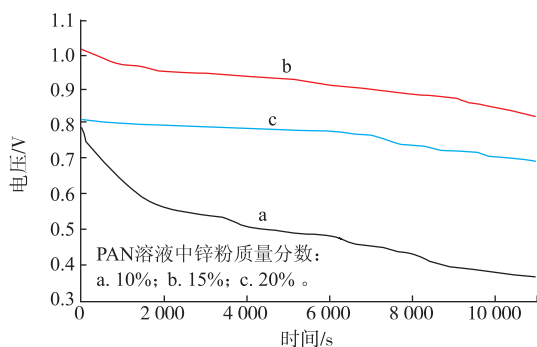


图 5 不同锌粉含量的锌空气电池阳极放电电压

Fig. 5 Discharge voltage diagram of Zn air battery

图 6 为不同锌粉含量的锌空气电池阳极的放电电流。由图 6 可以看出,在测试初始阶段放电电流都有明显的减弱趋势,在 2 000 s 后趋于稳定状态。与放电电压相同,当纤维中的锌粉质量分数由 10% 增加到 15% 时,放电电流有明显的增加;但当锌粉

质量分数增加到 20% 时,初始放电电流虽然相差并不大,但锌空气电池的稳态电流仅有质量分数为 15% 时的 50%。结合锌空气阳极电池的放电电压和电流数据,当锌粉的质量分数为 15% 时,可以得到最佳的电池性能。

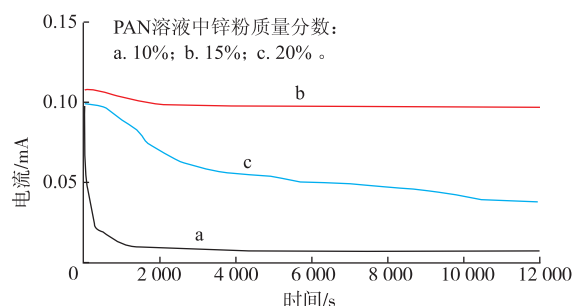


图 6 不同锌粉含量的锌空气电池阳极放电电流

Fig. 6 Discharge current diagram of Zn air battery with different mass ratios

锌粉质量分数为 15% 的锌空气电池阳极循环伏安曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,第 5 次循环伏安曲线表明在电池的充放电过程中发生了不可逆的氧化还原反应。这是因为,锌粉的表面存在一层致密的氧化膜薄膜,影响了锌粉的氧化反应^[11]。而随着循环伏安次数的增加,锌粉表面的氧化物薄膜因电化学反应致使其成为离子溶解在电解质中。在第 100 次循环时,可以观察到体系的氧化和还原反应中有明显的峰值出现,说明此时的充放电是一个可逆的过程。

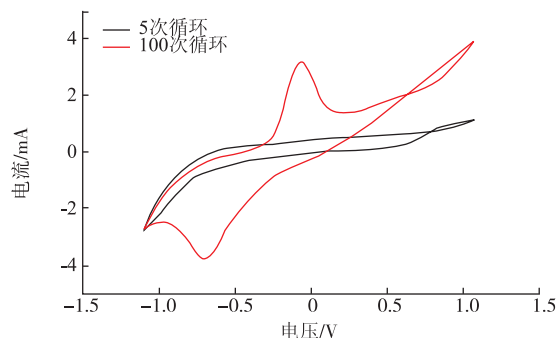


图 7 锌粉质量分数为 15% 的锌空气电池阳极循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curve of 15% Zn/PAN air battery

3 结 语

使用 PAN 纺丝液制得锌粉质量分数为 10%, 15% 和 20% 的锌空气电池阳极,并采用柔性阳极组装空气电池。通过电学性能测试发现,当锌粉的质量分数为 15% 时制备的空气电池表现出最佳的电

学性能。组装成简易纤维状电池的放电电压范围为0.8~1.1 V,稳态放电电流约为0.11 mA。在对纤维状锌空气电池阳极的各种测试中发现锌粉在纤维中可以均匀分布,均匀分布的锌粉对纤维的导电性能影响较小,但是由于锌粉的加入会导致纤维力学性能的下降。

参考文献:

- [1] 冯蛟媚,刘咏梅. 新型柔性储能元件在服装上的应用分析[J]. 国际纺织导报, 2016(2):60-65.
FENG Jiaomei, LIU Yongmei. Application analysis of new flexible energy-storage elements used in clothing[J]. Melland China, 2016(2):60-65. (in Chinese)
- [2] 胡安俊,舒朝著,龙剑平. 锂-空气电池 MnO_2 和 Co_3O_4 正极催化剂的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2017,36(12):47-57.
HU Anjun, SHU Zhaozhu, LONG Jianping. Research progress of MnO_2 and Co_3O_4 as cathode catalysts for lithium-air batteries [J]. Electronic Components and Materials, 2017,36(12):47-57. (in Chinese)
- [3] 房尚. 可充式锌空气电池锌负极的研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [4] 蒋巍. 空气电池锌电极的制备与研究[D]. 天津:河北工业大学, 2005.
- [5] ZENG Sha, CHEN Hongyuan, WANG Han, et al. Crosslinked carbon nanotube aerogel films decorated with cobalt oxides for flexible rechargeable Zn-air batteries [J]. Small, 2017,13(29):1700518.
- [6] 徐一帆,王永刚,彭慧胜. 线状可充电锌空气电池 [C]//中国化学会第30届学术年会摘要集. 大连:中国化学会, 2016:1.
- [7] 赵娟娟. 电动车用锌空动力电池的研究[D]. 长春:吉林大学, 2014.
- [8] 刘连梅,潘剑,彭慧胜. 可穿戴的纤维状能源器件 [J]. 科学, 2016, 68(2):49-51.
LIU Lianmei, PAN Jian, PENG Huisheng. Wearable fibrous energy devices[J]. Science, 2016, 68(2):49-51. (in Chinese)
- [9] 王馨乐,梁惠,沈兰萍,等. 可穿戴柔性心电电极织物的舒适性探索[J]. 合成纤维, 2016, 45(5):32-34,50.
WANG Xinle, LIANG Hui, SHEN Lanping, et al. Study on the comfort performance of the wearable and flexible ECG electrode fabric [J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(5):32-34,50. (in Chinese)
- [10] 鲁莉博,张辉,谢光银. 纺织结构柔性心电电极研究进展[J]. 合成纤维, 2015, 44(11):34-38.
LU Libo, ZHANG Hui, XIE Guangyin. Research progress of the textile-structured flexible ECG electrodes [J]. Synthetic Fiber in China, 2015, 44(11):34-38. (in Chinese)
- [11] 王梦凡. 基于异原子掺杂碳材料的高性能锌空气电池研究[D]. 苏州:苏州大学, 2017.

(责任编辑:邢宝妹)