

基于聚苯胺/聚丙烯腈纳米纤维膜的柔性空气电池阴极

李晓强^{1,2}, 孙倩¹, 秦晓雨¹, 王辉¹, 王烨晨¹, 李大伟¹, 高德康²
(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 波司登国际控股有限公司, 江苏 常熟 215532)

摘要:采用静电纺丝技术制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜,并在其表面原位合成聚苯胺(PANI),制备 PANI/PAN 纳米纤维膜;采用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、四探针电阻仪、热重分析仪,以及 X 射线衍射仪对制备的 PANI/PAN 纳米纤维膜进行一系列物理化学性能测试。以浸有 KCl 溶液的水性薄膜为电解质层,将 PANI/PAN 纳米纤维膜与锌金属片组装成柔性空气电池,并对其放电性能测定。该空气电池在 2 000 s 内放电电流大于 0.5 mA,电压大于 0.4 V。

关键词:聚苯胺;聚丙烯腈;纳米纤维;柔性空气电池;复合材料

中图分类号:TM 911.41;TQ 342 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2020)02-0095-06

Polyaniline/Polyacrylonitrile Nanofibrous Membrane Based Flexible Air-Battery Cathode

LI Xiaoliang^{1,2}, SUN Qian¹, QIN Xiaoyu¹, WANG Hui¹, WANG Yechen¹, LI Dawei¹, GAO Dekang²
(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Bosideng International Holding Co., Ltd., Changshu 215532, China)

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous membrane was prepared with the method of electrospinning, followed by in-situ polymerization of polyaniline (PANI) on the surface of PAN nanofibers to obtain the PANI/PAN nanofibrous membrane. Scanning electron microscope (SEM), Fourier infrared spectrometer (FTIR), four-probe resistor, thermogravimetric analyzer (TG), and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the physicochemical properties of the prepared PANI/PAN nanofibrous membrane. In addition, a flexible air battery was assembled using PANI/PAN nanofibrous membrane and zinc sheet with water-based film immersed in KCl solution as electrolyte layer. The discharge performances were measured. The air battery discharge current and voltage within 2 000 s are higher than 0.5 mA and 0.4 V, respectively.

Key words: polyaniline, polyacrylonitrile, nanofibers, flexible air-battery, composite materials

随着移动网络和互联技术的飞速发展,手机和便携笔记本电脑已经无法满足人们对信息硬件载体的要求。近年来,以谷歌眼镜和 Apple watch 为代表的可穿戴设备相继面世,信息硬件载体的柔性化成为当前的研究热点。目前,商业化电池都是刚性的,这限制了可穿戴设备柔性化的发展^[1]。因此,亟需开发具有一定机械强度的柔性电池及电极材料。在前期研究中,本课题组完成了纤维状柔性阳

极空气电池材料的制备和性能测试,为柔性电池及电极材料提供了一种新的策略及发展思路^[2]。

由静电纺丝技术制备的聚合物纳米纤维具有超大的比表面积,可作为电池材料的载体使用^[3];聚苯胺(PANI)是典型的导电高分子聚合物,不仅具有耐高温、抗氧化等优点^[4],而且具有结构可调、耐腐蚀以及密度小等优点^[5-6]。将纳米纤维结构与导电聚合物有机结合,可以获得具有导电性能的纳米

收稿日期:2019-09-12 修订日期:2019-10-25。
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。主要研究方向为功能纤维和纳米纤维。
Email: lixiaoqiang@jiangnan.edu.cn

纤维膜。牛传文^[7]在水相中采用原位聚合法合成 PANI,并以 PANI、海藻酸钠、聚乙烯醇的混合物作为纺丝原液,通过静电纺丝技术制备导电纳米纤维膜;李福顺^[8]通过在聚酰胺 6 纳米纤维膜表面沉积 PANI 制备导电纳米纤维膜;王玉姣等^[9]则用类似的方法制备了 PANI/聚氨酯导电纳米纤维。

文中首先利用静电纺丝技术制备得到聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜,然后在其表面采用原位聚合法合成 PANI,得到 PANI/PAN 纳米纤维膜;对制得的 PANI/PAN 纳米纤维膜进行物理化学性能测试;组装空气电池并对其进行放电性能测试,以评价 PANI/PAN 纳米纤维膜作为空气电池阴极的可行性。

1 材料与方法

1.1 原料及仪器

1.1.1 原料 PAN ($M_w = 5.0 \times 10^4$),上海金山石化有限公司提供;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、苯胺(ANI)和过硫酸铵,均为分析纯,皆由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.1.2 仪器 静电纺丝装置,自制;SU1510 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司制造;Q500 型热重分析仪(TA),美国 TA 仪器公司制造;Nicolet iS10 傅里叶红外光谱分析仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技公司制造;D2 PHASER X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克 AXS 有限公司制造;EZ-Test 系列单柱式电子万能试验机,美国美特斯公司制造;SZT-2A 四探针测试仪,苏州晶格电子有限公司提供;UNI-TUT805A 台式电源表,优利德仪表有限公司提供。

1.2 PANI/PAN 纳米纤维膜的制备

将 1.5 g PAN 粉末加入 10 mL DMF 中,在 80 ℃ 条件下搅拌 2 h 直至其完全溶解,配置静电纺丝溶液。静电纺丝过程参数设置如下:外接电压 15 kV,推进速度 0.5 mL/h,接收滚筒的转速 200 r/min,接收距离 15 cm,经过 5 h 收集制得 PAN 纳米纤维薄膜。

将静电纺丝得到的 PAN 纳米纤维膜置于浓度为 0.6 mol/L 的 ANI/乙醇溶液中,浸泡 40 min 使其充分吸附苯胺单体,取出 PAN 纳米纤维膜后悬挂静置 10 min,以去除多余的 ANI 残留;将吸附 ANI 的 PAN 纳米纤维膜浸入浓度为 0.6 mol/L 的过硫酸铵溶液中(pH = 1.0),并将其放置于 4 ℃ 环境中反应 2 h;经蒸馏水清洗并晾干,最终得到 PANI/PAN 纳米纤维膜。

1.3 柔性锌-空气电池的组装

以 PANI/PAN 纳米纤维膜为阴极、锌片为阳极以及浸有氯化钾(KCl)溶液的水性纤维素薄膜为电解质层,组装得到柔性空气电池,具体如图 1 所示。

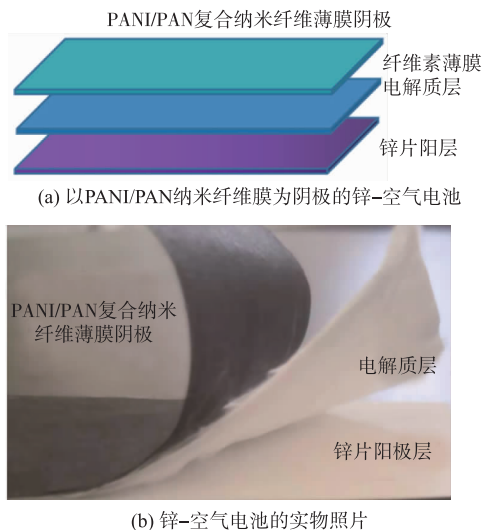


图 1 锌-空气电池的示意及实物照片

Fig. 1 Schematic diagram and the photograph of Zn-air battery

1.4 测试方法

1.4.1 形貌观察 将 PAN 及 PANI/PAN 纳米纤维膜经干燥和喷金处理后,使用扫描电子显微镜对其纤维状阳极的形貌进行观察。

1.4.2 表面官能团测试 采用压片法对 PANI 粉末、PAN 及 PANI/PAN 纳米纤维膜进行傅里叶红外光谱分析。

1.4.3 热重测试 采用热重分析仪在 N_2 气氛下对 PANI 粉末、PAN 及 PANI/PAN 纳米纤维膜进行热失重分析。其中,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 30 ~ 600 ℃。

1.4.4 物相测试 对 PANI 粉末、PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜进行 XRD 分析,扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.4.5 力学性能测试 把 PAN 及 PANI/PAN 纳米纤维膜分别裁剪成 2 cm × 5 cm 的矩形片状样品。采用电子万能试验机测试 PAN 与 PANI/PAN 纳米纤维膜的力学性能。其中,测试样品起始间距为 10 mm,拉伸速度为 20 mm/min,环境温度为 20 ℃,空气湿度为 65%。

1.4.6 电阻测试 采用四探针测试仪测量 PANI/PAN 纳米纤维膜电阻率,并由下列公式计算电导率:

$$\sigma = 1/\rho = \frac{l}{CV}$$

式中: σ 为电导率; ρ 为电阻率; C 为四探针测试仪探针系数; V 为当四根探针呈直线排列时中间两根探针之间的电压差; I 为四根探针呈直线排列时第 1 根与第 4 根探针之间通过的电流值。

1.4.7 放电性能测试 采用台式电源表分别测试以 PANI/PAN 纳米纤维膜为阴极的空气电池的放电电压及电流。

2 结果与讨论

2.1 PANI/PAN 纳米纤维膜的表面形貌

材料的表面形貌是影响其物理化学性能的重要因素之一。文中研究的重点是在 PAN 纳米纤维的表面进行 PANI 的原位聚合,以得到具有导电性的 PANI/PAN 纳米纤维膜。因此,需要对 PAN 纳米纤维在 PANI 原位聚合反应前后的形貌变化进行观测。

图 2 为 PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维的表面形貌。

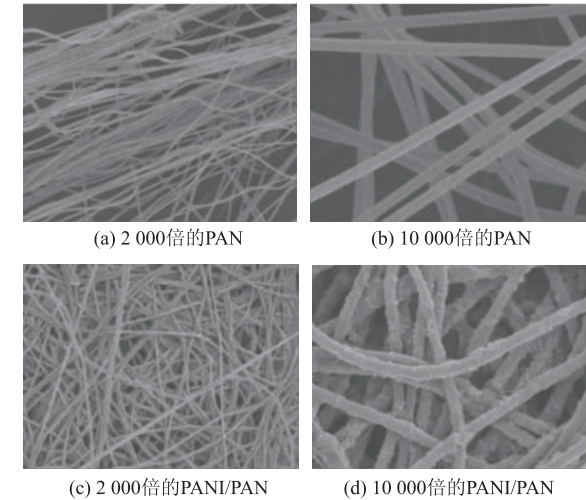


图 2 PAN 纳米纤维和 PANI/PAN 纳米纤维的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of PAN nanofibers membrane and PANI/PAN composite materials

由图 2(a)和图 2(b)可以看出,静电纺丝方法制备的 PAN 纳米纤维表面光滑,其直径介于 300 ~ 500 nm 之间;由图 2(c)和图 2(d)可以看出,在 PAN 纳米纤维表面进行 PANI 原位聚合反应后,PANI/PAN 纳米纤维膜表面出现不规则的突起物,纤维直径也增大到 400 ~ 600 nm。这说明 PANI 聚合并包覆在 PAN 纳米纤维表面,从而使复合纳米纤维的直径增大。

2.2 PANI/PAN 纳米纤维膜的化学组成

图 3 为 PANI 粉体、PAN 以及 PANI/PAN 纳米纤维膜的红外光谱。

由图 3 可以看出,原位聚合法处理后的 PAN 纳

米纤维膜,在 2 240 cm^{-1} 处表现出氰基—CN 的特征吸收峰,在 2 937 和 1 453 cm^{-1} 处分别为—CH₂—的不对称伸缩振动和—CH₃ 的弯曲振动,由此可以推测出复合材料中基材 PAN 的存在;此外,图 3 中在 1 260 cm^{-1} 处出现苯胺结构中—C—N—的伸缩振动吸收峰,以及 1 195 cm^{-1} 处存在 1,4-二取代苯的—C—H 面外弯曲振动吸收峰,由此推测纳米纤维膜中含有 PANI。

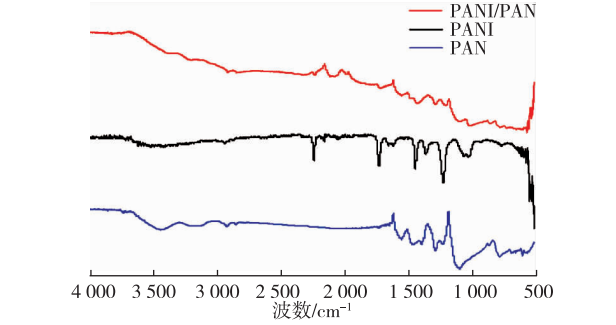


图 3 PANI 粉体、PAN 以及 PANI/PAN 纳米纤维膜的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of PANI,PAN and PANI/PAN

2.3 PANI/PAN 纳米纤维膜的电导率

从 PANI/PAN 纳米纤维膜表面选取 13 个测试点,采用四探针电阻仪测试并通过计算得到不同点的电导率,具体结果见表 1。

表 1 PANI/PAN 纳米纤维膜样品的电导率分布
Tab.1 Conductivity distribution of PANI/PAN nanofiber membrane

电导率/(S/cm)	样品数
0.007 5 ~0.009 0	1
0.009 0 ~0.010 5	3
0.010 5 ~0.012 0	4
0.012 0 ~0.013 5	1
0.013 5 ~0.015 0	1
0.015 0 ~0.016 5	1
0.016 5 ~0.018 0	1
0.019 5 ~0.021 0	1

由表 1 可以看出,PANI/PAN 纳米纤维膜的平均电导率为 0.013 S/cm,说明其具有优良的表面导电性能;另外,PANI/PAN 纳米纤维膜的电导率值在 0.008 ~0.022 S/cm 范围内波动,这是由于在实验过程中 PANI 在 PAN 纤维膜表面聚合不均匀,最终导致 PANI/PAN 纳米纤维膜电导率出现差异。

2.4 PANI/PAN 纳米纤维膜热稳定性

空气电池在使用过程中,可能因为放电作用使电池温度升高,因此作为空气电池的阴极需要具备

一定的热稳定性。

图 4 为 PAN 纳米纤维膜,PANI 粉体以及 PANI/PAN 纳米纤维膜的热重曲线和微熵热量分析曲线。

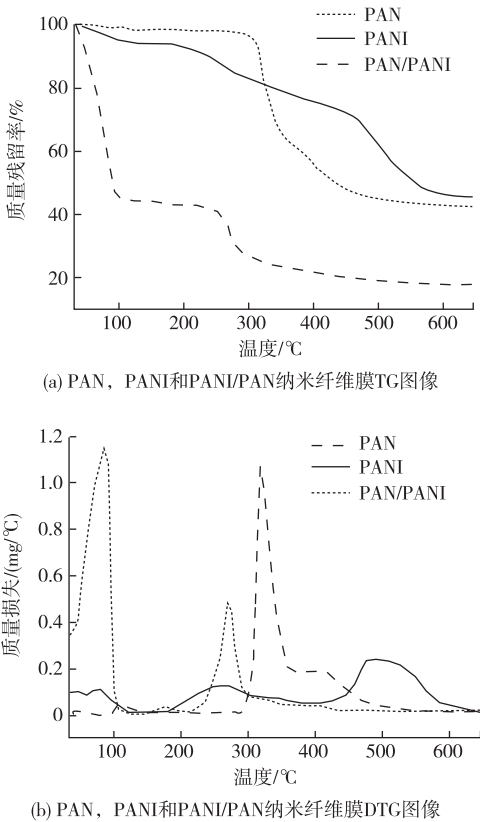


图 4 PAN,PANI 和 PANI/PAN 纳米纤维膜热稳定性测试

Fig.4 Thermal stability test of PANI,PAN, and PANI/PAN nanofibrous membranes

由图 4(a)可以看出,PAN 在 300 ℃处几乎没有质量损失,而在 300 ~ 450 ℃之间质量损失超过了 50%,其中在 320 ℃处失重速率达到最大。PANI 在 100 ℃前出现失重台阶是由于失去吸附的水分、乙醇以及掺杂酸 HCl;而在 100 ~ 200 ℃的失重则是因为 DMF 与 ANI 单体的挥发。由图 4 (b)可以看出,在 200 ~ 560 ℃之间,由于较低相对分子质量的 PANI 分解,与热重曲线拐点相对应,失重率接近 50%,并且在 490 ℃时失重速率达到最大。PANI/PAN 纳米纤维膜的多孔结构及超大的比表面积使得其能够从空气中吸附大量水分子,因此在 100 ℃前表现出明显的失重率;而后,在 100 ~ 250 ℃之间,PANI/PAN 纳米纤维膜几乎没有任何质量上的改变;在 250 ~ 280 ℃之间,由于 PANI 开始分解,因此产生了较严重的失重现象。实验结果证明,PANI/PAN 纳米纤维膜在 240 ℃以下具有优异的热稳定性,可以作为空气电池阴极使用。

2.5 PANI/PAN 纳米纤维膜的力学性能

作为空气电池阴极,纳米纤维需要一定的力学强度。文中采用最大载荷力和断裂伸长率两种方式来检测和表征 PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜的力学性能,具体结果见表 2。由表 2 可以看出,PAN 纳米纤维膜的最大载荷力的平均值为 1.40 N,断裂伸长率的平均值为 191.74%。经过原位表面聚合后制备的 PANI/PAN 纳米纤维膜,其最大载荷力的平均值增加到 1.71 N;但是,其断裂伸长率却减小到 113.04%。

表 2 PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜的力学性能
Tab.2 Tensile Performance of PAN and PANI/PAN nanofibrous membranes

样 品	最大载荷/N		断裂伸长率/%	
	PAN	PANI/PAN	PAN	PANI/PAN
1	1.26	1.49	169.4	120.3
2	1.48	1.58	194.0	122.3
3	1.53	1.76	174.9	138.0
4	1.59	1.83	207.7	94.0
5	1.16	1.88	212.7	90.2
均 值	1.40	1.71	191.7	113.0

图 5 为根据代表性的数据作图而得到了 PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜的“载荷-位移”曲线。

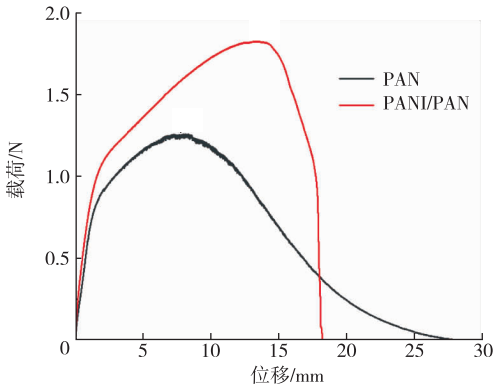


图 5 PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜的载荷-位移曲线
Fig.5 Loading-displacement curves of PAN and PANI/PAN nanofibrous membranes

由图 5 可以看出,PANI/PAN 复合纳米纤维膜所能承受的最大载荷明显增加,而其断裂伸长却相应减小,这与表 2 中的数据相符合。究其原因,可能是 PAN 纳米纤维取向性的改变。由静电纺丝得到的 PAN 纳米纤维具有一定的取向性,当 PAN 纳米纤维膜在水溶液中进行 PANI 的原位聚合时,PAN 纳米纤维原有的拓扑结构发生改变,纳米纤维之间的相对位置也随之发生变化,这就使得原本松

散的纳米纤维膜收缩,从而造成PANI/PAN纳米纤维膜断裂伸长率的减小;同时,在 PAN 纳米纤维表面聚合的 PANI 起到了桥梁作用,将原本相互分离的 PAN 纳米纤维粘合起来,增大了纳米纤维之间的亲和力,最终导致 PANI/PAN 纳米纤维膜能够承受的最大载荷增加。

2.6 纳米纤维膜的结晶结构

图 6 为 PANI,PAN 和 PANI/PAN 纳米纤维膜的 XRD 图谱。

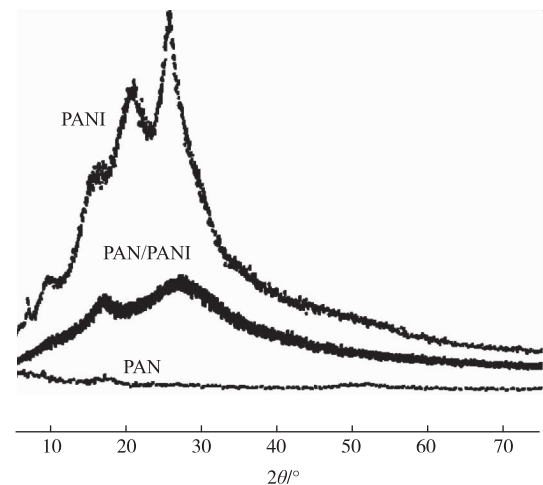


图 6 PANI 粉体,PAN 及 PANI/PAN 纳米纤维膜的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of PANI powders,PAN and PANI/PAN nanofibrous membranes

由图 6 可以看出,PAN 纳米纤维膜几乎没有衍射峰;PANI 在 10 °~40 °之间出现多个衍射峰。这是由于 PANI 在经质子酸掺杂后,分子链中的一部分 N 原子因质子化产生的阳离子与阴离子形成了类似于季铵盐的结构,使得 PANI 的分子链取向趋于有序性,并且结晶性得到了较大的改善。PANI/PAN 纳米纤维膜的 XRD 图谱中,分别在 17 °和 28 °附近出现较强的衍射峰,这与 PANI 的衍射峰相对应。

2.7 以 PANI/PAN 纳米纤维膜为阴极的空气电池放电性能

将制得的 PANI/PAN 纳米纤维膜与锌片、浸有电解液的水性薄膜组装成锌空气电池,并对电池的放电电压与放电电流进行测试,具体结果如图 7 所示。

由图 7(a)可以看出,电池的放电电流在测试开始后急剧减小,随着时间的推移,电流减小速度放缓,直至测试结束,电流值达到最小值,约为初始电流值的 43%。由图 7(b)可以看出,电池的放电电压在测试开始时急速下降,而后下降速度逐渐放缓

进入平稳阶段,所得的电压最小值为起始电压的 78%。在放电电压测试的最后阶段,电压有部分上升趋势,这可能是由于 PANI 在 PANI/PAN 纳米纤维膜上的分布不均匀,从而导致纤维膜的厚度和孔隙率不均匀,因此在一段时间的放电后,阴极上氧气得电子的速率加快致使电压上升。

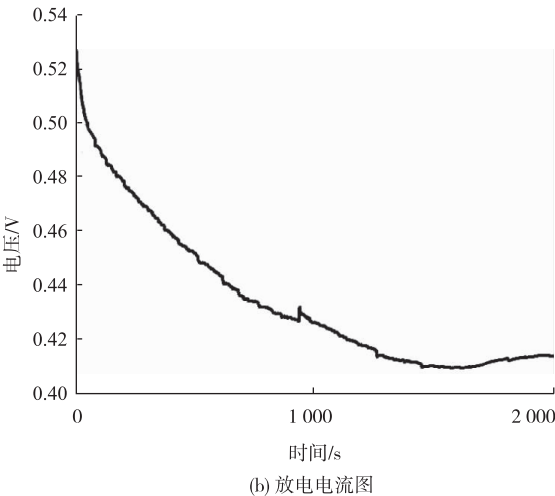
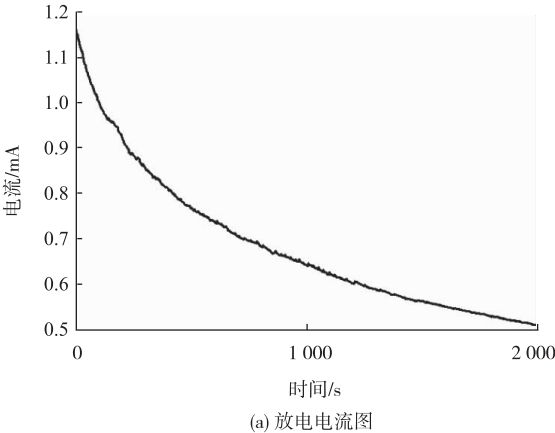


图 7 放电性能曲线

Fig.7 Discharge performance curves

3 结 语

结合静电纺丝技术与原位聚合法,制备了 PANI/PAN 纳米纤维膜,并将其应用于空气电池的阴极。SEM 分析结果显示,PANI 成功地在 PAN 纳米纤维表面进行较为规整的聚合,所得的 PANI/PAN 纳米纤维膜导电率在 0.008 ~ 0.022 S/cm 之间;PANI/PAN 纳米纤维膜的平均断裂强度为 1.70 N,平均断裂伸长率为 113.04%。以 PANI/PAN 纳米纤维膜为阴极、锌片为阳极构建空气电池,并对其放电性能进行测试。结果表明,该空气电池能够在 2 000 s 内以大于 0.5 mA 的电流和大

于 0.4 V 的电压进行稳定放电。纳米纤维结构的导电复合材料有望应用于柔性的空气电池制备,并为可穿戴电子产品供电提出新的方法。

参考文献:

[1] 王春芳,王之顺,李洪飞,等. 科技与时尚的结合——柔性可穿戴电池[J]. 化学教育,2018,39(20): 5-10.
WANG Chunfang, WANG Zhishun, LI Hongfei, et al. Combination of technology and fashion: flexible and wearable batteries [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2018, 39(20): 5-10. (in Chinese)

[2] 李晓强,张家琳,王纪冬,等. 湿法纺丝技术制备纤维状空气电池阳极及其性能[J]. 服装学报,2019,4(4): 283-287.
LI Xiaoqiang, ZHANG Jialin, WANG Jidong, et al. Preparation and performance research of fibrous zinc-air battery anode from wet-spinning [J]. Journal of Clothing Research, 2019, 4(4): 283-287. (in Chinese)

[3] 史菁菁,郭星,陈人杰,等. 柔性电池的最新研究进展[J]. 化学进展,2016,28(4): 577-588.
SHI Jingjing, GUO Xing, CHEN Renjie, et al. Recent progress in flexible battery [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(4): 577-588. (in Chinese)

[4] 张德立,喻进华,田厚宽. 静电纺丝聚合物纳米纤维力学性能表征及凝聚态结构研究进展[J]. 现代纺织技术,2019,27(3):10-15.
ZHANG Deli, YU Jinhua, TIAN Houkuan. A review on mechanical properties of electrospun polymer nanofibers;

characterization and condensed structure[J]. Advanced Textile Technology, 2019, 27(3): 10-15. (in Chinese)

[5] 赵晓明,孙嘉瑞. 导电聚苯胺的研究进展及其在纺织领域的应用[J]. 纺织科学与工程学报,2018,35(1): 153-158.
ZHAO Xiaoming, SUN Jiarui. Research progress of conductive polyaniline and its application in textile field [J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(1): 153-158. (in Chinese)

[6] 闻兴圣,王庚超. 聚苯胺/聚合物导电材料研究进展[J]. 功能高分子学报,2003,16(1): 107-112.
YAN Xingsheng, WANG Gengchao. New progress of the conductive PANI/polymer composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2003, 16(1): 107-112. (in Chinese)

[7] 牛传文. 聚苯胺复合纳米材料的制备及应用[D]. 上海:东华大学,2017: 11-15.

[8] 李福顺. PA6/PANI 纳米纤维膜制备技术与性能研究[D]. 青岛:青岛大学,2017: 15-18.

[9] 王玉姣,田明伟,曲丽君. 柔性智能聚苯胺/聚氨酯导电纳米纤维的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 137-141, 147.
WANG Yujiao, TIAN Mingwei, QU Lijun. Flexible and intelligent polyaniline/polyurethane composite nanofibers with conductive properties[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(4): 137-141, 147. (in Chinese)

(责任编辑:邢宝妹)