

多孔导电凝胶PAM/CNTs-PEG在锌-空气电池中的应用

李培枝 杨海潮 程晓亮 陈志刚 张康 王晨

Application of porous conductive gel PAM/CNTs-PEG in zinc-air batteries

LI Peizhi, YANG Haichao, CHENG Xiaoliang, CHEN Zhigang, ZHANG Kang, WANG Chen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230625.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化海藻酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶的制备与表征

Preparation and characterization of oxidized sodium alginate/polyacrylamide composite hydrogels

复合材料学报. 2017, 34(11): 2586–2592 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170220.004>

MWCNTs增强聚乙二醇-聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of MWCNTs reinforced polyethylene glycol–polyvinyl alcohol composite hydrogel

复合材料学报. 2017, 34(6): 1191–1198 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.004>

三维网笼状聚N-羟甲基丙烯酰胺/聚乙二醇半互穿网络复合相变微球的制备及热性能

Preparation and thermal properties of three-dimensional cage-like PolyN-methylethylamine/Polyethylene glycol semi-interpenetrating network composite phase change microspheres

复合材料学报. 2021, 38(4): 1098–1106 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.004>

聚丙烯酰胺对石灰稳定土早期强度和破坏形式的影响

Effect of polyacrylamide on early strength and failure form of lime stabilized soil

复合材料学报. 2021, 38(4): 1283–1291 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200730.002>

聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene glycol–modified cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol composite hydrogel

复合材料学报. 2017, 34(4): 708–713 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160819.001>

丝朊上接枝聚丙烯腈和聚丙烯酰胺复合过滤膜的性能

Properties of composite filtration membrane from silk fibroin grafted by polyacrylonitrile and polyacrylamide

复合材料学报. 2019, 36(7): 1601–1606 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181108.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230625.002

多孔导电凝胶 PAM/CNTs-PEG 在锌-空气电池中的应用



分享本文

李培枝¹, 杨海潮², 程晓亮², 陈志刚², 张康², 王晨^{*2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710016; 2. 陕西科技大学 功能助剂产业化研究院, 教育部重点实验室, 西安 710021)

摘要: 为实现锌-空气电池工业化生产, 优化其空气扩散电极性能, 使其有利于气体的扩散, 并形成更多的三相界面。导电水凝胶是由导电材料和交联聚合物网络组成, 聚合物网络提供支架, 而导电材料赋予水凝胶良好的导电性。多孔的结构可以给气体更多的扩散通路, 也有利于催化层的负载, 形成更多的三相界面。本文采用聚丙烯酰胺基水凝胶, 以聚乙二醇-2000 (PEG2000) 为制孔剂, 合成多孔聚丙烯酰胺/碳纳米管-聚乙二醇 (PAM/CNTs-PEG) 导电水凝胶。将制备的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶浸泡于乙醇溶液中, 可形成不同数量的介孔。本文研究了不同浸泡时间对于多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶在柔性锌空电池中的性能影响。实验结果表明: 乙醇浸泡 5 h 的导电凝胶电化学性能最好。当电压从 1 mA/cm^2 时的 1.23 V 到 5 mA/cm^2 时的 1.11 V , 仅衰减了 0.12 V 。 8.5 mA/cm^2 时产生最大功率密度为 77.35 mW/cm^2 , 且放电时具有 $1104.85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高克容量, 远高于其他导电凝胶。且有较好的导电性和应变灵敏度, 可应用于传感等领域。

关键词: 锌-空气电池; 导电凝胶; 聚丙烯酰胺; 聚乙二醇; 制孔剂

中图分类号: TM911.4; TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)02-0787-08

Application of porous conductive gel PAM/CNTs-PEG in zinc-air batteries

LI Peizhi¹, YANG Haichao², CHENG Xiaoliang², CHEN Zhigang², ZHANG Kang², WANG Chen^{*2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710016, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, The Youth Innovation Team of Shaanxi Universities, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to realize the industrial production of zinc-air battery, the performance of its air diffusion electrode is optimized to make it conducive to the diffusion of gas and to form more three-phase interfaces. The conductive hydrogel is composed of a conductive material and a cross-linked polymer network, the polymer network provides the scaffold, and the conductive material gives the hydrogel good electrical conductivity. The porous structure can give more diffusion paths to the gas, and is also conducive to the load of the catalytic layer, forming more three-phase interfaces. In this paper, polyacrylamide hydrogel was used to synthesize porous polyacrylamide/carbon nanotubes-polyethylene glycol (PAM/CNTs-PEG) conductive hydrogel with polyethylene glycol 2000 (PEG2000) as pore-making agent. The prepared PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels were immersed in ethanol solution to form different numbers of mesopores. The effect of different immersion time on the properties of porous PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels in flexible zinc-air cells was studied. The experimental results show that the electrochemistry performance of the conductive gel soaked in ethanol for 5 h is the best. When the voltage changes from 1.23 V at 1 mA/cm^2 to 1.11 V at 5 mA/cm^2 , the attenuation is only 0.12 V . The maximum power

收稿日期: 2023-04-19; 修回日期: 2023-05-28; 录用日期: 2023-06-11; 网络首发时间: 2023-06-26 09:44:00

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230625.002>

基金项目: 陕西省青年科技新星项目 (2023KJXX-046); 国家自然科学基金 (22008148)

Shaanxi Province Youth Science and Technology Rising Star Project (2023KJXX-046); National Natural Science Foundation of China (22008148)

通信作者: 王晨, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为油田助剂、金属-空气电池、燃料电池 E-mail: wangchenhg@sust.edu.cn

引用格式: 李培枝, 杨海潮, 程晓亮, 等. 多孔导电凝胶 PAM/CNTs-PEG 在锌-空气电池中的应用 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 787-794.

LI Peizhi, YANG Haichao, CHENG Xiaoliang, et al. Application of porous conductive gel PAM/CNTs-PEG in zinc-air batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 787-794(in Chinese).

density is 77.35 mW/cm^2 at 8.5 mA/cm^2 , and the high gram capacity of $1104.85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at discharge is much higher than that of other conductive gels. It has good electrical conductivity and strain sensitivity and can be used in sensing and other fields.

Keywords: zinc-air battery; electrical conductive gel; polyacrylamide; polyethylene glycol; hole making agent

导电水凝胶作为一种柔软湿润的材料,因特有的导电性、柔韧性和良好的生物相容性,在传感器^[1-2]、超级电容器^[3-4]等相关领域被广泛应用。锌空气电池属于金属空气电池,具有理论能量密度高($1086 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$)、安全性好、成本低及环境友好等优点^[5-6],可直接在空气氛围下使用,比锂空气电池更接近实际应用^[7-8]。

锌-空气电池要实行工业化生产,其核心部分是空气扩散电极^[9-10],如果优化其性能,就有望使其有利于气体的扩散,并形成更多的三相界面,更有利于电极的电化学反应。而导电水凝胶是由导电材料和交联聚合物网络组成,聚合物网络提供支架,而导电材料赋予水凝胶良好的导电性^[11-12]。多孔的结构^[13-14]可以给气体更多的扩散通路,也有利于催化层的负载,形成更多的三相界面。

采用聚丙烯酰胺基水凝胶,以聚乙二醇-2000为制孔剂,采用原位聚合法制备出多孔聚丙烯酰胺/碳纳米管-聚乙二醇(PAM/CNTs-PEG)导电凝胶,并研究其在锌空电池中的应用。羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为黏结剂,将聚丙烯酰胺(PAM)和碳纳米管(CNTs)黏连。聚乙二醇可溶于乙醇,将制备的PAM/CNTs-PEG导电水凝胶浸泡于乙醇溶液中,可形成不同数量的介孔。本文研究了不同浸泡时间对于多孔PAM/CNTs-PEG导电水凝胶在柔性锌空电池中的性能影响。再选取最佳浸泡时间所制备的导电水凝胶,对其进行柔性传感测试。

1 实验材料及方法

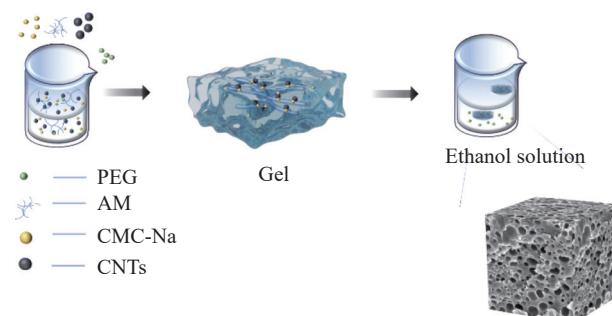
1.1 原材料

丙烯酰胺(AM),上海麦克林生化科技有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC-Na),天津市河东区红岩试剂厂;碳纳米管(CNTs),江苏先丰纳米材料科技有限公司;聚乙二醇-2000(PEG2000)、交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),天津市大茂化学试剂厂;催化剂四甲基乙二胺(TEMED),国药集团化学试剂有限公司;引发剂过硫酸铵(APS),广东光华科技股份有限公司。

1.2 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶的制备

分别称取25wt%AM、0.5wt%CNTs、0.5wt%的黏结剂CMC-Na、1wt%的制孔剂PEG2000置于

250 mL三颈烧瓶中,再加入一定量的去离子水,搅拌30 min后,得到PAM/CNTs-PEG混合溶液。再加入0.01wt%交联剂MBA、0.01wt%引发剂APS、0.1wt%催化剂TEMED,搅拌20 min倒入直径为14 mm的模具放入60℃烘箱后得到PAM/CNTs-PEG水凝胶,如图1所示。



AM—Acrylamide; CMC-Na—Sodium carboxymethyl cellulose
图1 聚丙烯酰胺/碳纳米管-聚乙二醇(PAM/CNTs-PEG)导电凝胶的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of polyacrylamide/carbon nanotubes-polyethylene glycol (PAM/CNTs-PEG) conductive gel

1.3 多孔PAM/CNTs-PEG导电凝胶的制备

将制备得到的PAM/CNTs-PEG水凝胶样品分别浸泡于乙醇溶液1、2、5和10 h。得到了一系列不同的浸泡时间的多孔PAM/CNTs-PEG水凝胶。

1.4 测试

1.4.1 表征测试

采用日本HITACHI公司的场发射扫描电子显微镜(SEM)观察不加制孔剂与加入制孔剂之后浸泡乙醇不同时间的样品微观形貌。采用INVENIO型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国Bruker公司)测定不同浸泡时间下的红外图谱。

1.4.2 孔隙率测试

采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, 美国Micromeritics ASAP 2460)分析未加制孔剂与加入制孔剂后浸泡乙醇不同时间的样品。并根据下式计算水凝胶的孔隙率:

$$\varphi = \frac{V_p}{V_p + m/\rho_{true}} \times 100\% \quad (1)$$

其中: φ 为试样的孔隙率; V_p 为试样的孔容(mL/g); m 为试样的质量(g); ρ_{true} 为试样的真实密度。

1.4.3 溶胀测试

采用平衡溶胀法对 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶进行溶胀率测试, 进一步分析凝胶的交联程度。室温下将所有比例的水凝胶样品分开放置在装有去离子水的培养皿中, 隔一定时间称一次质量, 直到溶胀平衡, 重复 3 次测试, 并根据下式计算水凝胶的溶胀率。

$$S_R = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: S_R 为试样的溶胀率; W_t 为试样吸水溶胀后的质量 (g); W_0 为试样的初始质量 (g)。

1.4.4 力学性能测试

采用伺服材料多功能高低温控制试验机 (高特威尔 (东莞) 有限公司, 规格 AI-7000-NGD), 拉伸测试以 20 mm/min 的速度进行 (导电凝胶裁成 40 mm×10 mm 的矩形, 标距长度为 20 mm)。

1.4.5 电化学性能测试

(1) 采用 Land-CT2001 A 测试系统以 1、2、3、5、3、2、1 mA/cm² 对电池进行倍率性能测试。

(2) 采用 Land-CT2001A 测试系统 (武汉胜蓝电子科技有限公司) 对电池进行恒流放电测试 (以电流密度为 2 mA/cm² 进行, 时间间隔 20 min)。并根据下式计算锌-空气电池的锌重量比容量:

$$C_m = \frac{I_d T}{W_{Zinc}} \quad (3)$$

其中: C_m 为克容量 (mA·h/g); I_d 为放电电流 2 mA/cm²; T 为放电时间 (h); W_{Zinc} 为锌片的消耗质量 (g)。

(3) 采用上海辰华 CHI660 E 电化学工作站测试电化学交流阻抗谱 (EIS), 测试频率范围 100 kHz~10 mHz, 交流电位振幅为 10 mV, 扫描速度为 5 mV/s。

(4) 采用 CHI660E 电化学工作站测试电池的极化曲线 (LSV, 在氧气条件下测得, 扫描速度为 5 mV/s)。

1.4.6 传感测试

选用最优条件的多孔导电凝胶 PAM/CNTs-PEG, 利用 CHI660E 电化学工作站进行传感测试。

2 结果与讨论

2.1 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的结构性能

用 SEM 对加入制孔剂前后的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的微观孔结构进行了表征。图 2 是未加制孔剂及加入制孔剂后不同乙醇浸泡时间制得的导电凝胶的 SEM 图像。图 2(a) 显示的是没有添加制孔剂导电凝胶的 SEM 图像。将凝胶冷冻干燥

后, 凝胶结构会因干燥而结构收缩, 内部结构更加紧实, 没有孔洞结构。而图 2(b) 为加入制孔剂后浸泡乙醇 1 h 后的导电凝胶的 SEM 图像, 可以看出加入了制孔剂, PAM 的网络依旧稳定, 但是在样品表面清晰可见少量孔洞结构, 制孔剂脱落并不多, 仅制得少量孔洞。图 2(c) 为加入制孔剂后浸泡乙醇 2 h 后的导电凝胶的 SEM 图像, 对比图 2(b) 与图 2(c) 可以清晰看出乙醇浸泡 2 h 制得的孔洞更多, 而图 2(e) 可以看出孔洞数量密集, 孔壁较薄。对比这 5 个 SEM 图像, 可以充分证明 PEG 制孔剂随着乙醇浸泡时间的增加, PEG 被慢慢置换出来, 形成更多的孔洞, 浸泡时间越长, 脱落的越多, 孔洞越多。

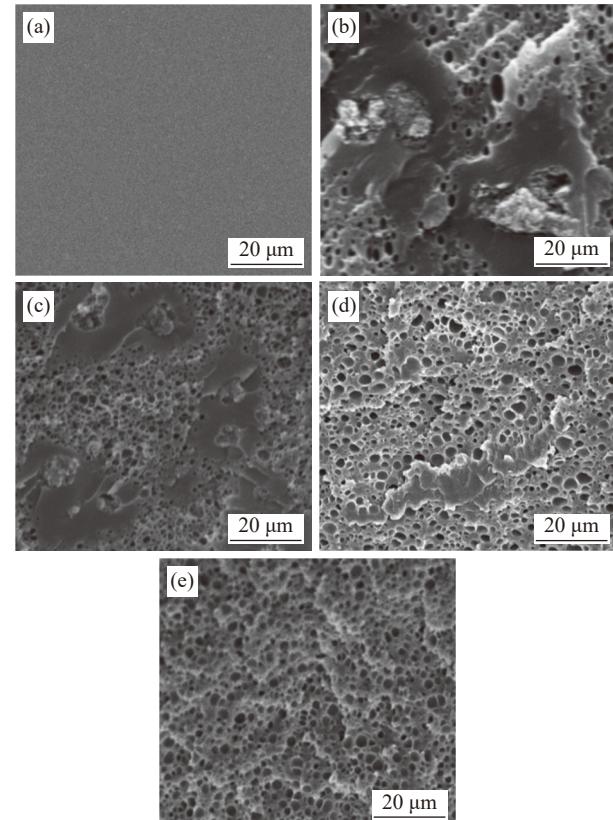


图 2 未加制孔剂 (a)、乙醇浸泡 1 h (b)、乙醇浸泡 2 h (c)、乙醇浸泡 5 h (d) 及乙醇浸泡 10 h (e) 后制得的 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of PAM/CNT-PEG conductive gel prepared after no pore-making agent (a), 1 h ethanol immersion (b), 2 h ethanol immersion (c), 5 h ethanol immersion (d) and 10 h ethanol immersion (e)

这些高孔隙为氧气的迁移与运输提供更多的扩散通路, 也有利于催化层的负载, 形成更多的三相界面。

2.2 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的红外性能

由图 3 可知, 1 107 cm⁻¹ 处和 1 397 cm⁻¹ 处的

特征吸收峰是由 PEG 中的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 和 C—O 键的拉伸振动引起的^[15]。可以看出其亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 和 C—O 键的拉伸振动引起峰随着浸泡时间的增加而越来越小, 这说明乙醇浸泡时间的增加, 制孔剂随之脱落的越多^[16], 当浸泡乙醇 10 h 时, PEG 的峰最小。这充分证明 PEG 制孔剂随着乙醇浸泡时间的增加, PEG 被慢慢置换出来, 形成更多的孔洞, 浸泡时间越长, 脱落的越多, 孔洞越多。

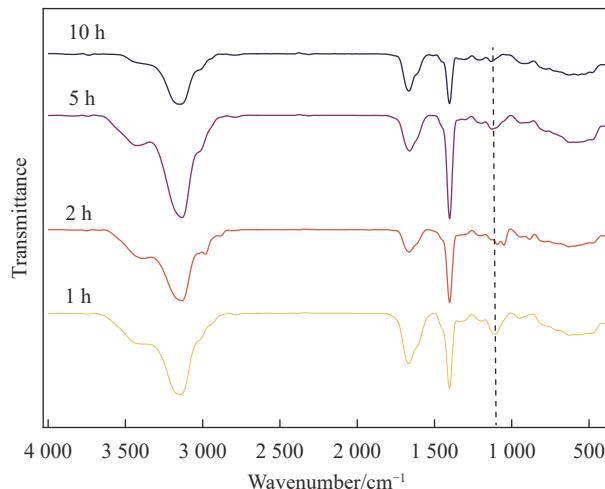


图 3 加入制孔剂后不同乙醇浸泡时间下的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of PAM/CNT-PEG conductive hydrogels at different ethanol soaking time after adding pore-making agent

2.3 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的溶胀性能

水凝胶是一种特殊的聚合物, 不仅仅可以在水中溶胀, 还能够吸收水分, 但是不会溶解在水中, 在达到溶胀平衡的情况下, 水凝胶依然能保持其现有的形状, 因此也称之为含水水凝胶^[17]。

因此探究了不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的溶胀情况, 如图 4 所示, 所有导电水凝胶的溶胀率都随着溶胀时间的变化先是增大最后达到平衡溶胀状态, 但不同介孔数量的导电凝胶其吸水溶胀率不同。未加制孔剂的导电凝胶仅为 419.07%, 乙醇浸泡 10 h 的导电凝胶在 24 h 的溶胀率高达 826.36%, 且曲线仍然处于上升阶段, 只是上升趋势减缓但并未停止。这是由于未加制孔剂的导电凝胶的少孔结构影响和阻碍了水分子渗透到凝胶内部, 而加入制孔剂的导电凝胶的多孔结构则促进了水分子的渗透, 且多孔结构为水分子提供了更多储存空间, 因此多孔导电凝胶的溶胀度得到了极大的提高^[18]。因此溶胀曲

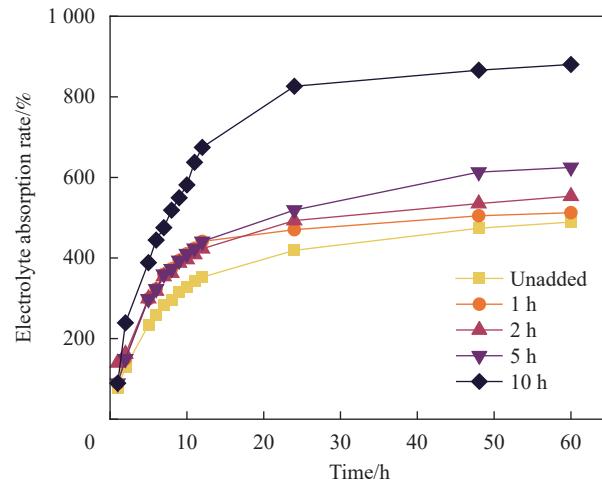


图 4 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的溶胀曲线

Fig. 4 Swelling curves of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG or with PEG for different ethanol immersion time

线证明了将 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶浸泡于乙醇溶液中, 随着浸泡时间的增加, 介孔数量越多, 其溶胀吸水性越好。

2.4 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的孔隙性能

分别对这 5 种导电凝胶采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET) 进行分析。孔隙特征可结合扫描电镜仪器分析, 可以清晰看出随着制孔剂的加入, 浸泡乙醇时间的增加, 孔隙率逐渐增加。未加制孔剂的 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶仅有 3.96% 的孔隙率, 相比于 1 h (6.50%)、2 h (27.35%) 及 5 h (65.71%), 加入制孔剂之后乙醇浸泡 10 h 时有最高的孔隙率 95.89%, 具体如表 1 所示。然而, 孔隙率过大可能导致电极 “水淹” 导致氧气供应不足, 影响反应效率和电池寿命。

表 1 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的孔隙率

Table 1 Porosity of PAM/CNTs-PEG conducting hydrogels without PEG and with PEG in different ethanol soaking time

Sample	Pore volume/(mL·g⁻¹)	Density ρ /(g·cm⁻³)	Porosity/%
Unadded	0.0070	1.2129	3.96
1 h	0.0065	1.3217	6.50
2 h	0.0374	1.2364	27.35
5 h	0.2194	1.0754	65.71
10 h	4.7320	1.0206	95.89

2.5 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的力学性能

由图 5 可以清楚看出导电水凝胶浸泡于乙醇 5 h 后, 其应变性能最好。当浸泡乙醇 5 h 时, 导电水凝胶的断裂应力达到最大值 (160 kPa), 而伸

长可达到 255.6%; 可以拉伸超过 2 倍未浸泡乙醇的导电水凝胶的长度(断裂应力为 12 kPa, 伸长量为 112.3%)^[19]。浸泡乙醇 1 h 的导电水凝胶的伸长量最大为 396%, 但其断裂应力没有乙醇浸泡 5 h 的样品好, 仅为 56 kPa。PEG 作为制孔剂, 均匀地分布在水凝胶的网络中, 当浸泡乙醇时间过短时, 制孔剂脱落较少, 水凝胶网状结构因黏结剂的存在而存在分子链相对固定, 不易运动, 表现为力学性能差^[20]。随着浸泡时间的增加, 制孔剂随之脱落, 凝胶的网状结构加之制孔剂形成的孔洞结构, 因此宏观上表现出一定的力学强度和韧性, 但是浸泡时间越久, 制得的孔洞越多, 其结构越松散, 反而力学性能变差。

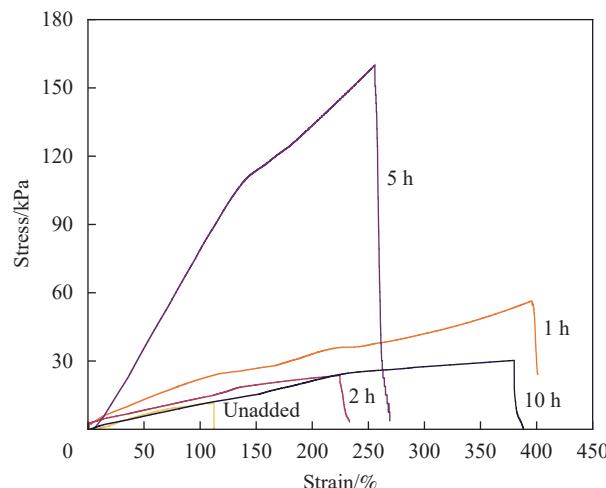


图 5 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG or with PEG for different ethanol immersion time

因此在导电水凝胶浸泡于乙醇 5 h 时, 其力学性能最好, 能更好地应用于柔性传感等领域^[21]。

2.6 多孔 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的电化学性能

2.6.1 倍率性能测试

分别对这 5 种导电凝胶组装成的锌-空气电池在不同电流密度下测试其倍率性能, 如图 6 所示。可以看出, 乙醇浸泡 5 h 时的导电凝胶的电压最高也最稳定, 从 1 mA/cm² 时的 1.23 V 到 5 mA/cm² 时的 1.11 V, 共降低了 0.12 V, 而从初始的放电电流 1 mA/cm² 逐渐增加到 5 mA/cm², 然后又回到 1 mA/cm², 放电电压几乎恢复到初始值, 证明了其优异的电池倍率性能^[22]。未加 PEG 制孔剂的导电凝胶电压比其他 4 个样品的电压都低, 在 5 mA/cm² 电流密度下放电电压仅为 0.64 V, 这证

明多孔结构确实有利于氧气的进入, 从而提高电池的电化学性能。当浸泡乙醇时间逐渐增加时, 其电池的放电性能也在逐渐增加, 在浸泡 5 h 时性能最优, 但当其浸泡 10 h 时, 制孔剂脱落的过多时, 其导电凝胶结构过于疏松, 电解液将会淹没电极, 从图中能看出电压下降过多, 从 1 mA/cm² 时的 1.15 V 到 5 mA/cm² 时的 0.72 V, 共降低了 0.43 V。

2.6.2 极化性能测试

图 7 为 5 种导电凝胶分别组装成锌-空气(ZAB)测得的极化曲线。图 8 是根据图 7 的极化曲线得出的最大功率密度曲线。从图 7 可以看出浸

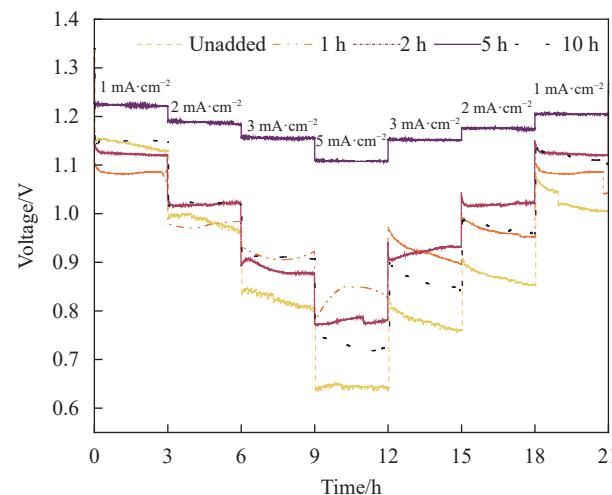


图 6 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的倍率性能

Fig. 6 Rate performance of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG or with PEG for different ethanol immersion time

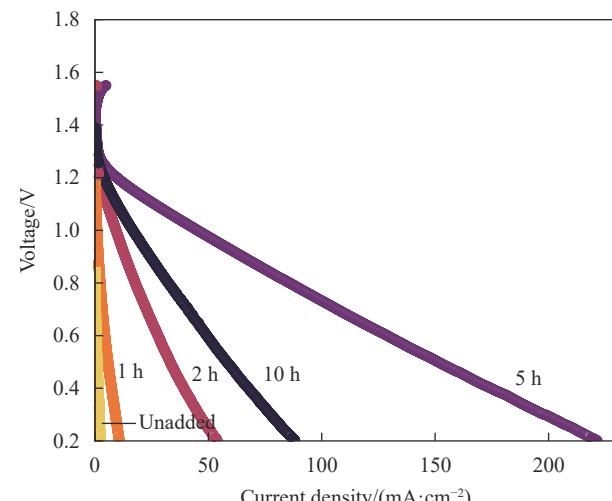


图 7 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG and with PEG in different ethanol soaking time

泡乙醇 5 h 的导电凝胶的充放电性能最好。由图 8 可以看出浸泡乙醇 5 h 的导电凝胶在 128.50 mA/cm^2 时产生最大的峰值功率密度 77.35 mW/cm^2 。均远高于其他导电凝胶，拥有最好的充放电性能。在未加入制孔剂及浸泡乙醇 1、2、10 h 后测试得到的最大功率分别为 0.62 、 2.95 、 16.75 、 29.63 mW/cm^2 。这巨大差距还是源于其结构的变化，大量且密集的微孔结构能够有利于催化层的负载，且提高氧气的利用率，证明乙醇浸泡 5 h 时，更利于氧气的进入及在空气阴极上的传质，让其电化学性能更优异。

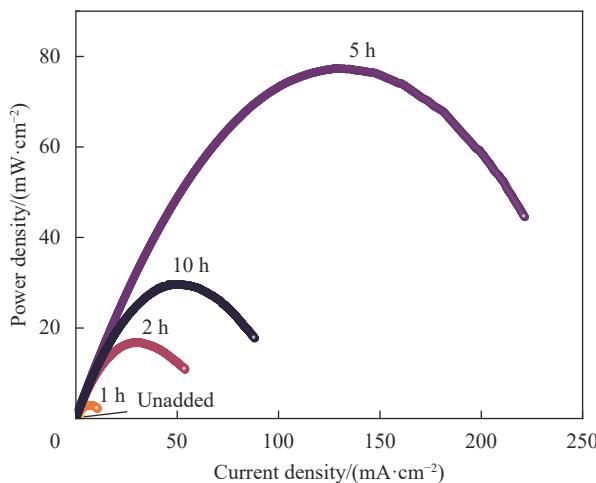


图 8 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的最大功率密度曲线

Fig. 8 Maximum power density curves of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG or with PEG for different ethanol immersion time

2.6.3 放电性能测试

以 2 mA/cm^2 的电流密度分别对浸泡乙醇不同时间的导电水凝胶组装成的锌-空气 (ZAB) 进行恒流放电测试。如图 9 所示，在浸泡时间为 5 h 时的导电水凝胶组装的电池具有比其他浸泡时间更高的稳定放电电压，且具有 $1104.85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高克容量，相对于未加 ($590.90 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、乙醇浸泡 1 h ($778.80 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、乙醇浸泡 2 h ($709.28 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 及乙醇浸泡 10 h ($811.54 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。当浸泡时间越短，制备的孔洞越少，氧气的进入越艰难或越缓慢，其电化学性能更差^[23]。由图可知未加 PEG 制孔剂的导电凝胶其放电电压不仅低而且放电不稳定，其克容量也低 ($590.90 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)，当随着浸泡时间的不断增加，导电凝胶孔洞数量也随之增加，促进了氧的扩散，在空气阴极中建立丰富的三相界面并加速传质，因此其放电电压变高，放电更

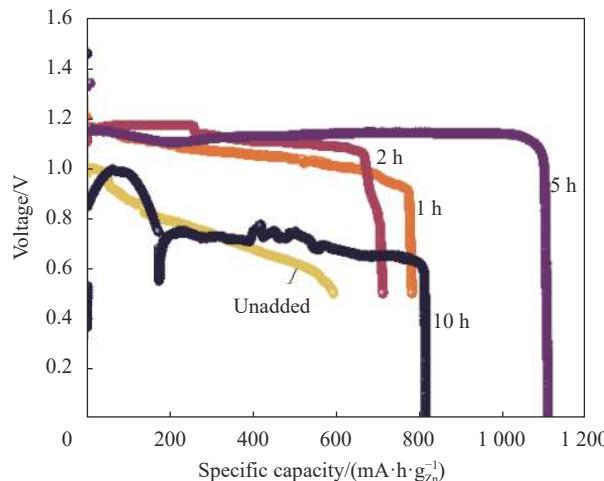


图 9 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的放电曲线

Fig. 9 Discharge curves of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG and with PEG added for different ethanol soaking time

稳定。但当浸泡时间过长，如浸泡 10 h，孔洞过多时，电解液随着过多的孔洞进入导电凝胶中，淹没电极，其电化学性能反而变差。

2.6.4 交流阻抗性能测试

图 10 为 5 种导电凝胶分别组装成 ZAB 测得的放电前的交流阻抗图谱。其斜率主要反映电极材料电容器的好坏。中频区与 x 轴成 45° 角的直线是 Warburg 阻抗，主要是由于传质和扩散引起的^[24]。高频区曲线与 x 轴的交点为电容器的接触电阻 R_b ，其主要由电解质的电导率、电极材料的内阻和接触电阻决定。由插图可以看出乙醇浸泡 5 h 的 R_b 最小仅为 4.02Ω ，其他的未加 PEG 及浸泡 1、2 和

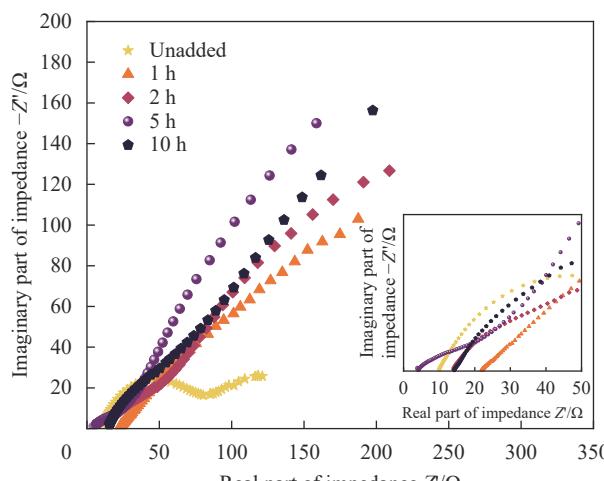


图 10 未加 PEG 及加入 PEG 不同乙醇浸泡时间的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的交流阻抗图谱

Fig. 10 EIS impedance profiles of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogels without PEG or with PEG for different ethanol immersion time

10 h 的 R_b 值分别为 9.94、21.93、14.19、14.28 Ω 。由图明显可以看出 Warburg 阻抗的大小顺序为 5 h < 10 h < 2 h < 1 h < 未加 PEG。这证明 PEG 制孔剂对电池性能的影响巨大, 且在浸泡乙醇 5 h 时, 导电凝胶的电化学性能最优异。

2.7 传感性能测试

图 11 为选取最优条件的多孔 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶, 将其进行柔性传感测试。碳纳米管的加入使水凝胶具有良好的导电性, 用 200 g 的砝码对浸泡乙醇 5 h 的多孔 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶按压, 得到了该图, 证明了该导电水凝胶有较好的导电性和较高的应变灵敏度, 可以满足监测人体日常运动的需要^[25]。

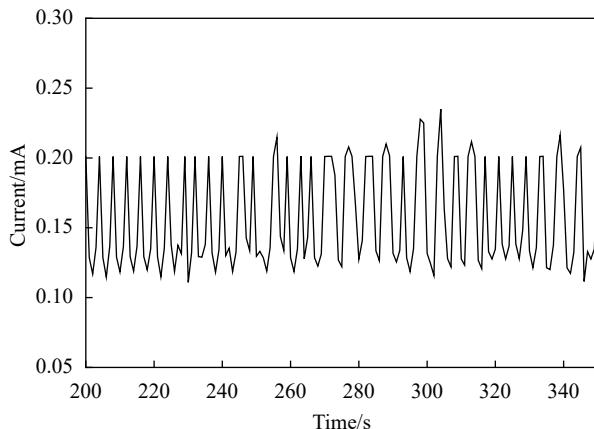


图 11 加入 PEG 乙醇浸泡 5 h 的 PAM/CNTs-PEG 导电水凝胶的传感图

Fig. 11 Sensing diagram of PAM/CNTs-PEG conductive hydrogel immersed in ethanol for 5 h with PEG

3 结论

本文采用聚丙烯酰胺基水凝胶, 以聚乙二醇-2000 (PEG2000) 为制孔剂, 采用原位聚合法制备了多孔聚丙烯酰胺/碳纳米管-聚乙二醇 (PAM/CNTs-PEG) 导电凝胶, 再将其放入乙醇中浸泡, 随着浸泡时间的增加, 制孔剂 PEG 随之脱落, 形成多孔 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶, 再将其进行结构分析, 力学性能测试及电化学测试。实验结果表明: 这种多孔结构提高了氧气的进入量, 提供了更多的三相界面, 大大改善了空气阴极的电化学性能。

(1) 对浸泡乙醇 5 h 的 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶进行倍率性能测试。当电压从 1 mA/cm^2 时的 1.23 V 到 5 mA/cm^2 时的 1.11 V, 仅衰减了 0.12 V, 而从初始的放电电流 1 mA/cm^2 逐渐增加到

5 mA/cm^2 , 然后又回到 1 mA/cm^2 , 放电电压几乎恢复到初始值。说明其具有高度的可逆性及稳定的放电窗口。

(2) 对 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶进行了最大功率密度测试, 浸泡乙醇 5 h 的导电凝胶在 128.50 mA/cm^2 时产生最大的峰值功率密度 77.35 mW/cm^2 。均远高于其他导电凝胶, 拥有最好的充放电性能。

(3) 对 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶进行了放电性能测试, 浸泡乙醇 5 h 的导电凝胶具有更高的稳定放电电压, 且具有 1 104.85 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的高克容量, 相对于未加 (590.90 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)、乙醇浸泡 1 h (778.80 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)、乙醇浸泡 2 h (709.28 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 及乙醇浸泡 10 h (811.54 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。

(4) 对 PAM/CNTs-PEG 导电凝胶进行了阻抗测试, 可以看出 Warburg 阻抗的大小顺序为 5 h < 10 h < 2 h < 1 h < 未加 PEG。这证明 PEG 制孔剂对电池性能的影响巨大, 且在浸泡乙醇 5 h 时, 导电凝胶的电化学性能最优异。

(5) 再对浸泡乙醇 5 h 的导电凝胶进行柔性传感测试, 证明该导电水凝胶有较好的导电性和较高的应变灵敏度, 可以满足监测人体日常运动的需要。

参考文献:

- [1] GÖHLLERT T, SILES P F, PÄSSLER T, et al. Ultra-thin all-solid-state micro-supercapacitors with exceptional performance and device flexibility[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 387-392.
- [2] ZHU T, NI Y, BIESOLD G M, et al. Recent advances in conductive hydrogels: Classifications, properties, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(2): 473-509.
- [3] SONG Y, NIU L, MA P, et al. Rapid preparation of anti-freezing conductive hydrogels for flexible strain sensors and supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 10006-10017.
- [4] NISHIDE H, OYAIKU K. Toward flexible batteries[J]. *Science*, 2008, 319(5864): 737-738.
- [5] WANG J, WU H, GAO D, et al. High-density iron nanoparticles encapsulated within nitrogen-doped carbon nanoshell as efficient oxygen electrocatalyst for zinc-air battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 387-396.
- [6] HAN X, WU X, ZHONG C, et al. NiCo₂S₄ nanocrystals anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-

- air batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 541-550.
- [7] FU J, CANO Z P, PARK M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1604685.
- [8] YOO H D, MARKEVICH E, SALITRA G, et al. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Materials Today*, 2014, 17(3): 110-121.
- [9] AASEN D, CLARK M, IVEY D G. A gas diffusion layer impregnated with Mn_3O_4 -decorated N-doped carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction in zinc-air batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2019, 2(10): 882-893.
- [10] WANG R, CHEN Z, HU N, et al. Nanocarbon-based electrocatalysts for rechargeable aqueous Li/Zn-air batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(14): 1745-1763.
- [11] ZHU Y, LIN L, CHEN Y, et al. Extreme temperature-tolerant conductive gel with antibacterial activity for flexible dual-response sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56470-56479.
- [12] WEI J, XIAO P, CHEN T. Water-resistant conductive gels toward underwater wearable sensing[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(42): 2211758.
- [13] CHEN L, ZHANG W, DONG Y, et al. Polyaniline/poly(acrylamide-co-sodium acrylate) porous conductive hydrogels with high stretchability by freeze-thaw-shrink treatment for flexible electrodes[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(3): 1900737.
- [14] WANG S, GUAN S, ZHU Z, et al. Hyaluronic acid doped-poly(3, 4-ethylenedioxothiophene)/chitosan/gelatin (PEDOT-HA/Cs/Gel) porous conductive scaffold for nerve regeneration[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 71: 308-316.
- [15] LI Z H, LIU W T, LI Z Y, et al. Swelling and thermal properties of porous PNIPAM/PEG hydrogels prepared by radiation polymerization[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2013, 24(2): 17-24.
- [16] 李健昱, 徐朝阳, 周欢, 等. 多孔PVA/CNFs复合水凝胶的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(15): 56-60.
- LI Jianyu, XU Chaoyang, ZHOU Huan, et al. Preparation and properties of porous PVA/CNFs composite hydrogel[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(15): 56-60(in Chinese).
- [17] 张思雨. 基于MXene导电水凝胶的制备及性能研究[D]. 西宁: 青海师范大学, 2022.
- ZHANG Siyu. Preparation and properties of conductive hydrogel based on MXene [D]. Xining: Qinghai Normal University, 2022(in Chinese).
- [18] SHI Y, YU G H. Designing hierarchically nanostructured conductive polymer gels for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2466-2477.
- [19] 石奋玲, 杜莹, 逯帅帅, 等. 基于甜菜碱的两性离子导电水凝胶的合成及性能[J]. *印染*, 2023, 49(1): 49-52.
- SHI Fenling, DU Ying, LU Shuaishuai, et al. Synthesis and properties of zwitterionic conductive hydrogel based on betaine[J]. *Dyeing and Finishing*, 2023, 49(1): 49-52(in Chinese).
- [20] 汪峰. 可拉伸导电水凝胶设计及其制备方法与储能器件应用研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2022.
- WANG Feng. Design and preparation of stretchable conductive hydrogel and its application to energy storage devices[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2022(in Chinese).
- [21] 魏垂高, 周丽娜, 张宇彪, 等. 基于导电水凝胶的柔性电子皮肤传感器研究[J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(11): 1149-1157.
- WEI Chuigao, ZHOU Lina, ZHANG Yubiao, et al. Research on flexible electronic skin sensor based on conductive hydrogel[J]. *Electronic Components & Materials*, 2022, 41(11): 1149-1157(in Chinese).
- [22] 李媛. 基于中性凝胶聚合物电解质的柔性锌空气电池研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- LI Yuan. Research on flexible zinc-air battery based on neutral gel polymer electrolyte[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019(in Chinese).
- [23] 程时富. 多孔炭材料的制备及其电化学性能[D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- CHENG Shifu. Preparation and electrochemical properties of porous carbon materials[D]. Shanghai: East China Normal University, 2020(in Chinese).
- [24] 陈东方, 裴普成, 宋鑫, 等. 锌空燃料电池电化学阻抗等效电路模型[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2020, 60(2): 139-146.
- CHEN Dongfang, PEI Pucheng, SONG Xin, et al. Electrochemical impedance equivalent circuit model for zinc-air fuel cells[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2020, 60(2): 139-146(in Chinese).
- [25] MA M, SHANG Y, SHEN H, et al. Highly transparent conductive ionohydrogel for all-climate wireless human-motion sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129865.