

PVDF 复合粘结剂的制备及其 锌空电池电化学稳定性研究

金虹*, 周来宏, 查国君, 苏强, 丁海峰, 刘琛, 倪萍
(新余学院 新能源科学与工程学院, 江西 新余 338004)

摘要:通过调控 Nafion 和 PVDF 组成比例制备 PVDF 复合粘结剂(10% PVN),并用于组装 FeMOF-10% PVN 锌空电池。通过锌空电池长时间充放电循环电化学测试,研究复合粘结剂对电池长期运行微观结构及性能的影响。结果表明,经过 170 h 长时间充放电循环,10% PVN 复合粘结剂可以显著抑制 Fe-MOF 催化层脱落和团聚,较好地保持催化剂粒子原有的形貌和结构。170 h 充放电循环后,FeMOF-10% PVN 电池的峰功率密度衰减率仅为 7.6%,不到 FeMOF-N 组装电池衰减率(74.0%)的 1/9。因此,10% PVN 复合粘结剂可以有效提升 Fe-MOF 锌空电池催化层长期运行稳定性。

关键词:锌空电池;PVDF;Fe-MOF 衍生催化剂;稳定性

中图分类号:TM911.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.033

Preparation of PVDF composite binder and study on its electrochemical stability in zinc-air battery

JIN Hong*, ZHOU Lai-hong, ZHA Guo-jun, SU Qiang, DING Hai-feng, LIU Chen, NI Ping
(School of New Energy Science and Engineering, Xinyu University, Xinyu 338004, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) composite binder (referred to as 10% PVN) is prepared through adjusting the composition ratio of Nafion and PVDF, and used to assemble FeMOF-10% PVN zinc-air battery. Through long-term charge-discharge cycle electrochemical tests for the zinc-air battery, the effects of the composite binder on the micro-structure and performance of the battery during long-term operation are studied. Study results show that after 170 h of long-term charge-discharge cycling, the 10% PVN composite binder can significantly inhibit the shedding and agglomeration of Fe-MOF catalyst layer, and maintains better the original morphology and structure of the catalyst particles. After 170 h of charge-discharge cycling, the peak power density of FeMOF-10% PVN battery decays 7.6% only, which is less than one-ninth of the decay rate (74.0%) of the FeMOF-N assembled battery. Therefore, the 10% PVN composite binder can effectively improve the long-term operation stability of Fe-MOF zinc-air battery catalyst layer.

Key words: zinc-air battery; PVDF; Fe-MOF derived catalyst; stability

锌空电池是一种以金属锌为电池负极、吸附的空气中的氧气为电池正极的新型能源电池。锌空电池理论能量密度是锂离子电池的 5 倍以上。因其成本低廉、安全性高,具有广泛应用空间和市场^[1-4]。然而,缓慢的阴极氧还原析出反应直接导致电池转换效率低下,从而影响电池的电化学性能。金属有机骨架材料(MOF)有着出色的可调功能性、大孔隙率和高比表面积的优点^[5],尤其是其中 Fe-MOF 材料性能优异、价格低廉,是锌空电池理想的非贵金属催化剂之一。然而,在实际电池应用中,长时间的充放电循环会导致催化层电极材料从扩散层脱落,从而使电池长期运行性能下降。因此,改善粘合剂来提升电池长期运行中催化剂的稳定性,对提升

该类电池寿命至关重要。

在锌空电池中,Nafion 作为主流的粘结剂,可以在催化层内形成一个连续的网络,顺利传送质子,显著提高电极性能^[6]。但其有着低湿度、高制造成本的缺点^[7],且其亲水性较高,长期处于水性体系电池中极易发生水淹,从而限制催化剂活性发挥,导致催化层变形脱落,这些问题对锌空电池的稳定性产生重要影响。与 Nafion 相比,聚偏二氟乙烯(PVDF)作为第一代电池粘结剂,具有稳定的化学结构和良好的机械性能,在众多商业化电池领域均发挥了良好的粘结作用^[8-9]。然而,PVDF 粘结剂导电能力差,且随着电池循环次数的增多极片的电子传导性能和离子传导性能均会逐渐降低,这大大限制了

收稿日期:2024-06-06;修回日期:2025-01-31

基金项目:江西省自然科学基金项目(20224BAB204009);江西省教育厅科技项目(GJJ2202205,GJJ212319)

作者简介:金虹(1983-),女,博士,副教授,主要研究方向为新能源电极材料,通讯联系人,hjin00@126.com。

PVDF 作为电池粘结剂的发展^[10-11]。在之前的研究中,尝试将聚四氟乙烯(PTFE)与 Nafion 复合,提升粘结剂性能,取得了一定的效果^[12]。为了进一步探究复合粘结剂对非贵金属催化剂组装锌空电池的运行稳定性影响机制,采用自制的 Fe-MOF 衍生碳材料做为电池催化剂,将稳定的 PVDF 与高质子传导性的 Nafion 材料复合做粘结剂,通过优化粘结剂的浓度及组成,改善催化层的微观结构,探究非贵金属催化层稳定性提升机制。

1 实验部分

1.1 空气阴极制备及电池组装

复合粘结剂的制备:首先,称取 1 g PVDF(上海麦克林生化科技股份有限公司生产)粉末置于 50 mL 烧杯中,加入 9.5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),在室温条件下持续搅拌 10 h 至 PVDF 完全溶解得到 10% PVDF 乳液。然后,将 Nafion 溶液(5%,DU PONT)与 10% PVDF 乳液按体积比 20:1 混合,持续搅拌 24 h 至浆料完全混合均匀,即获得 10% PVN 复合粘结剂。

电极制备及电池组装:将 2 mg 的 Fe-MOF 衍生碳催化剂(自制)、780 μL 乙醇(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产)和 2 μL 粘合剂混合并超声振荡 1 h,直至混合浆料呈均匀油墨状。然后将混合浆料滴加到泡沫镍扩散层上,室温下晾干制得空气阴极。试验中所用粘合剂分别为:Nafion(5%,DU PONT,样品记为 FeMOF-N)、10% PVDF(样品记为 FeMOF-10% PV)、Nafion & PVDF 混合粘结剂(样品记为 FeMOF-10% PVN)。将滴加好的电极组装成锌空电池,组装完的电池与装有 6 mol/L KOH 溶液的储液瓶和循环泵连接起来,其中锌空电池的工作面积为 1 cm^2 。

1.2 催化层的物理表征

利用 ZEISS EVO MA10 型扫描电子显微镜对循环前后电极表面的微观形貌与结构进行拍照观察。

1.3 锌空电池的电化学测试

锌空电池的电化学性能主要采用传统的二电极体系,应用电化学测试工作站(CS2350m,武汉科思特仪器股份有限公司生产)进行测试。测试方法包括:线性扫描伏安法(LSV),其测试电位范围 1.5 ~ 0.4 V,扫描速率为 10 mV/s,电位间隔为 0.5 mV。充电测试,电位范围为 1.5 ~ 3 V。开路电压(OCP)测试,时间为 400 s。电池的循环稳定性采用蓝电电

池测试系统(CT3002a,武汉市蓝电电子有限公司)进行分析。循环充放电(Charge discharge cycling, CDC)测试并记录电池在每个循环周期内的电压、电流、容量等数据,具体测试条件为:10 mA/cm^2 恒流充电 10 min,静止 1 min,10 mA/cm^2 恒流放电 10 min,电压保护为 -5 V/5 V,测试时长 170 h。

2 结果与讨论

2.1 催化层微观形貌分析

为了探究催化层在电池长期充放电过程中的微观结构和形貌变化,分别对 FeMOF-N 和 FeMOF-10% PVN 所组装电池 170 h 循环前后电极催化层表面的微观形貌进行 SEM 分析,结果如图 1 所示(主图为催化层放大 100 倍的照片,右上为局部催化层放大 10 000 倍照片)。

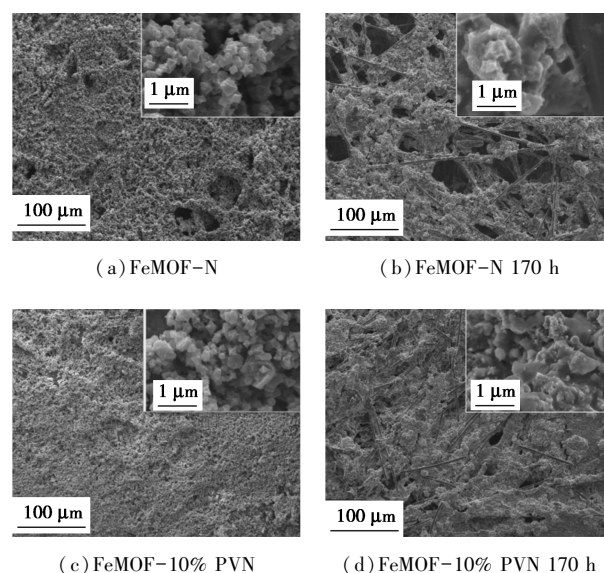


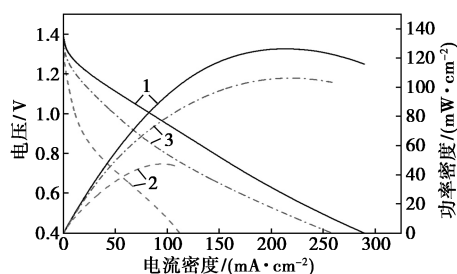
图 1 电极催化层表面 SEM 图

由图 1(a)可知,循环前样品碳纤维扩散层表面大部分被催化层均匀覆盖。其局部放大的 Fe-MOF 衍生碳催化剂颗粒呈现均匀的正八面体结构,且均匀分布在电极表面,颗粒大小约为 100 nm。从图 1(b)可以看出,经过 170 h 充放电循环后,FeMOF-N 电池催化层表面有大量的孔洞,有部分催化层脱落,并伴有扩散层碳纤维大量裸露。从局部放大照片也可以看出,催化剂原有规整结构消失,颗粒发生了明显团聚增大。可见,在长时间充放电循环电解液的冲刷过程中,FeMOF-N 电池催化层发生了严重的团聚和脱落,电极结构也遭到了巨大的破坏。由图 1(c)可以看出,循环前 FeMOF-10% PVN 样品表面被催化层均匀覆盖,表面平整且严密。与 FeMOF-N

样品相比,表面催化层覆盖度更高。从图 1(c) 的局部放大图中可以明显看出,Fe-MOF 催化剂粒子均匀附着在碳纤维上,与 FeMOF-N 样品相似,催化剂颗粒呈现明显的正八面体结构,颗粒之间留有均匀孔隙分布。从图 1(d) 中可以看出,FeMOF-10% PVN 电池 170 h 充放电循环后催化层表面形态几乎没有明显变化,表面依然十分平整。局部放大电镜照片中可以看出,催化层表面催化剂颗粒没有发生明显团聚,分布比较均匀。由此可见,Nafion 粘结剂在电解液长时间冲刷下由于缺乏疏水网络,会导致催化剂发生严重的机械性脱落,也将大大影响长时间运行后的电池性能^[12]。而化学性能稳定、抗酸碱腐蚀性好且具有一定疏水性的 PVDF 很好地平衡了 Nafion 的亲疏水性^[13-14],进而保障了催化层微观结构和形貌的稳定。微观结构的稳定将直接影响电池长期运行的性能和电池使用寿命。

2.2 粘结剂对电池初始性能的影响

为了进一步研究电池长期运行性能情况,采用电化学方法对组装电池进行性能测试。不同粘结剂配比制备的电极样品组装电池性能对比曲线如图 2 所示。



1—FeMOF-N; 2—FeMOF-10% PV; 3—FeMOF-10% PVN

图 2 FeMOF-N、FeMOF-10% PV 和 FeMOF-10% PVN 所组装的电池的放电曲线和功率密度曲线

由图 2 可知,FeMOF-10% PV 电池的峰功率密度为 47.5 mW/cm^2 ,只有 FeMOF-N 电池峰功率密度 (125.9 mW/cm^2) 的 37.7%。这是由于 PVDF 具有电绝缘性能,直接使用 PVDF 充当粘结剂会大大降低催化层的电子传导率,进而导致电催化活性受限和电池性能降低。FeMOF-10% PVN 电池的峰功率密度为 106.2 mW/cm^2 ,达到 FeMOF-N 电池的峰功率密度的 84.4%,由此可见,锌空电池催化层中应用复合粘结剂能够更好地保持电池初始性能。这是由于 Nafion 作为质子导体,可以在催化层内形成一个连续的网络,在电池初始性能发挥重要的质子

传导作用。

2.3 电池稳定性分析

为了进一步分析粘结剂对电池稳定性的影响,分别对 FeMOF-10% PVN 电池和 FeMOF-N 电池采用电化学恒流充放电方法进行长期充放电循环稳定性研究。FeMOF-10% PVN 电池和 FeMOF-N 电池的 170 h 恒流充放电曲线如图 3 所示。

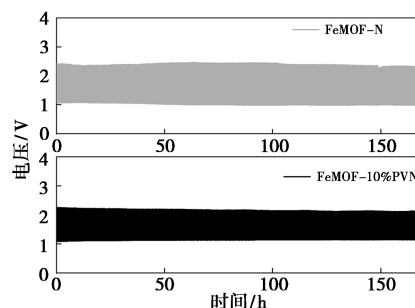
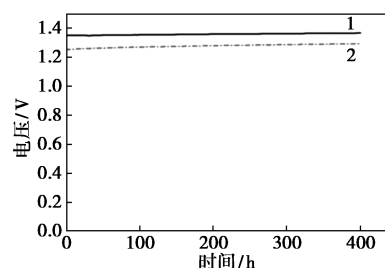


图 3 FeMOF-N 和 FeMOF-10% PVN 电池的恒流充放电曲线

由图 3 中可以看出,FeMOF-N 电池初始电位窗口为 $2.418 \sim 1.071 \text{ V}$,170 h 循环后电位窗口为 $2.308 \sim 0.999 \text{ V}$ 。通过计算可知,FeMOF-N 电池充放电循环效率由初始的 44.3% 下降为循环后的 43.2%。与 FeMOF-N 电池相比,FeMOF-10% PVN 电池运行更加平稳,其初始电位窗口为 $2.258 \sim 1.092 \text{ V}$,170 h 循环后电位窗口为 $2.129 \sim 1.145 \text{ V}$ 。FeMOF-10% PVN 电池初始充放电效率为 48.5%,经过 170 h 充放电循环后效率为 53.8%,FeMOF-10% PVN 电池充放电效率没有下降,反而提高了 5.3%。由此可见,在 170 h 循环测试过程中,FeMOF-10% PVN 组装电池比 FeMOF-N 电池充放电稳定性更好,这与其微观结构表征结果一致,再次表明复合粘结剂在电池长期运行过程中发挥重要的稳定作用。

FeMOF-N 电池和 FeMOF-10% PVN 电池充放电循环前后开路电压及充放电曲线和功率密度曲线对比图如图 4 所示。



1—FeMOF-N; 2—FeMOF-N 170 h

(a) FeMOF-N 电池开路电压曲线

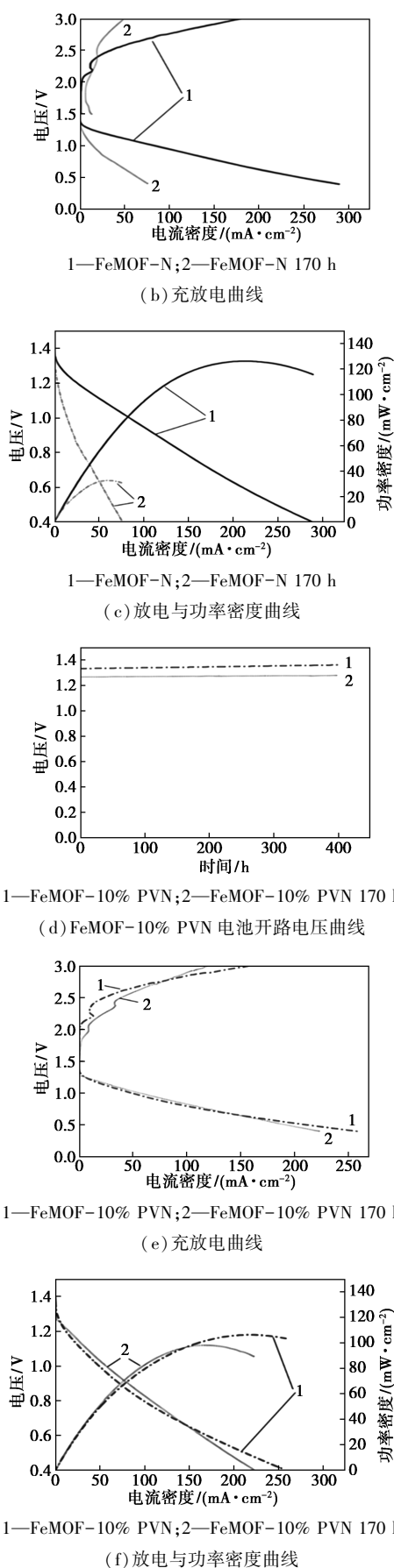


图 4 充放电循环前后电池性能曲线

由图 4(a)、图 4(d) 中可知,在经过 170 h 充放电循环后,FeMOF-N 电池和 FeMOF-10% PVN 电池的开路电压均有所下降。由图 4(b) 中可以看出,与循环前 FeMOF-N 电池充放电曲线相比,在相同的电流密度下,循环后 FeMOF-N 电池的充放电电压间隙明显增大。从图 4(c) 可知,FeMOF-N 电池的峰功率密度大幅度下降了 93.2 mW/cm²。与 FeMOF-N 电池相比,FeMOF-10% PVN 电池经过 170 h 充放电循环前后的充放电电压区间变化不大,如图 4(e) 所示。此外,循环测试后 FeMOF-10% PVN 电池的性能渐衰并不明显,如图 4(f) 所示,放电峰功率密度减少量仅为 8.1 mW/cm²。循环前后电池电化学性能指标如表 1 所示。经计算,循环后 FeMOF-10% PVN 电池峰功率密度衰减率为 7.6%,不到 FeMOF-N 电池功率密度衰减率(74.0%)的 1/9。电池稳定性测试进一步证明,与 FeMOF-N 电池相比,FeMOF-10% PVN 电池具有更优异的循环稳定性。这归功于复合粘结剂中 PVDF 优异的耐腐蚀性和化学稳定性有效地抵御了电解液对催化层的冲刷和侵蚀。此外,PVDF 与 Nafion 复合构筑的粘结网络达到亲疏水合理平衡,为促进质子和氧气在空气阴极上的传递提供了稳定且有效的路径。

表 1 充放电循环前后锌空电池电化学性能

电池名称	开路电压/V	峰功率密度/(mW·cm ⁻²)
FeMOF-N	1.36	125.9
FeMOF-N 170 h	1.29	32.7
FeMOF-10% PVN	1.36	106.2
FeMOF-10% PVN 170 h	1.27	98.1

3 结论

通过调控 Nafion 和 PVDF 组成比例制备 10% PVN 复合粘结剂,并将其应用于 FeMOF-10% PVN 锌空电池阴极催化层。锌空电池长期充放电研究表明,经过 170 h 充放电循环测试,FeMOF-10% PVN 所组装的电池峰功率密度衰减率为 7.6%,不到 FeMOF-N 组装电池衰减率(74.0%)的 1/9。结合催化层微观形貌结构表征结果表明,与 Nafion 粘结剂相比,10% PVN 复合粘结剂可以显著抑制 Fe-MOF 催化层脱落和团聚,更好地保持了催化剂粒子原有结构和形态,有效提升催化层长期运行稳定性和电池寿命。

(下转第 207 页)

- Chemie International Edition, 2023, 62(15): e202300478.
- [17] Zou S, Burke M S, Kast M G, *et al.* Fe (Oxy) hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: Intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(23): 8011–8020.
- [18] Liu J, Zhu D, Ling T, *et al.* S-NiFe₂O₄ ultra-small nanoparticle built nanosheets for efficient water splitting in alkaline and neutral pH [J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 264–273.
- [19] Xie J, Zhang H, Li S, *et al.* Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5807–5813.
- [20] Shen J, Li B, Zheng Y, *et al.* Engineering the composition and structure of superaerophobic nanosheet array for efficient hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133517.
- [21] Yue C, Zhang X, Yin J, *et al.* Highly efficient FeS₂@FeOOH core-shell water oxidation electrocatalyst formed by surface reconstruction of FeS₂ microspheres supported on Ni foam [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123171.
- [22] Moysiadou A, Lee S, Hsu C S, *et al.* Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: Cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(27): 11901–11914.
- [23] Huang C, Zhou Q, Duan D, *et al.* The rapid self-reconstruction of Fe-modified Ni hydroxysulfide for efficient and stable large-current-density water/seawater oxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(11): 4647–4658.
- [24] Fang M, Han D, Xu W B, *et al.* Surface-guided formation of amorphous mixed-metal oxyhydroxides on ultrathin MnO₂ nanosheet arrays for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27): 2001059.
- [25] Niu S, Jiang W J, Tang T, *et al.* Autogenous growth of hierarchical NiFe(OH)_x/FeS nanosheet-on-microsheet arrays for synergistically enhanced high-output water oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(36): 1902180.
- [26] Chen X, Wang X, Zhang X, *et al.* Facile and scalable synthesis of heterostructural NiSe₂/FeSe₂ nanoparticles as efficient and stable binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(71): 35198–35208.
- [27] Yu L, Wu L, McElhenny B, *et al.* Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy) hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3439–3446.
- [28] Wang K, Du H, He S, *et al.* Kinetically controlled, scalable synthesis of γ -FeOOH nanosheet arrays on nickel foam toward efficient oxygen evolution: The key role of in-situ-generated γ -NiOOH [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2005587.
- [29] Zang Z, Guo Q, Li X, *et al.* Construction of a S and Fe co-regulated metal Ni electrocatalyst for efficient alkaline overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(9): 4661–4671.
- [30] Zhao Q, Yang J, Liu M, *et al.* Tuning electronic push/pull of Ni-based hydroxides to enhance hydrogen and oxygen evolution reactions for water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5621–5629.
- [31] Wang P, Wang T, Qin R, *et al.* Swapping catalytic active sites from cationic Ni to anionic S in nickel sulfide enables more efficient alkaline hydrogen generation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(8): 2103359. ■

(上接第 200 页)

参考文献

- [1] Yao Z C, Tang T, Hu J S, *et al.* Recent advances on nonprecious-metal-based bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6380–6401.
- [2] Wang P, Jia T, Wang B. Review-recent advance in self-supported electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(11): 110564.
- [3] Fang W, Zhao J, Zhang W, *et al.* Recent progress and future perspectives of flexible Zn-Air batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 158918.
- [4] Chen P, Zhang K Y, Tang D J, *et al.* Recent progress in electrolytes for Zn-air batteries [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 372.
- [5] Jiao L, Jiang H L. Metal-organic frameworks for catalysis: Fundamentals and future prospects [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 45(2): 1–5.
- [6] 左兴萍, 夏春光, 雷舒霖, 等. Nafion 掺杂聚苯胺纳米阵列的构筑及电容性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(11): 11–17.
- [7] 曹桐, 彭军, 冯炎, 等. 侧链磺化聚芳醚质子交换膜的研究进展 [J]. *应用化学*, 2022, 39(12): 1783–1802.
- [8] 陈炜, 李晓寿, 王思远, 等. 聚偏氟乙烯在动力锂离子电池中的应用 [J]. *电池*, 2019, 49(3): 240–243.
- [9] 彭黎波, 叶诚曦, 童庆松, 等. 改性 PVDF 或替代 PVDF 粘结剂在锂电池中的应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 5174–5180.
- [10] 刘雨亭, 赵璇, 刘尊兴, 等. PVDF 黏结剂对微生物燃料电池阴极性能的影响 [J]. *大连工业大学学报*, 2019, 38(3): 191–195.
- [11] 杨仁俊, 郭琳, 韩艳辉, 等. 聚偏氟乙烯应用及合成技术进展 [J]. *塑料工业*, 2023, 51(S1): 1–5.
- [12] 金虹, 苏强, 查国君, 等. 复合粘结剂对 Fe-MOF 衍生催化剂组装锌空电池稳定性影响研究 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 616–622.
- [13] Yu H M, Ziegler C, Oszcipok M, *et al.* Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membranefuel cells [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(7): 1199–1207.
- [14] 芦艳, 和树立, 王琦旗, 等. PVDF 膜改性方法研究进展 [J]. *化学通报*, 2014, 77(11): 1054–1057. ■