



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117175001 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202311162246.4

C08F 222/38 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.11

(71) 申请人 浙江万里学院

地址 315100 浙江省宁波市鄞县中心区钱
湖南路8号

(72) 发明人 王新 陈忠伟 窦浩桢 徐咪
闫晋良

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事
务所(特殊普通合伙) 33243
专利代理师 洪珊珊

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C08F 226/06 (2006.01)

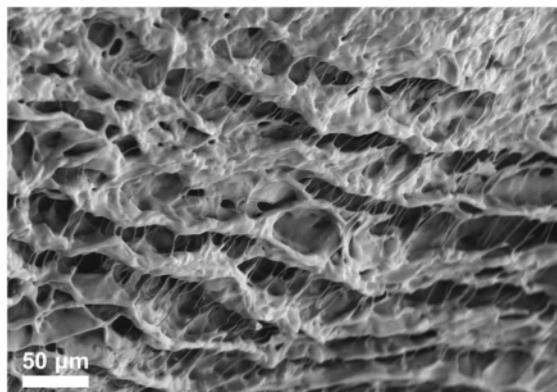
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种增强型限域两性离子凝胶电解质及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于电化学储能技术领域,涉及一种
增强型限域两性离子凝胶电解质及其制备方
法和应用。本发明提供一种操作简单、可大
规模生产的锌离子电池,其电解质采用增
强型限域两性离子凝胶材料制备而成,该
电解质的配方参数可以通过调整聚合物单
体、交联剂和引发剂来实现性能的调控,
从而适应不同领域的需要。本发明利用
两性离子聚合物单体通过离子传导、凝胶
稳定性、副反应抑制和枝晶生长抑制等
作用机理,显著提升增强型限域两性离子
凝胶电解质的性能和稳定性。



1. 一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,所述电解质原料包括多孔支撑体、两性离子聚合物单体、交联剂、引发剂和锌盐溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,多孔支撑体包括尼龙膜、亲水聚偏氟乙烯膜、聚丙烯膜、聚酰亚胺膜、纳米孔隔膜和无纺布中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,多孔支撑体的厚度为0.5-1.0mm,孔径为20-100 μm ,孔隙率为30-80%。

4. 根据权利要求1所述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,两性离子聚合物单体包括3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯、4-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丁烷-1-磺酸酯、[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵、磺酸甜菜碱甲基丙烯酸甲酯和羧酸甜菜碱甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,两性离子聚合物单体、交联剂、引发剂的质量比为10-20:0.3-0.6:0.05-0.1。

6. 根据权利要求1所述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质,其特征在于,锌盐为硫酸锌、三氟甲烷磺酸锌、四氟硼酸锌和高氯酸锌中的至少一种。

7. 一种如权利要求1-6任意一项所述增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

S1、将两性离子单体加入去离子水中,然后进行超声处理得单体溶液;

S2、向单体溶液中加入交联剂和引发剂,再进行超声处理得混合溶液;

S3、对混合液进行除氧处理,然后倒入模具中并放入多孔支撑体进行固化处理得凝胶;

S4、凝胶经冷冻干燥后浸泡于锌盐溶液形成凝胶电解质。

8. 一种如权利要求7所述增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法,其特征在于,步骤S3固化处理为紫外辐射或热处理。

9. 一种如权利要求7所述增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法,其特征在于,步骤S4锌盐溶液浓度为1-3mol/L,浸泡时间为0.5-4h。

10. 一种锌电池,其特征在于,锌电池包括权利要求1所述增强型限域两性离子凝胶电解质。

一种增强型限域两性离子凝胶电解质及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能技术领域,涉及一种增强型限域两性离子凝胶电解质及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着社会经济的发展,电池作为一种重要的储能设备,在各个领域的需求越来越高。锌离子电池由于其比容量高、成本低、环境友好等优点,成为了新兴的电池技术。而作为锌离子电池的核心部件之一,电解质的性能直接决定电池的性能。然而,传统的电解质仍然存在一些问题,目前常用的电解质包括有机电解质和无机电解质。有机电解质存在易燃、易挥发、使用寿命短等缺点;而无机电解质导电性较差、容易生成沉淀等缺点限制了其在锌离子电池中的应用。因此,对于电解质的性能提升和改进成为一个重要的研究方向。

[0003] 近年来,凝胶电解质材料的研究和开发取得了一定的进展,可以提高锌离子电池的能量密度、功率密度和循环寿命等性能指标。常见的聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等材料具有良好的吸水性,但其保水性差、充放电效率不高、容易受温度和湿度的影响,且无法抑制副反应和枝晶生长,限制了其在锌离子电池中的应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术存在的上述问题,提出了一种增强型限域两性离子凝胶电解质,解决电化学储能领域中电解质机械性能差和离子传导率低等问题。

[0005] 本发明的目的可通过下列技术方案来实现:一种增强型限域两性离子凝胶电解质,所述电解质原料包括多孔支撑体、两性离子聚合物单体、交联剂、引发剂和锌盐溶液。

[0006] 作为优选,两性离子聚合物单体、交联剂、引发剂的质量比为10-20:0.3-0.6:0.05-0.1。

[0007] 在上述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质中,多孔支撑体包括尼龙膜、亲水聚偏氟乙烯膜、聚丙烯膜、聚酰亚胺膜、纳米孔隔膜和无纺布中的至少一种。

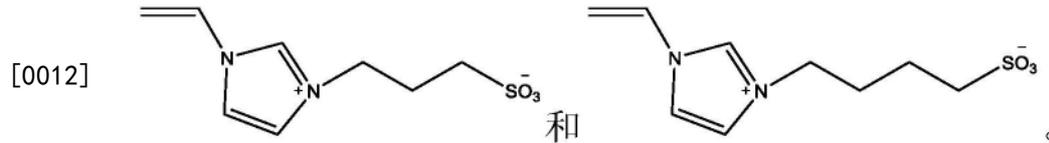
[0008] 作为优选,多孔支撑体的厚度为0.5-1.0mm,孔径为20-100 μm ,孔隙率为30-80%。本发明通过控制多孔支撑体的厚度、孔径以及孔隙率,可以使得制备的凝胶电解质可以有效地支撑凝胶,防止凝胶漏液、膨胀和收缩等问题,同时能够有效抑制副反应和枝晶生长。

[0009] 在上述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质中,两性离子聚合物单体包括3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯、4-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丁烷-1-磺酸酯、[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵、磺酸甜菜碱甲基丙烯酸甲酯和羧酸甜菜碱甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0010] 作为优选,两性离子聚合物单体为3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯(VIM-PS)和4-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丁烷-1-磺酸酯(VIM-BS)中的至少一种。

[0011] 其中所述3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯(VIM-PS)及4-(1-乙烯基-

1H-咪唑-3-基)丁烷-1-磺酸酯(VIM-BS)的结构式分别为:



[0013] 本发明利用两性离子聚合物单体的离子传导,两性离子聚合物单体中的离子基团可以吸附和释放离子,从而实现电解质的离子传导,这有助于提高电解质的离子迁移率和离子传输速率;再利用两性离子聚合物单体的凝胶稳定性,通过交联反应形成的两性离子聚合物单体可以构建稳定的凝胶网络结构,防止凝胶收缩膨胀,并避免凝胶漏液,这种凝胶稳定性对于电解质的长期稳定性和可靠性至关重要。

[0014] 而且两性离子聚合物单体中的正负离子基团具有吸附和中和副反应产生的离子的能力,从而抑制副反应的发生,这有助于提高电解质的耐化学稳定性,减少电池的能量损失;再者两性离子聚合物单体的聚合物链可以阻碍晶体的生长和扩散,从而抑制枝晶的形成,这对于提高电解质的界面稳定性、防止短路和延长电池寿命具有重要意义。

[0015] 在上述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质中,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、异丁烯基三甲氧基硅烷和二甲基丙烯酰氧乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0016] 在上述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质中,引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵和过氧化苯甲酰中的至少一种。

[0017] 在上述的一种增强型限域两性离子凝胶电解质中,锌盐为硫酸锌、三氟甲烷磺酸锌、四氟硼酸锌和高氯酸锌中的至少一种。

[0018] 本发明还提供了一种增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0019] S1、将两性离子单体加入去离子水中,然后进行超声处理得单体溶液;

[0020] S2、向单体溶液中加入交联剂和引发剂,再进行超声处理得混合溶液;

[0021] S3、对混合液进行除氧处理,然后倒入模具中并放入多孔支撑体进行固化处理得凝胶;

[0022] S4、凝胶经冷冻干燥后浸泡于锌盐溶液形成凝胶电解质。

[0023] 在上述一种增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法中,步骤S3固化处理为紫外辐射或热处理。

[0024] 在上述一种增强型限域两性离子凝胶电解质的制备方法中,步骤S4锌盐溶液浓度为1-3mol/L,浸泡时间为0.5-4h。

[0025] 本发明在制备增强型限域两性离子凝胶电解质时,需控制锌盐浓度以确保良好的离子传输能力和凝胶结构的稳定性,从而提高锌离子电池的综合性能;锌盐浓度过高会增加离子间的排斥作用,降低离子的迁移率和传导能力,而且高浓度的锌离子可能引起凝胶膨胀不均匀,破坏凝胶的稳定性,并增加凝胶收缩和渗漏的风险。相反,锌盐浓度过低会限制离子的迁移和传导,导致电解质中离子传输速率变慢,此外过低的锌离子浓度可能使凝胶结构不完整或松散,会减弱凝胶的稳定性和机械强度。

[0026] 本发明还提供了一种锌电池,锌电池包括上述增强型限域两性离子凝胶电解质。

[0027] 作为优选,锌离子电池制备方法包括如下步骤:将正极极片和负极极片分别贴附到电池外壳的两侧并固定;在电池外壳内部的正极极片上方放置本发明增强型限域两性离

子凝胶电解质;最后封闭电池外壳并连接正负极导线。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0029] 本发明提供一种操作简单、可大规模生产的锌离子电池,其电解质采用增强型限域两性离子凝胶材料制备而成,该电解质的配方参数可以通过调整聚合物单体、交联剂和引发剂来实现性能的调控,从而适应不同领域的需要。

[0030] 本发明利用两性离子聚合物单体通过离子传导、凝胶稳定性、副反应抑制和枝晶生长抑制等作用机理,显著提升增强型限域两性离子凝胶电解质的性能和稳定性。

[0031] 本发明凝胶电解质的制备方法不仅可以降低生产成本,提高生产效率,还具有广泛的应用前景。

[0032] 本发明旨在为市场提供一种高性能的锌离子电池,以满足电池市场对高性能、低成本产品的需求。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1选用无纺布作为多孔支撑体制备的增强型限域两性离子凝胶经冷冻干燥72小时后的SEM图像。

[0034] 图2为本发明实施例1-2及对比例1所述锌离子电池在25℃下的时间电压曲线。

[0035] 图3为本发明实施例1-2及对比例1所述增强型限域两性离子凝胶电解质与单一聚乙烯醇凝胶电解质用于锌离子电池在电流密度为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下循环100圈后锌负极表面的SEM图像对比。

具体实施方式

[0036] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0037] 实施例1:

[0038] S1、配置如下质量份数的原料:15份3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯、0.4份N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、0.07份过硫酸铵、浓度 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸锌溶液;

[0039] S2、将3-(1-乙烯基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯加入到120ml去离子水中超声3分钟得单体溶液;

[0040] S3、然后依次加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸铵超声1分钟得混合溶液;

[0041] S4、向混合溶液中通入高纯氩气5分钟,超声3秒除去气泡,然后倒入模具中并放入一层0.5mm厚的孔径 $100\mu\text{m}$,孔隙率80%的无纺布置于75℃鼓风烘箱中反应24小时形成凝胶;

[0042] S5、制得的凝胶经冷冻干燥72小时去除水分,其SEM图像如图1所示,浸泡于硫酸锌溶液中2小时形成凝胶电解质;

[0043] S6、将制备好的增强型限域两性离子凝胶电解质用于锌离子电池中,电流条件为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,测试其循环性能,其时间电压曲线如图2所示。循环后锌负极表面的SEM图像如图3-a所示,其表面均匀且致密,说明该凝胶电解质能够有效抑制副产物和枝晶生长。

[0044] 经过测试,本实施例制备的增强型限域两性离子凝胶电解质在长时间循环充放电后仍然保持良好的稳定性和循环性能。

[0045] 实施例2:

[0046] S1、配置如下质量份数的原料:15份4-(1-乙炔基-1H-咪唑-3-基)丁烷-1-磺酸酯、0.4份N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、0.07份过硫酸铵、浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氟甲烷磺酸锌;

[0047] S2、将3-(1-乙炔基-1H-咪唑-3-基)丙烷-1-磺酸酯加入到120ml去离子水中超声3分钟得单体溶液;

[0048] S3、然后依次加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸铵超声1分钟得混合溶液;

[0049] S4、向混合溶液中通入高纯氩气5分钟,超声3秒除去气泡,然后倒入模具中并放入一层0.5mm厚的尼龙膜置于 75°C 鼓风烘箱中反应24小时形成凝胶;

[0050] S5、制得的凝胶经冷冻干燥72小时去除水分,其SEM图像如图1所示,浸泡于 2mol/L 硫酸锌溶液中2小时形成凝胶电解质;

[0051] S6、将制备好的增强型限域两性离子凝胶电解质用于锌离子电池中,电流条件为 $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,测试其循环性能,其时间电压曲线如图2所示。循环后锌负极表面的SEM图像如图3-b所示,其表面相较于实施例1更加均匀且致密,并且没有出现剥离等问题,说明该凝胶电解质在抑制副产物和枝晶生长具有更好的效果。

[0052] 经过测试,本实施例制备的增强型限域两性离子凝胶电解质在使用不同的两性离子单体、多孔支撑体及锌盐溶液时均表现出良好的稳定性和循环性能。

[0053] 实施例3:

[0054] 与实施例1的区别,仅在于,步骤S4无纺布孔径为 $1\mu\text{m}$ 。

[0055] 实施例4:

[0056] 与实施例1的区别,仅在于,步骤S4无纺布孔径为 $200\mu\text{m}$ 。

[0057] 实施例5:

[0058] 与实施例1的区别,仅在于,步骤S5硫酸锌溶液浓度为 0.5mol/L 。

[0059] 实施例6:与实施例1的区别,仅在于,步骤S5硫酸锌溶液浓度为 3mol/L 。

[0060] 对比例1:

[0061] S1、配置如下质量份数的原料:10份聚乙烯醇、0.2份N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、0.05份过硫酸铵、浓度 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氟甲烷磺酸锌;

[0062] S2、将聚乙烯醇加入到90ml去离子水中加热搅拌8小时得单体溶液;

[0063] S3、然后依次加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸铵超声1分钟得混合溶液;

[0064] S4、向混合溶液中通入高纯氩气5分钟,超声3秒除去气泡,然后倒入模具中置于 70°C 鼓风烘箱中反应24小时形成凝胶;

[0065] S5、制得的凝胶经冷冻干燥72小时去除水分,浸泡于硫酸锌溶液中0.5小时形成凝胶电解质;

[0066] S6、将制备好的聚乙烯醇凝胶电解质用于锌离子电池,电流条件为 $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,测试其循环性能,其时间电压曲线如图2所示。循环后锌负极表面的SEM图像如图3-c所示,相较于实施例1-2,其表面不规则且不均匀,表明有大量锌枝晶和副产物生成,说明该凝胶电解质在抑制副产物和枝晶生长等方面的作用有限。

[0067] 经过测试,对比例1制备的聚乙烯醇凝胶电解质保水性和机械性能较差,用于锌离子电池表现出较差的循环稳定性。

[0068] 对比例2:

[0069] 与实施例1的区别,仅在于,电解质原料不含有两性离子聚合物单体。因没有两性离子聚合物单体,对比例2无法形成凝胶。

[0070] 表1:实施例1-2、对比例1-2制备的锌离子电池性能检测结果

实施例	循环圈数	循环寿命 (h)	保水性	机械强度 (伸长率)
实施例1	595	1190	84%@360h	2890%
实施例2	775	1550	90%@480h	3000%
实施例3	35	70	81%@100h	2740%
实施例4	420	840	87%@310h	2410%
实施例5	12	24	85%@270h	2800%
实施例6	325	650	88%@355h	2850%
对比例1	50	100	42%@20h	320%

[0072] 综上所述,本发明增强型限域两性离子凝胶电解质不仅体现在外观上的改进,更在性能上得到迭代升级。通过添加多孔撑体凝胶电解质的机械强度和稳定性得到了极大提升,避免了凝胶的泄漏、膨胀和收缩等问题,从而有效保障了凝胶电解质的安全使用。值得一提的是,本发明聚合物单体中含有两性离子单体VIM-PS和VIM-BS有助于提高凝胶电解质的离子传导性能,同时氮、硫元素还具有配位作用,可以与 Zn^{2+} 形成较稳定的络合物,从而提高电池的运行效率。另外,该电解质不仅适用于锌离子电池,还可以广泛应用于其他类型的电池,如锌空气电池、锌金属电池等,这为节能环保和可持续发展提供了更多可能性。因此,本发明所提供的增强型限域两性离子凝胶电解质不仅具有显著的实用价值,更是对未来能源存储和转换领域的发展做出积极贡献的创新成果。

[0073] 本处实施例对本发明要求保护的技术范围中点值未穷尽之处以及在实施例技术方案中对单个或者多个技术特征的同等替换所形成的新的技术方案,同样都在本发明要求保护的范围内;同时本发明方案所有列举或者未列举的实施例中,在同一实施例中的各个参数仅仅表示其技术方案的一个实例(即一种可行性方案),而各个参数之间并不存在严格的配合与限定关系,其中各参数在不违背公理以及本发明述求时可以相互替换,特别声明的除外。

[0074] 本发明方案所公开的技术手段不仅限于上述技术手段所公开的技术手段,还包括由以上技术特征任意组合所组成的技术方案。以上所述是本发明的具体实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0075] 本文中所述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

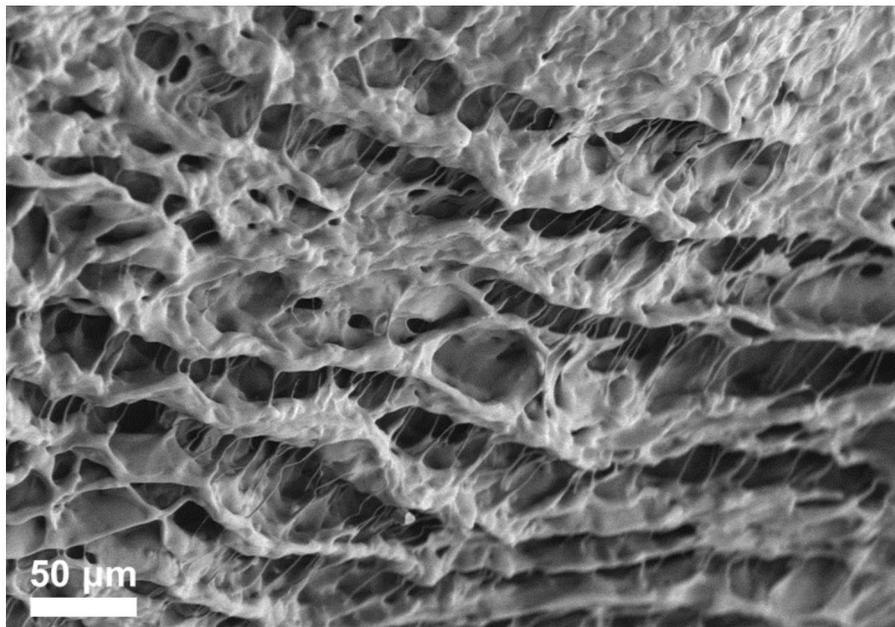


图1

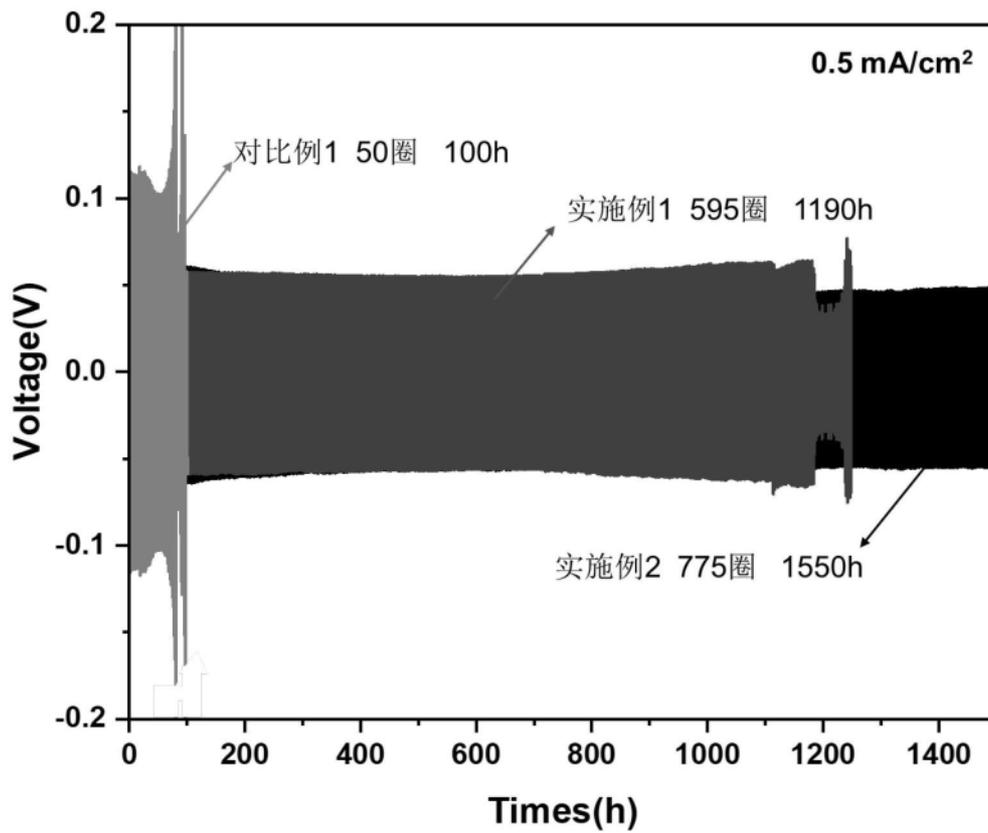


图2

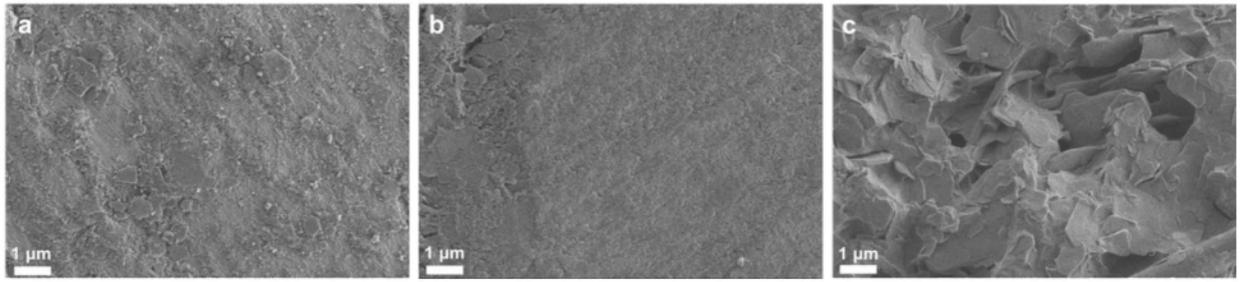


图3