

基于凝胶电解质的水系电池组装与性能研究创新实验设计

张旗*, 杨泽芳, 李沁柯

中南大学化学化工学院, 长沙 410083

摘要: 随着“双碳”战略的推进与新能源技术的飞速发展, 对安全且环保的电池技术需求也日益增加。本文综合应用化学、材料科学和电化学原理, 设计了一项基于凝胶电解质的水系电池的组装与性能研究的综合创新实验。本实验旨在从理论到实践深化学生对先进电池技术的理解, 涵盖凝胶电解质制备与表征、水系电池组装、电池性能评估等方面, 探讨材料制备与电池组装过程对电池性能的影响因素。通过融合绿色化学和可持续发展理念, 本实验将引导学生思考如何将化学知识应用于解决实际问题, 激发学生科研兴趣和创新思维。

关键词: 凝胶电解质; 水系电池; 电极界面

中图分类号: G64; O6

Innovative Experimental Design for Assembly and Performance Study of Aqueous Batteries Using Gel Electrolytes

Qi Zhang*, Zefang Yang, Qinke Li

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China.

Abstract: With the advancement of the “Dual Carbon” strategy and the rapid development of new energy technologies, there is a growing demand for safe and environmentally friendly battery technologies. This paper presents a comprehensive and innovative experimental design that integrates principles from chemistry, materials science, and electrochemistry to study the assembly and performance of aqueous batteries using gel electrolytes. The experiment is designed to enhance students’ understanding of advanced battery technologies through both theoretical and practical approaches. It encompasses the preparation and characterization of gel electrolytes, the assembly of aqueous batteries, and the evaluation of battery performance. The study investigates the impact of material preparation and battery assembly processes on battery performance. By integrating the concepts of green chemistry and sustainable development, the experiment guides students to apply chemical knowledge to solve real problems, thereby stimulating their interest in scientific research and innovative thinking.

Key Words: Gel electrolyte; Aqueous battery; Electrode interface

在当前能源转型和“双碳”战略的大背景下, 探索高效且低碳的能源解决方案显得尤为重要。电池技术作为能源存储与转换的关键环节, 其安全性与环保性是判断一种新能源系统能否实现可持续发展的核心指标。目前在商业锂电池中广泛使用的有机液态电解质面临着严重的安全隐患, 包括有毒物质泄漏和火灾风险, 这些问题极大地限制了其在大规模储能领域的应用。相对而言, 采用非易燃、低毒性和非流动性的凝胶电解质的水系电池, 展现出更高的安全性能和环保特性。凝胶电

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-07-25; 网络发表: 2024-08-09

*通讯作者, Email: qzhang1027@csu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22109181)

质具有独特的物理结构，通常通过溶液或溶胶中胶体颗粒或聚合物的凝聚形成。这种形成空间网络结构的方式，使其即使吸收了液态溶液也能保持原有结构。凝胶电解质倾向于表现出介于液态和固态之间的半固态电解质特性，通常具有高离子迁移率、机械柔韧性以及良好的粘附性。这些特性使凝胶电解质在可弯曲的可穿戴电子设备中具有优越的应用潜力。深入研究基于凝胶电解质的水系电池，不仅积极响应了环保和安全的双重挑战，同时也为电池技术的革新与进步开辟了新的道路^[1-5]。

本文基于原位凝胶化电解质的制备及其在电池中的应用，紧密融合电化学与材料科学原理，设计了一个创新实验教学方法，具有充分的跨学科教育价值。通过原位凝胶化电解质的制备和表征、水系电池的组装以及电池性能的评估，能让学生从理论到实践全面深入地理解电池技术，这种综合性的学习方式有助于学生将抽象的理论知识应用于实际操作中，促进了理论与实践技能的有效结合。本实验设计还秉承绿色化学原则和可持续发展目标，通过实际操作让学生认识到化学知识在解决现实问题中的应用，如环境保护和能源转换等，进而激发了学生对科学研究和创新的热情^[6]。这种教学模式不仅培养了学生的科研兴趣和创新思维，也为他们将来解决复杂问题提供了坚实的基础。本实验不仅为学生提供了一个学习和探索的平台，也为储能领域和更广泛的科学研究与教育贡献新的视角和方法。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 掌握凝胶电解质制备技术，理解原位凝胶化电解质的合成机理；
- (2) 了解针对凝胶电解质微观结构、化学组成的基本表征方法；
- (3) 掌握水系电池的组装技术，理解各个步骤对电池性能的影响；
- (4) 学会电池性能评估方法，包括库伦效率、循环稳定性等。

1.2 实验原理

本实验基于一种热可逆的原位凝胶化电解质，可以为准固态锌离子电池提供一个稳定的电解质-电极界面，其设计灵感来源于果冻的制作过程^[7]。明胶作为常见的生物原料，被选用作为凝胶电解质的骨架。明胶粉末在热水中易于溶解，形成随机的明胶链，当温度降至室温时，明胶链通过氢键缠绕成螺旋状结构，从溶胶转变为凝胶。在明胶与硫酸锌的协同作用下，凝胶电解质优异的生物相容性、生物可降解性、低成本以及溶胶-凝胶转变的热可逆性，使得其在溶胶状态下能与电极紧密接触，并通过原位固化进一步转变为稳定的固-固界面(图1)。

在凝胶电解质制备过程中添加的硫酸锌盐，不仅调节了凝胶的形成温度，还通过硫酸根与明胶链之间的相互作用，增强了凝胶的机械性能和电化学稳定性。这种独特的结构和性质，使得凝胶电解质在电解质-电极界面上展现出极佳的动态修复能力，独特的螺旋形明胶链结构通过硫酸根的桥接效应，为锌离子传输提供了均匀的通道(图2)。因此，这种动态可修复的界面能够实现无枝晶生长的锌负极，并通过明胶电解质的可逆溶胶-凝胶转变过程，反复修复负极-电解质界面，为锌离子电池提供长久保护^[8]。

1.3 仪器与试剂

1.3.1 实验仪器

加热磁力搅拌器(美国Thermo)、流变仪(HAAKE MARS60, 美国赛默飞)、傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50, 美国Thermo)、光学显微镜(SMZ25, 日本Nikon)、充放电测试仪(CT-4008T, 深圳新威)、电化学工作站(CHI 760D, 上海辰华)。

1.3.2 实验试剂

七水硫酸锌(分析纯, 国药集团)、明胶(照相级, 上海阿拉丁)、锌箔(99.999%, 万达科研)、铜箔(99.99%, 万达科研)、活性炭(99%, 赛博电化学)、聚偏二氟乙烯(99.9%, Sigma-Aldrich)、*N*-甲基吡咯烷酮(99.9%, DoDoChem)。

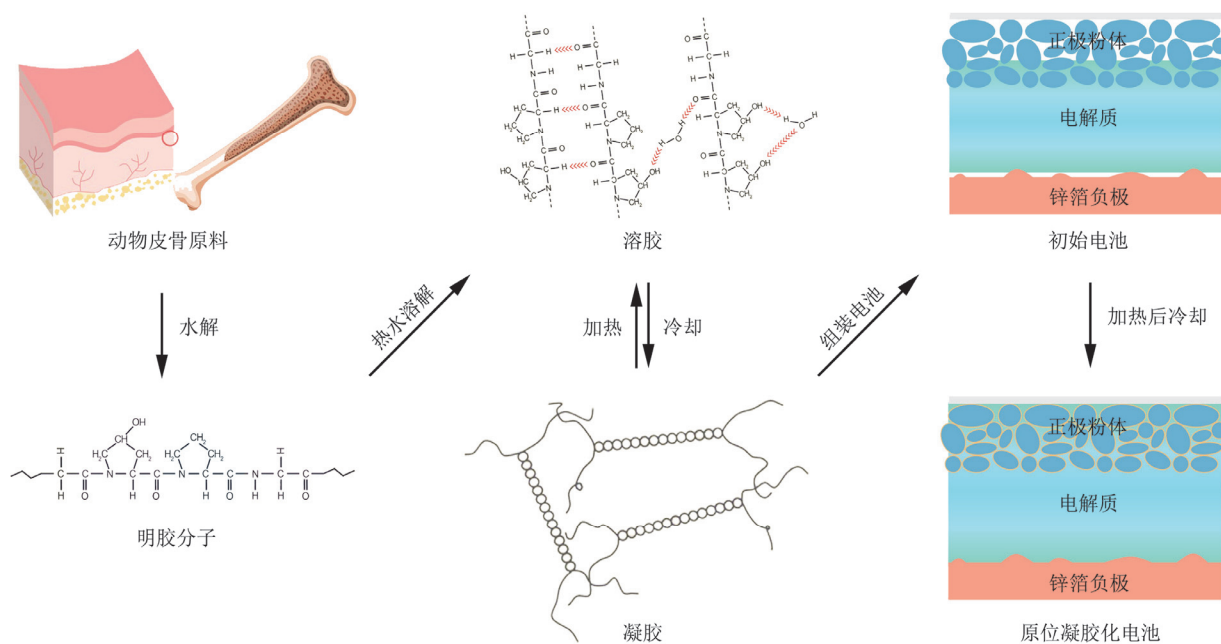


图1 明胶的原位凝胶化机制

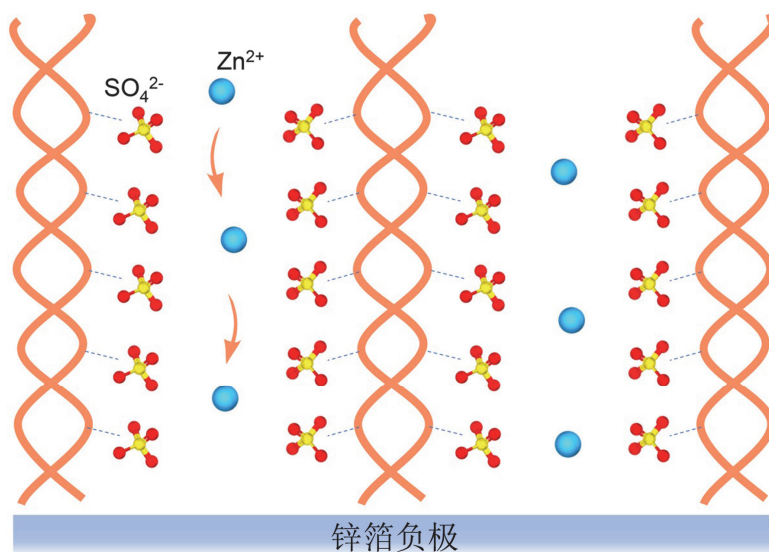


图2 凝胶电解质锌离子传输通道

1.4 实验步骤

1.4.1 凝胶电解质制备与表征

首先，将七水硫酸锌溶解于去离子水中，配制成浓度为 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，随后按照质量比加入15%的明胶粉末，将混合溶液置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌，直至明胶完全溶解。待混合溶液自然冷却至室温后，形成凝胶电解质。在操作过程中，使用防护眼镜和手套来避免接触热溶液和化学品，保证均匀加热并缓慢搅拌避免局部过热导致不均匀凝胶化，在混合溶液自然冷却至室温时，避免震动或快速移动容器，保持凝胶结构的完整性。使用HAAKE MARS60流变仪测试硫酸锌-明胶溶液的凝胶化温度，使用Thermo Scientific Nicolet iS50光谱仪记录制备的硫酸锌-明胶混合溶液和凝胶的傅里叶变

换红外光谱。使用尼康SMZ25光学显微镜获得锌负极循环后的光学照片。在实验开始前，根据仪器说明书校准所有实验仪器，确保数据的准确性。

1.4.2 电池组装

本实验中，所有电池的组装均无特殊控制的室内环境下进行，须确保工作台面干净且无尘。电池组装的一般流程为：将裁切至适当大小的工作电极、浸润有电解质的玻璃纤维隔膜和对电极依次放入自制的电池盒中，再通过螺丝与螺母进行固定封装(图3)。在处理锌箔和铜箔时要小心锐利边缘，以防割伤，在组装电池时，保证对电极和工作电极完全对齐，以防短路。电解质采用 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌水溶液或 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌-明胶水凝胶。对称电池采用两片相同的锌箔作为工作电极和对电极。半电池和全电池的组装过程与对称电池相同，区别仅在于使用铜箔或活性炭(AC)作为工作电极。对于原位凝胶化电池，使用硫酸锌-明胶水凝胶组装后的电池需在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温箱中放置一段时间以进一步湿润电极，然后在室温下固化。通过在室温下采用硫酸锌-明胶混合溶液湿润隔膜固化并直接作为水凝胶膜电解质组装的电池为普通凝胶电池。

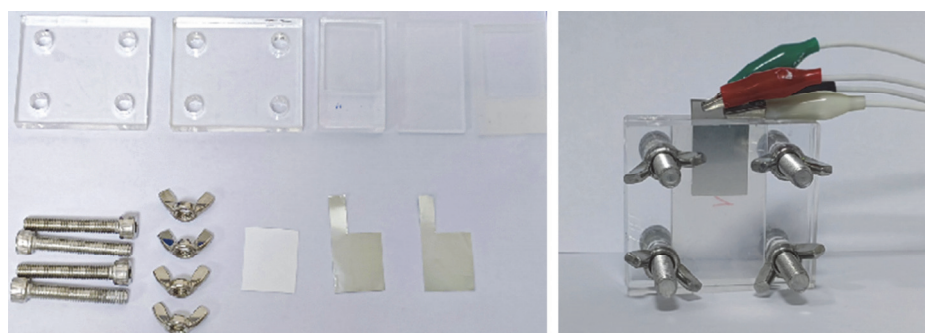


图3 电池各部件(左)与组装完成的待测电池(右)

1.4.3 电化学测试

Zn//Zn对称电池测试设置充放电截止容量为 $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，充放电电流为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，记录时间-电压曲线。Cu//Zn半电池测试设置充电截止电压为 1 V ，放电截止容量为 $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，充放电电流设置为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，记录循环次数-库伦效率曲线。循环伏安法与电化学阻抗谱测试均在CHI 760D电化学工作站上进行。循环伏安法在Zn//Zn对称电池上测试，扫描电位范围为 -0.1 V 至 0.1 V ，扫描速率为 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，共进行4次循环。电化学阻抗谱测试中，使用锌箔作为工作电极，铂网作为对电极，参比电极为饱和甘汞电极，测量范围为 0.01 Hz 至 100 MHz ，振幅设定为 5 mV 。AC//Zn全电池测试前需制备活性炭电极，将商业活性炭材料、碳黑和聚偏二氟乙烯以 $8:1:1$ 的质量比在N-甲基吡咯烷酮中通过磁力搅拌混合均匀，随后将混合浆料涂覆在不锈钢网上，并在真空烘箱中干燥 12 h ，所得正极的质量负载约为 $8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。AC//Zn全电池测试设置充放电电流为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ，充放电电压区间为 $0.2\text{--}1.8 \text{ V}$ ，记录循环次数-放电容量曲线。在设置充放电参数时，确保参数符合电池的规格要求，避免过充或过放。在测试电池时，监控电池温度和电压，一旦发现异常应立即停止测试以评估电池状况，确保测试环境稳定，无振动和温度波动。

2 实验结果与讨论

2.1 凝胶拉伸性能测试

将制备所得的凝胶电解质样品裁切至长度为 5 cm 、宽度为 1 cm 的条状(图4)。通过逐步的拉伸实验，样品从未受力的初始状态逐渐被拉伸至最大拉伸状态。结果表明，制备的凝胶电解质在外力作用时可以承受显著变形，最大伸长率达到原始长度的 200% ，这说明制备的凝胶电解质具有良好的机械弹性和在机械负荷下优异的稳定性。



图4 凝胶拉伸性能测试

2.2 凝胶化温度测试

通过流变学分析确定样品的凝胶化温度(图5a)。凝胶化温度指的是弹性模量 G' 与粘性模量 G'' 相等时的温度点,测得样品的凝胶化温度约为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此使用凝胶电解质组装的电池在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 中放置足以用来湿润电极。通过在室温与 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境的切换,可以观察到电解质的溶胶-凝胶转变过程(图5b)。在溶胶状态下,液面保持与桌面平行,而在凝胶状态下,则可以看到原本形态得到保持,与桌面形成一定的夹角,这种现象直观地显示了温度对材料状态的影响。

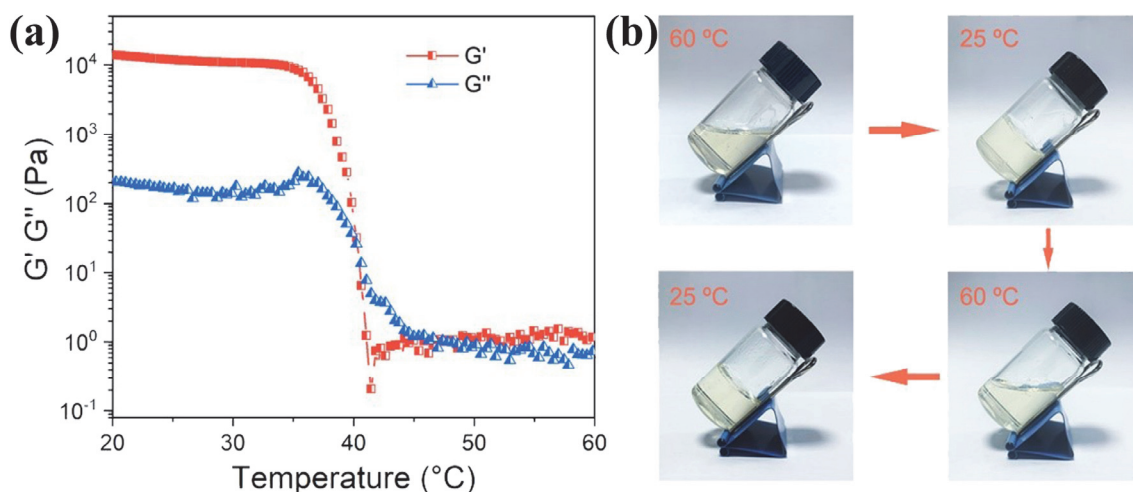


图5 (a) 凝胶的流变学性能; (b) 可逆溶胶-凝胶转变照片

2.3 傅里叶变换红外光谱分析

采用傅立叶变换红外光谱研究硫酸锌-明胶凝胶电解质的分子结构。如图6所示, $3200\text{--}3400$ 、 1554 、 1247 和 1090 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于O—H的拉伸振动、明胶链中的酰胺II和酰胺III带以及明胶链中的S=O拉伸振动^[9]。其中,凝胶电解质中酰胺I带的吸收峰与O—H键的弯曲振动峰在 1633 cm^{-1} 附近出现重叠现象。相较于纯硫酸锌溶液,凝胶电解质中O—H的拉伸振动峰向高波数方向移动,表明凝胶网络中水分子间的相互作用减弱,水分子的化学活性降低,为其在电池中的抗腐蚀作用提供了分子层面的支持证据^[10]。

2.4 Zn//Zn对称电池性能测试

如图7所示,采用原位凝胶化电解质的Zn//Zn对称电池可以维持249 h的正常运行时间,显著优于普通凝胶电解质的96 h和硫酸锌电解液的47 h。对称电池寿命显著提升主要是因为原位凝胶化电池在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境放置时通过溶胶-凝胶的转变有效地消除了电解质与电极之间的空隙,从而优化了界面接触,提高了电池的工作稳定性。

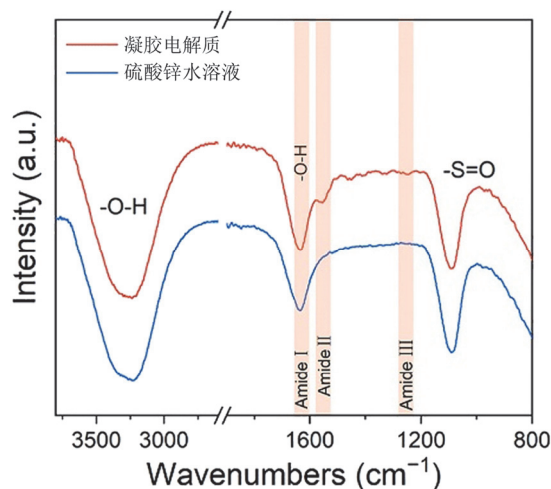


图6 傅立叶变换红外光谱测试

电子版为彩图，下同

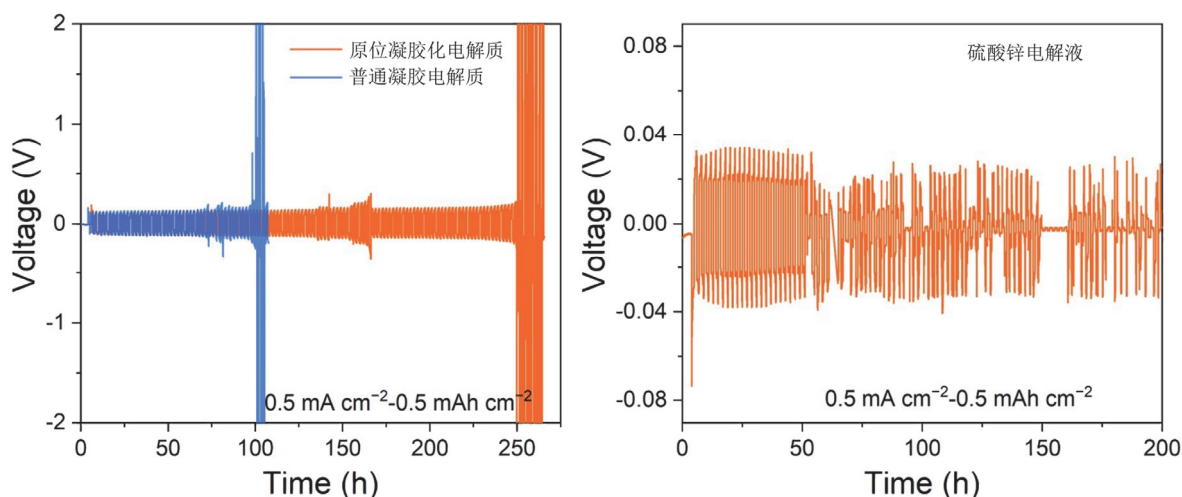


图7 Zn//Zn对称电池的时间-电压曲线

2.5 Cu//Zn半电池性能测试

图8为不同电解质条件下Cu//Zn半电池的循环性能。在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的充放电条件下，采用原位凝胶化电解质的Cu//Zn半电池具有更持久的稳定性，在629次循环后，保持了98.3%的平均库仑效率。而采用传统凝胶电解质和液态电解液的Cu//Zn半电池分别在226次和180次循环后仅有97.3%和98%的库仑效率，并且随后快速失效，这证明了原位凝胶化电解质在长期循环使用中卓越的电化学稳定性。

2.6 循环伏安法测试

通过循环伏安曲线分析，详细评估了不同电解质中锌负极的剥离和电镀可逆性。如图9所示，在普通凝胶电解质和硫酸锌电解液中，锌负极在不同扫描周期内的循环伏安曲线形状差异显著，主要是因为在这些不稳定的电极-电解质界面上会形成死锌和锌枝晶，导致电化学反应不稳定。然而，在使用原位凝胶化电解质的对称电池中，循环伏安曲线在多次循环测试中几乎完全重叠，这表明锌负极具有优异的电化学可逆性。这种高可逆性得益于原位凝胶化电解质有效地抑制了死锌和枝晶的形成，优化了电极-电解质界面的稳定性，从而提高了锌负极的循环性能和使用寿命。

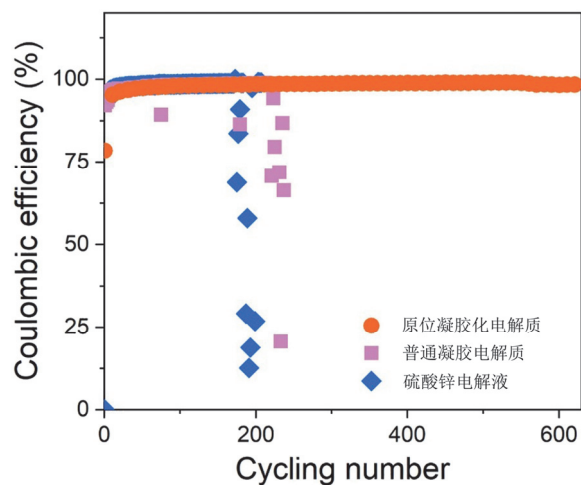


图8 Cu//Zn半电池的库伦效率曲线

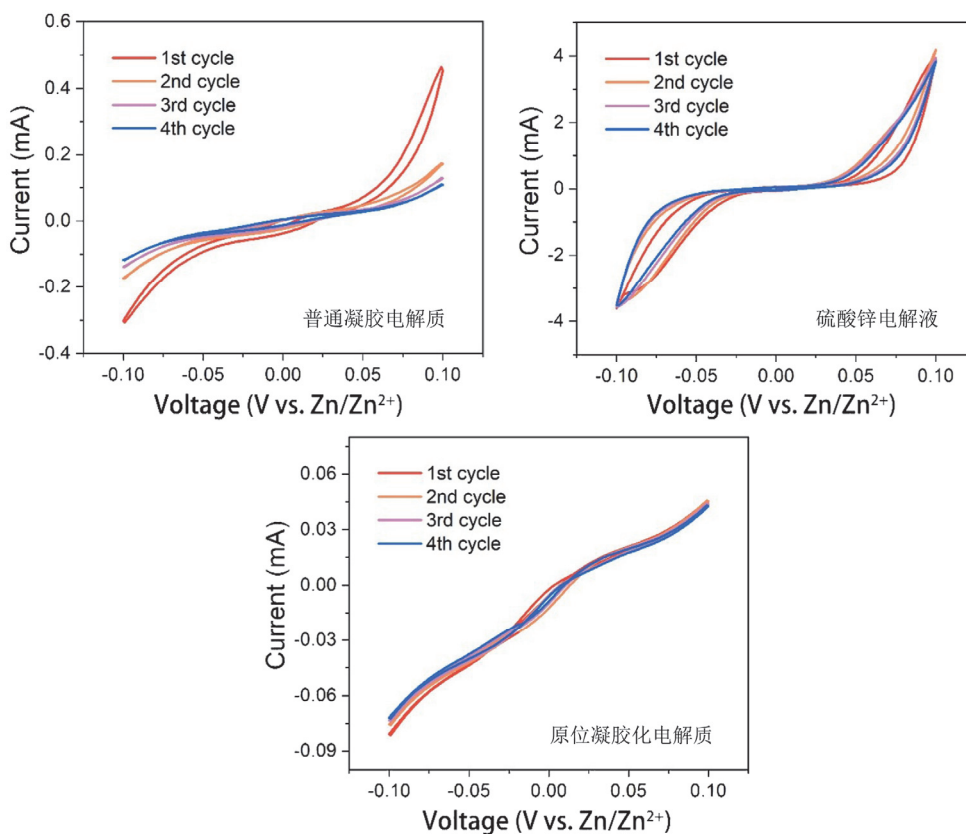


图9 Zn//Zn对称电池的循环伏安曲线

2.7 电化学阻抗谱测试

根据电化学阻抗谱测试结果(图10), 三种电解质的阻抗曲线存在显著差异。原位凝胶化电解质的阻抗曲线相比于普通凝胶电解质和硫酸锌电解质, 具有最低的阻抗值, 说明其具有优异的离子导电性和较低的界面阻抗, 表明其在电池中也能表现出更高的效率和稳定性, 电化学阻抗谱测试验证了原位凝胶化电解质通过溶胶-凝胶转变有效优化电解质与电极界面接触的能力, 从而提升了电池的整体性能。

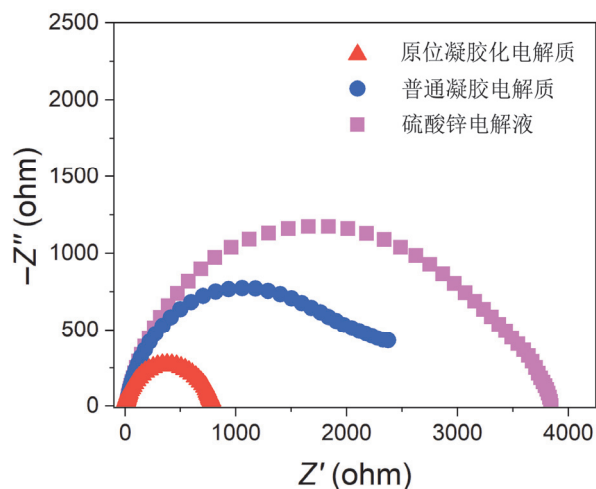


图10 电化学阻抗谱测试曲线

2.8 AC//Zn全电池性能测试

在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 采用原位凝胶化电解质的AC//Zn全电池表现出优秀的循环稳定性, 经过2100次循环后依然具有 $65 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 并且实现了86%的高容量保持率(图11)。相比之下, 采用普通凝胶电解质的AC//Zn全电池在1700次循环后容量下降至 $33 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保留率仅为55%。当采用硫酸锌电解液时, AC//Zn全电池在800次循环的比容量骤降至 $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保留率不足20%。锌负极在液态电解质中极易发生枝晶生长和腐蚀反应, 这些因素极大地限制其在储能领域的应用^[11]。通过原位凝胶化电解质的稳定化处理, 可以极大提升电池的工作寿命, 这种高稳定性的电池技术还有助于减少电池更换频率, 降低长期运营成本, 这些优势都说明了原位凝胶化策略在能源存储领域的实用价值。

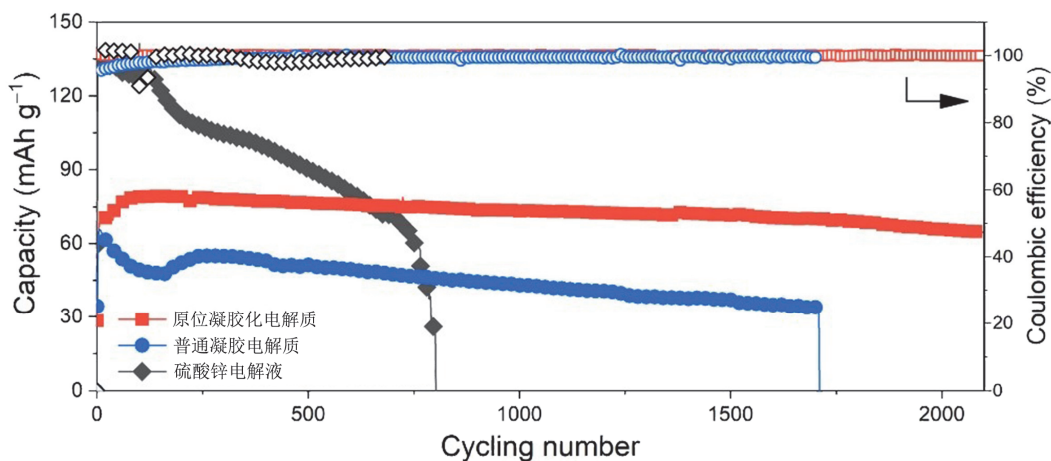


图11 AC//Zn全电池循环性能

2.9 光学显微镜观察锌负极循环后的表面状态

在对AC//Zn全电池进行100次循环测试后, 通过光学显微技术对锌负极表面形态进行了观察和分析。如图12所示, 采用原位凝胶化电解质的锌负极表现出较为均一的表面特征。对比之下, 采用普通凝胶电解质的锌负极在循环使用后表面产生明显的裂纹和穿孔缺陷, 这些缺陷可能在电池出现因枝晶引起的短路之前, 就已因断裂而导致性能衰退。更为严重的情况出现在使用硫酸锌电解液的

AC//Zn电池中, 100次循环后其锌负极的锌箔剩余量极少, 穿孔和枝晶生长现象尤为显著, 这些因素是电池能量密度下降的主要原因^[12]。

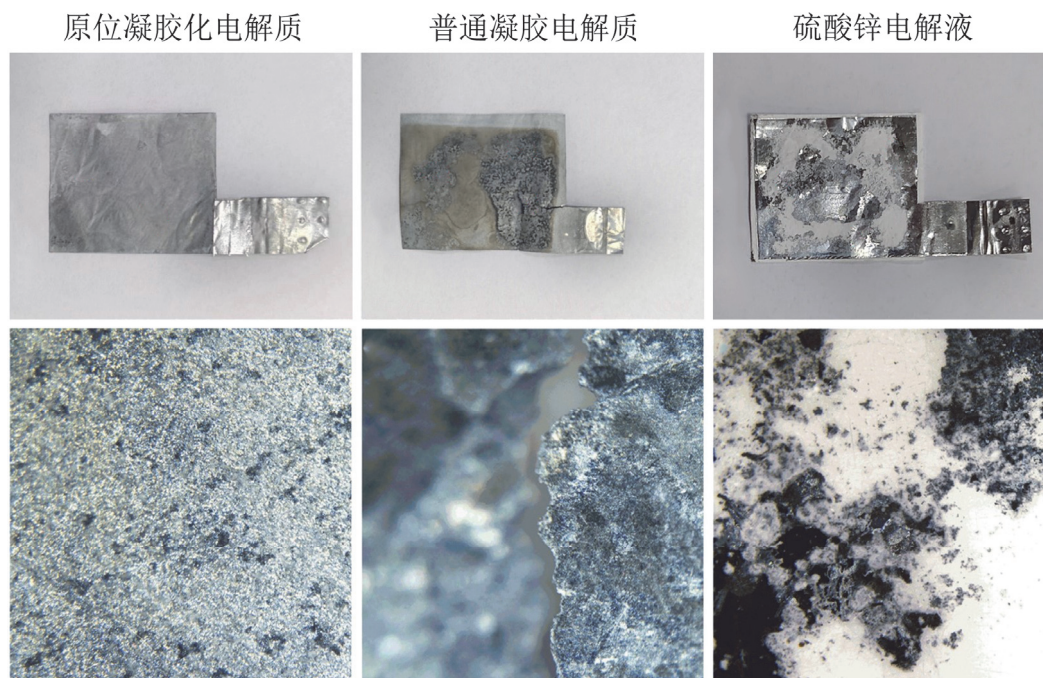


图12 锌负极在AC//Zn全电池中循环100次后的数码(上)和光学照片(下)

3 实验教学安排

本实验作为中南大学应用化学专业的综合创新训练实验已连续开展3年。基于前期研究实施经验, 可总结为一项面对电化学方向学生的专题实验。该专题实验总时长为8小时, 学生以4人一组的形式协作完成实验。因电池循环测试需要一定时间来显现不同材料的性能差异, 故实验需分两次课进行, 每次课4小时, 两次课之间至少间隔7天。本课程的核心目标是确保学生能够通过实践操作和理论学习的结合, 全面掌握基于凝胶电解质的水系电池组装与性能研究。整个教学过程包括实验准备、实验操作、数据分析、结果讨论四个阶段。

(1) 实验准备: 学生在课前完成相关文献的阅读, 了解凝胶电解质的基本知识和应用背景。完成实验原理、目的和方法的学习, 确保对实验步骤理解充分;

(2) 实验操作: 在教师指导下, 学生进行实验, 包括凝胶电解质的制备表征、电池的组装和性能测试等。鼓励学生自主思考, 遇到问题及时沟通解决;

(3) 数据分析: 学生需要独立绘制数据图表, 分析实验数据, 并通过小组讨论和交流, 提出自己的见解;

(4) 结果讨论: 在实验完成后撰写详细的实验报告, 报告应包含对实验结果的分析、比较和思考, 以及实验中遇到的问题和对应的解决方法。

4 结语

在本实验课程中, 学生可以系统学习基于凝胶电解质水系电池的基本理论和实践操作技能。本实验不只培养学生的科学知识和技能, 更重要的是激发学生对科研的热情, 以及对绿色化学和可持续发展概念的理解。通过对原位凝胶化电解质的制备、表征以及电池组装与性能测试的深入学习, 学生能够独立分析和讨论科研数据, 提出创造性的解决方案, 并对实验结果做出批判性思考, 这些

技能和知识是学生今后在科研或工业领域内解决复杂问题所必需的。随着电池技术的不断进步和新能源需求的不断扩大,本实验所涵盖的知识和技能将极大促进学生的职业发展,他们在实验室内所获得的知识技能未来有望转化为推动社会发展的具体成果。

参 考 文 献

- [1] 桑晓光, 王锦霞, 孟皓, 张霞. 大学化学, **2023**, *38* (3), 75.
- [2] 苏凌浩, 龚良玉, 马传利, 董冬旗, 王杰, 玄翠娟. 大学化学, **2023**, *38* (1), 280.
- [3] Liang, Y.; Yao, Y. *Nat. Rev. Mater.* **2023**, *8*, 109.
- [4] 高润洲, 李国昌, 陈轶群, 曾誉, 赵杰, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征. 化学学报, **2021**, *79* (6), 755.
- [5] Hu, F.; Li, M.; Gao, G.; Fan, H.; Ma, L. *Batteries* **2022**, *8*, 214.
- [6] 叶美英. 大学化学, **2021**, *36* (3), 2010031.
- [7] Yang, Z.; Zhang, Q.; Wu, T.; Li, Q.; Shi, J.; Gan, J.; Xiang, S.; Wang, H.; Hu, C.; Tang, Y.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202317457.
- [8] Park, J.; Park, M.; Nam, G.; Lee, J. S.; Cho, J. *Adv. Mater.* **2014**, *27*, 1396.
- [9] Peng, L.; Wang, H.; Dai, H.; Fu, Y.; Ma, L.; Zhu, H.; Yu, Y.; Li, L.; Wang, Q.; Zhang, Y. *Food Hydrocolloid.* **2021**, *113*, 106421.
- [10] Wang, Y.; Wang, T.; Dong, D.; Xie, J.; Guan, Y.; Huang, Y.; Fan, J.; Lu, Y. *C. Matter* **2022**, *5*, 162.
- [11] Hou, Z.; Gao, Y.; Zhou, R.; Zhang, B. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2107584.
- [12] 孙旦, 柳欣遇, 陈娜, 王浩, 黄友, 王海燕. 大学化学, **2023**, *38* (4), 68.