

离子液体端基改性 PCL/天然黏土复合聚合物电解质的性能研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.1006

张伟^{1,2} 张凤坤^{1,2}
孟繁煜^{1,2} 王春玉^{1,2}
陈洪运^{1,2}

- 浙江理工大学
化学与化工学院
浙江 杭州 310018
- 浙江省高分子材料表面与
界面科学重点实验室
浙江 杭州 310018

摘要: 复合聚合物电解质凭借其优异的电化学性能与柔性特质,在可穿戴电子器件领域展现出广阔的应用前景。功能性填料的引入可通过多重机制优化材料性能,采用离子液体端基改性的聚己内酯(PCL-IL)与锌基插层高岭土(KL-Zn)复合,制备了PCL-IL&TMP&KL-Zn电解质。研究表明,添加KL-Zn的电解质体系,其综合性能显著优于其他电解质。该电解质膜展现出优异柔韧性、高离子电导率、高锌离子迁移数等特点,表明KL-Zn不仅可以构建锌离子的传输通道,还能增强离子传输的选择性,从而显著提升锌离子的传输效率。组装的 α -MnO₂/Zn全电池在0.5 C下循环200次后容量保持率为91.09%,库仑效率达99.6%,表现出优异的电池循环性能。该复合电解质不仅成本低廉且来源广泛,还具有优异的电化学性能,在柔性电池、智能包装等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 锌离子电池;复合聚合物电解质;聚己内酯;高岭土

中图分类号: TM912; TB33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2026)01-0047-10

引文格式: 张伟,张凤坤,孟繁煜,等.离子液体端基改性PCL/天然黏土复合聚合物电解质的性能研究[J].包装学报,2026,18(1):47-56.

1 研究背景

在全球能源结构持续向绿色低碳转型的背景下,亟须寻求高安全、低成本、环境友好的储能技术。随着可穿戴电子设备与智能包装的快速发展,对兼具柔性、轻量化、高安全性和长寿命的嵌入式电源系统提出了迫切需求。锌离子电池(ZIBs)因其具有高理论容量、较低的氧化还原电位、环境友好及资源丰富性,在大规模储能领域展现出巨大潜力^[1]。然而,其实际应用仍受限于锌枝晶生长、析氢腐蚀以及电解质界面稳定性不足等问题。电解质作为电池的核心组成部

分,其特性直接影响离子传输效率、界面稳定性及安全性。复合聚合物电解质(CPE)结合了无机固态电解质的高离子电导率特性以及聚合物电解质的柔韧性与可加工性,并能通过组分协同效应显著提升综合性能^[2]。因此,开发兼具高离子电导率、界面稳定性和机械强度的CPE是提高ZIBs性能的关键所在^[3-4]。

聚己内酯(PCL)由于具有优异的生物降解性^[5]、环境友好性^[6]、柔韧性^[7](利于集成包装结构),以及含吸电子基团($-C=O$)带来的宽电化学窗口和抗氧化性^[8],而得到广泛关注。Huang Y. J.等^[9]开发了基于PCL软链段和二硫键交联聚氨酯的形状记忆

收稿日期:2025-10-18

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(LY13B040004)

作者简介:张伟,男,教授,主要从事功能高分子材料的制备及性能研究,E-mail:zhwei@zstu.edu.cn

自修复电解质,并组装了柔性电池,发现即使在变形条件下其也能点亮灯泡。填料的引入可使 PCL 基电解质更适应可穿戴设备对材料“柔性-稳定性-环保性”的多重需求。Zhang B. H. 等^[10]制备了磷酸锆铝锂陶瓷增强 PCL 复合电解质膜,其在 30 °C 下的离子电导率高达 0.17 mS/cm,同时保留了 PCL 的生物可降解特性。

填料的引入还能够有效降低聚合物的结晶度,促进金属盐的解离并构建离子传输通道^[11]。其中,功能性填料(如金属有机框架 MOFs 和层状黏土片等)通过独特结构与丰富官能团协同优化电解质性能,为其实际应用提供性能保障^[12]。Wu J. F. 等^[13]将负载锂离子液体的铅基金属有机骨架引入聚环氧乙烷中,发现在 30 °C 下电解质的离子电导率达 1.3×10^{-4} S/cm。Tang J. Y. 等^[14]原位制备了沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)/聚醚电解质,发现在 60 °C 时其离子电导率为 2.13×10^{-4} S/cm,与传统溶液法制备的电解质相比,离子电导率提升近 3 倍。功能性填料在 ZIBs 中的应用尚处于初步探索阶段。K. Sowthari 等^[15]用改性黏土增强 PCL 基电解质,室温电导率提升 10 倍。目前,CPE 用于 ZIBs 的研究报道相对较少。系统性研究聚合物基体与填料设计,对有效提高 ZIBs 性能具有重要意义。

因此,本研究以锌离子(Zn^{2+})插层改性高岭土为功能性填料,离子液体改性的 PCL 为基体,制备了一种高性能 CPE,并系统研究了不同组分对电解质性能的影响,测试组装的 ZIBs 倍率性能与循环稳定性,并对高安全性柔性 ZIBs 固态电解质的设计进行有益探索。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

四甘醇、对甲苯磺酰氯、N-丁基咪唑、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、异辛酸亚锡、PCL、 ϵ -己内酯、磷酸三甲酯(TMP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、高岭土(KL)、一水硫酸锌($ZnSO_4 \cdot H_2O$)、三氟甲烷磺酸锌($Zn(OTf)_2$),均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司购买。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(DCM)、无水乙醚、乙腈,均为分析纯,湖州双林化学科技有限公司。锌片、钛片、石墨箔、乙炔黑、 α -二氧化锰(α - MnO_2),均

为电池级,未来(吉林)材料科技有限公司。纽扣电池壳和不锈钢垫片,CR2032型,郑州景弘新能源科技有限公司。

核磁共振波谱仪(NMR),AVANCE AV400 MHz型,德国Bruker公司;差示扫描量热仪(DSC),Q2000型,美国TA公司;电子万能试验机,QL-5型,山东欧贝特试验设备有限公司;新威电池测试仪,CT-4008T型,深圳市新威尔电子有限公司;电化学工作站,CHI660E型,上海辰华仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD),DX-2700BH型,丹东浩元仪器有限公司。

2.2 样品制备

2.2.1 离子液体

离子液体 1-正丁基-3-[2'-[2''-(2'''-(2''''-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基]乙基]咪唑鎓双(三氟甲磺酰)亚胺盐(IL)的合成路线如图1所示,包含3个合成步骤。

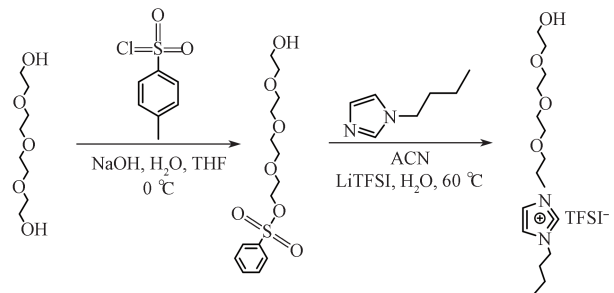


图1 IL的合成步骤

Fig. 1 Synthesis process of IL

中间体 I (四乙二醇单对甲苯磺酸酯)的合成:将四甘醇(84 g, 433 mmol)与 NaOH (4.95 g, 124 mmol)溶于 THF/ H_2O (二者体积比为 1:1, 60 mL)混合液中,在冰浴下滴加含有对甲苯磺酰氯(15 g, 79 mmol)的 THF 溶液(60 mL),持续滴加 1 h 后在 0 °C 中搅拌 3 h。经 DCM 萃取,无水 Na_2SO_4 干燥,浓缩得到淡黄色黏稠液体(产率 47.6%)。

中间体 II (甲磺酸盐)的合成:取 20.05 g 的中间体 I 与 N-丁基咪唑(9.45 g, 76.1 mmol)溶于乙腈(120 mL), N_2 气氛下回流 72 h。经减压蒸馏除去溶剂,无水乙醚洗涤,真空干燥后得到黄色黏稠液体(产率 63.8%)。

IL 的合成:取 7.50 g 中间体 II 溶于 60 mL 水,乙醚洗涤两次后保留水相。加入 LiTFSI (5.25 g, 18.3 mmol),60 °C 搅拌 48 h 后用乙醚洗涤,并用饱和 $NaHCO_3$ 溶液进行处理。将产物溶于乙腈,经无

水 Na_2SO_4 干燥, 浓缩, 过量乙醚洗涤后得到淡黄色黏稠液体 (产率 51.6%)。

2.2.2 离子液体改性 PCL

以异辛酸亚锡 (22.48 mg, 0.055 49 mmol) 为催化剂, 通过 ϵ -己内酯 (6.150 g, 53.88 mmol) 的开环聚合反应制备离子液体改性 PCL (PCL-IL)。将

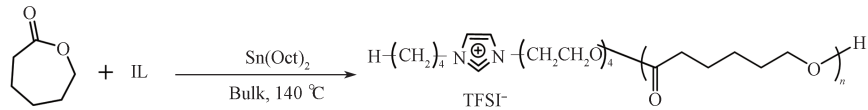


图 2 PCL-IL 的合成步骤

Fig. 2 Synthesis process of PCL-IL

2.2.3 锌基插层高岭土

对天然高岭土进行球磨、水洗后, 取 2 g 样品与 2 mol/L 的 ZnSO_4 水溶液 (25 mL) 混合, 在超声与磁力搅拌交替作用下持续反应 5 h, 促进 Zn^{2+} 向高岭土层间的定向迁移及插层。随后离心分离, 沉淀物经 3 次去离子水洗涤后于 80 °C 下真空干燥 12 h, 最终获得锌基插层高岭土 (KL-Zn), 制备过程如图 3 所示。

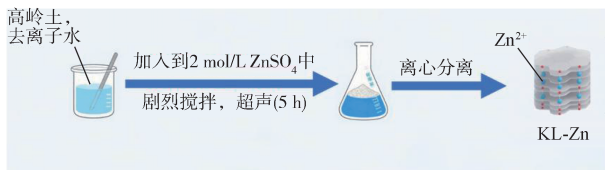


图 3 KL-Zn 的制备过程

Fig. 3 Preparation process of KL-Zn

2.2.4 CPE 的制备

采用溶液浇铸法制备 CPE。将 PCL-IL (0.4 g) 溶于 THF (3 mL), 经磁力搅拌 5 h 形成均相溶液。依次加入 TMP (100 μL) 和 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (0.14 g), 持续搅拌 2 h 实现组分均匀混合。加入 KL-Zn (0.02 g), 经 8 h 磁力搅拌与 2 h 超声处理后获得稳定分散的悬浮液。将悬浮液均匀涂在聚四氟乙烯模具上, 室温下放置 12 h 后, 转移至 40 °C 真空干燥箱中继续干燥 24 h, 剥离得到电解质膜, 经裁切制备成圆片备用。该电解质膜被命名为 PCL-IL&TMP&KL-Zn。以 PCL 膜、PCL-IL 膜、仅添加 TMP 的 PCL-IL 膜 (PCL-IL&TMP) 为对照样品。所有样品中 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 的含量均为其聚合物基体质量的 35%。

2.2.5 α - MnO_2 正极片的制备

将活性物质 α - MnO_2 、PVDF 黏结剂与乙炔黑导电剂按 7:2:1 的质量比称量, 并置于研钵中充分研磨混合。加入适量 NMP 进行分散溶解, 待形成均匀浆

料后, 将其均匀涂覆于石墨箔基底表面。将涂覆基材置于鼓风烘箱 (70 °C) 中干燥 6 h, 随后在真空烘箱 (80 °C) 中干燥 24 h, 经裁切获得直径为 15 mm 的正极片。将制备的正极片转移至惰性气氛手套箱中密封储存备用。

2.2.6 扣式电池的组装

以正极外壳为基底, 依次叠放 α - MnO_2 正极片、CPE、锌金属负极和不锈钢垫片 (SS), 覆盖负极外壳, 封装后得到 α - MnO_2 /CPE/Zn 电池。在正极外壳内按顺序放置锌片、CPE、锌片, 随后装配负极外壳, 封装后得到 Zn/CPE/Zn 电池; 将锌片、CPE、钛片按照相同顺序进行组装, 封装后得到 Zn/CPE/Ti 电池。

2.3 材料表征与性能测试

2.3.1 核磁共振波谱分析

使用核磁共振波谱仪来表征 IL 和 PCL-IL 的分子结构。以四甲基硅烷为内标, 氘代氯仿为溶剂, 采集 ^1H 的核磁共振谱。

2.3.2 热力学性能表征

采用差示扫描量热仪测定电解质膜的熔融峰。称取 5~10 mg 样品置于密封铝坩埚中, N_2 氛围下以 5 °C/min 的速率在 -70~100 °C 温度区间进行循环, 采集第二加热周期数据。

2.3.3 X 射线衍射晶体结构表征

使用 X 射线衍射仪分析 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、KL、KL-Zn 的结晶特性。Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.154$ nm), 管电压为 30 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 5°~80°, 扫描速率为 2.4 (°)/min。

2.3.4 阻燃性能评价

将样品接触明火后, 立即撤离火源, 观测样品燃烧速率、自熄时间及熔滴现象, 进而综合判定材料是否易燃。

2.3.5 力学性能测试

在室温下,采用电子万能试验机测定哑铃型电解质膜样条的拉伸性能。拉伸速率为 5 mm/min,记录应力-应变曲线直至试样断裂。

2.3.6 电化学性能测试

1) 离子电导率测试:采用电化学工作站通过电化学阻抗谱(EIS)测定电解质膜的离子传输特性。将直径为 17 mm 的电解质膜夹持于不锈钢电极(SS)间构成 SS/CPE/SS 三明治结构,温度范围为 30~80 °C,扫描频率为 0.01~106.00 Hz,初始电位为开路电压。离子电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{L}{R_b S}, \quad (1)$$

式中: L 为膜厚,cm; R_b 为本征电阻, Ω ; S 为有效接触面积, cm^2 。

2) 电化学窗口分析:通过线性扫描伏安法(LSV)评估 Zn/CPE/Ti 电池的稳定性窗口,以锌片为参比电极、钛片为工作电极,扫描速率为 0.5 mV/s,电压范围为 0~3 V。

3) 锌离子迁移数测定:基于 Bruce-Vincent-Evans 方程,对 Zn/CPE/Zn 电池施加 8000 s 的极化电压(10 mV),通过极化前后的交流阻抗值和稳态电流变化计算锌离子迁移数($t_{\text{Zn}^{2+}}$)。

$$t_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}, \quad (2)$$

式中: I_0 为初始电流; I_s 为稳态电流; R_0 为极化前的界面阻抗; R_s 为极化后的界面阻抗; ΔV 为极化电压。

4) 结晶度测试:结晶度对离子电导率具有显著影响,根据式(3)可计算 CPE 的结晶度 X_c 。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\omega_i \Delta H_m^0}, \quad (3)$$

式中: ω_i 为 CPE 中 PCL 的质量分数; ΔH_m 为 CPE 升温过程中的熔融焓, J/g; ΔH_m^0 为 PCL 在 100% 结晶下的熔融焓, 134.9 J/g。

5) 离子迁移活化能测试:采用阿伦尼乌斯方程对 30~80 °C 区间的离子电导率进行拟合分析,通过斜率计算离子迁移活化能 σ 。

$$\sigma = A \left(\frac{-E_a}{RT} \right), \quad (4)$$

式中: A 为前因子, S/cm; E_a 为离子传导所需的活化能, kJ/mol; R 为理想气体常数, J/(mol·K); T 为绝对温度, K。

2.3.7 电池性能测试

1) 临界电流密度(CCD)测试:使用新威电池测试仪进行电池性能测试,在 Zn/CPE/Zn 电池上进行阶梯式电流测试。初始电流密度为 0.1 mA/cm²,第一步增幅为 0.4 mA/cm²,后续增幅为 0.5 mA/cm²,单步持续时间 0.5 h,当电压骤降值大于 50% 时停止测试,最大耐受电流密度即为 CCD 值。

2) 界面稳定性测试:在 0.5 mA/cm² 恒定电流下,以 0.5 h 充放电间隔对 Zn/CPE/Zn 电池进行长循环测试,以验证其界面稳定性。

3) 充放电性能测试: α -MnO₂/CPE/Zn 全电池在 0.1~2.0 C 的电流密度梯度下进行倍率性能测试,在 0.5 C 的恒定电流密度下进行长循环性能测试(电压区间均为 0.8~1.8 V)。

3 结果与讨论

3.1 离子液体及聚合物的化学结构表征

图 4 为离子液体 IL 的 ¹H NMR 谱。咪唑鎓环中氢原子受相邻氮原子强吸电子效应及 TFSI⁻ 阴离子氢键作用,呈尖锐单峰(9.14);其余两个位置的氢原子因环内共轭结构影响,呈现多重峰,化学位移为 7.75~7.83。在丁基链中, α -CH₂(N-CH₂)因去屏蔽效应,以三重峰(4.20)存在, β -CH₂、 γ -CH₂及末端 δ -CH₂则分别以多重峰分布于 0.87~1.85 区间。在乙氧基链上,除靠近咪唑鎓的两个碳原子所连氢原子出现化学位移(4.35, 3.79)及羟基(-OH)化学位移处于 4.61 外,其余重复单元信号因结构相似性发生重叠,表现为 3.40~3.60 的多重峰。

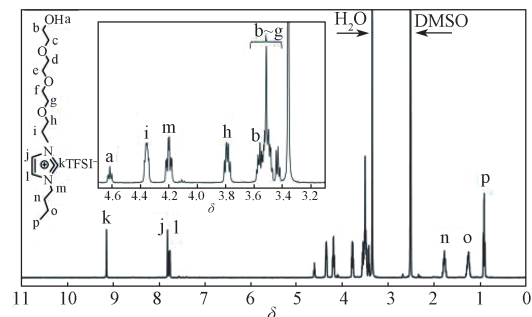


图 4 IL 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectrum of IL

对 PCL-IL 进行 ¹H NMR 表征,结果如图 5 所示。在 PCL 链段中,酯基邻位亚甲基呈现三重峰(4.03),为主链重复单元-COOCH₂中 H 的特征信号;主链的亚甲基(-CH₂-CH₂CH₂CH₂-CH₂)因脂肪族链

段的无定形与结晶区差异, 表现为 1.47~1.70 的多重峰。乙氧基链 ($-\text{CH}_2-\text{O}$) 信号为 2.31。咪唑鎓端基的 H 信号与 IL 上的一致 (9.14、7.75~7.83), 该结果证明 PCL 链端已成功引入了咪唑鎓结构单元, 表明 PCL-IL 成功制备。

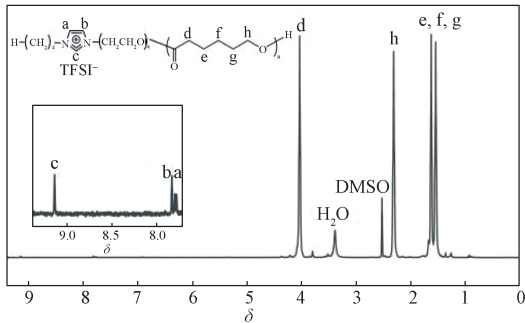


图 5 PCL-IL 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 5 ^1H NMR spectrum of PCL-IL

3.2 锌基插层的高岭土化学结构表征

图 6 为 KL、KL-Zn 及 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图。KL 与 KL-Zn 均有 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2((\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5)$) 的特征衍射峰, 表明锌离子交换过程未破坏 KL 的晶体结构, 其层状晶格保持稳定。此外, 位于 12.32° 和 24.84° 处的 (002) 和 (004) 晶面衍射峰的强度最高, 反映了层状结构的周期性排列特性^[16]。在 KL-Zn 的衍射谱图中, 新出现的衍射峰 (18.52° 、 26.04° 、 29.08°) 与 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶相高度匹配, 证明在锌离子交换过程中生成了 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶相并已成功嵌入 KL 层间。

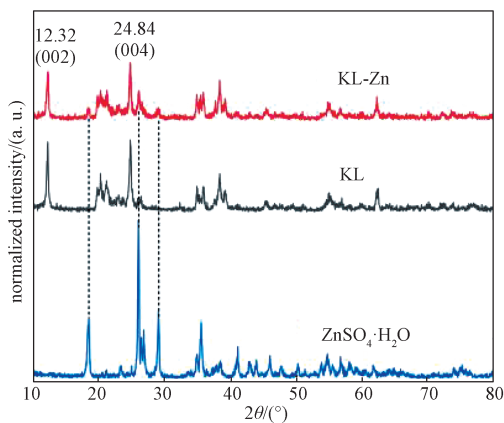


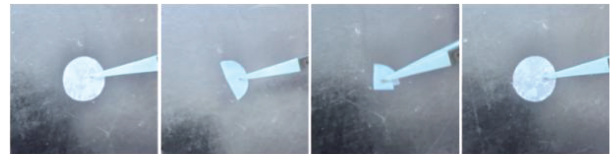
图 6 KL、KL-Zn 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of KL, KL-Zn, and $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

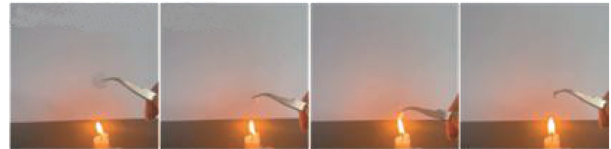
3.3 CPE 的阻燃及力学性能

为系统研究组分影响, 制备了 4 种不同组分的 CPE 膜。从图 7a 可见, PCL-IL&TMP&KL-Zn 电

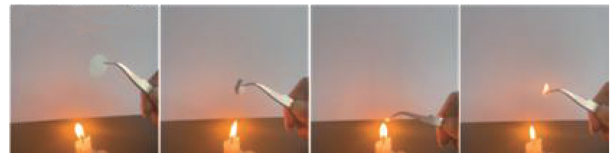
质膜呈现乳白色不透明状态。通过不同程度的折叠, 该电解质薄膜并没有裂纹, 表现出优异的柔韧性。阻燃性能测试发现, PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜仅表现出轻微热收缩, 未发生明显燃烧现象 (见图 7b); 而 PA66 隔膜遇明火后迅速燃烧并发生碳化现象 (见图 7c)。这是因为改性 PCL-IL 基体具备本征阻燃特性, 以及 KL-Zn 填料对火焰蔓延的抑制作用。前者通过分子结构设计提升了热稳定性, 后者凭借层状结构物理阻隔可燃物质扩散。



a) PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜的折叠图



b) PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜的燃烧实验图



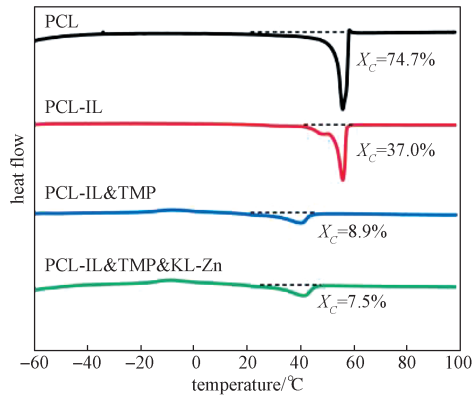
c) PA66 电池隔膜的燃烧实验图

图 7 PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜的燃烧测试实验图

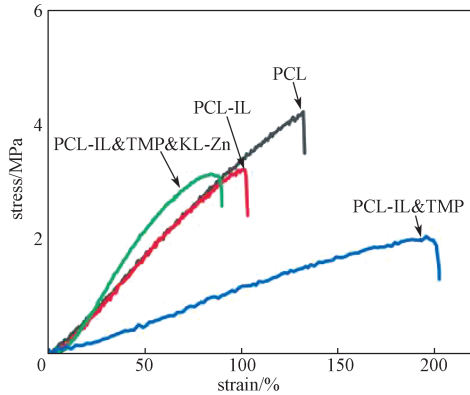
Fig. 7 Flammability test images of the PCL-IL/TMP/KL-Zn composite electrolyte membrane

根据图 8a 和式 (3) 计算得到 CPE 的结晶度^[17]。结果表明, 随着 TMP 和 KL-Zn 的加入, 结晶度明显下降, PCL-IL&TMP&KL-Zn 的结晶度甚至低至 7.5%。此外, TMP 还可以降低聚合物的熔融温度 (T_m), 这归因于 TMP 较高的古特曼供体数 (23 kcal/mol) 可促进 Zn^{2+} 溶剂化解离^[18], 其磷酸酯基团与 PCL 羰基的偶极-偶极相互作用也削弱了链间作用力; KL-Zn 的加入则可以破坏聚合物链的有序堆积, 扩大非晶区域并增强链段运动能力。

力学性能测试结果 (见图 8b) 显示, PCL-IL 的拉伸强度为 3.22 MPa, 断裂伸长率为 102%。加入 TMP 后 PCL-IL&TMP 的断裂伸长率提高至 202%, 但拉伸强度降低至 2.03 MPa。KL-Zn 的加入则通过构建刚性网络增加拉伸强度, 降低断裂伸长率。



a) DSC 曲线



b) 应力 - 应变曲线

图 8 不同电解质膜的 DSC 曲线和应力 - 应变曲线

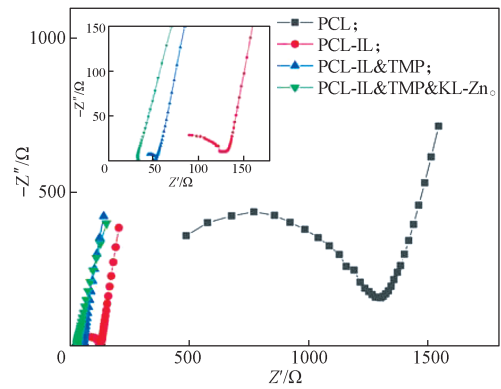
Fig. 8 DSC curves and stress-strain curves for different electrolyte membranes

3.4 CPE 的电化学性能

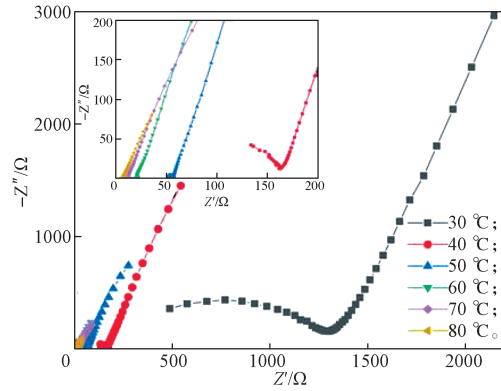
3.4.1 离子电导率

根据电化学阻抗谱 (见图 9a) 计算可知, 30 °C 下 PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜的离子电导率为 2.94×10^{-4} S/cm, 较未改性的 PCL 电解质 (7.46×10^{-6} S/cm) 提升达 39 倍。这种显著提升主要源于以下综合作用: 一是经离子液体端基修饰的 PCL-IL 具备更优的离子导电性能; 二是引入的 TMP 参与了 Zn^{2+} 溶剂化结构重构, 促进锌盐解离并提升 CPE 均匀性; 三是 KL-Zn 作为活性填料, 不仅构建了新的锌离子传输通道, 还能抑制聚合物的结晶, 扩大无定形区域以加速锌离子的传导。

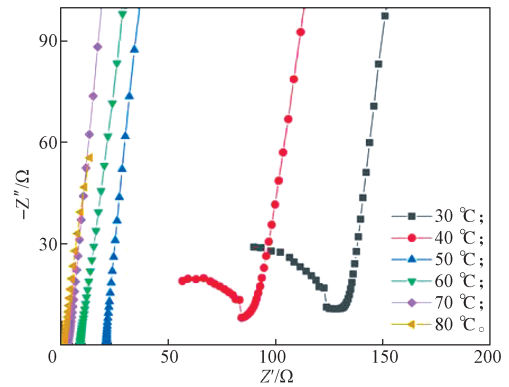
图 9b~e 为温度依赖性研究。在 30~80 °C 内各电解质的电阻随温度升高呈下降趋势。采用阿伦尼乌斯方程计算了离子迁移活化能, 结果如图 9f 所示。PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质膜的 E_a 低至 0.266 eV, 具有最低的离子传输能垒。基于其优异的综合性能, 选择 PCL-IL&TMP&KL-Zn 进行后续电池测试。



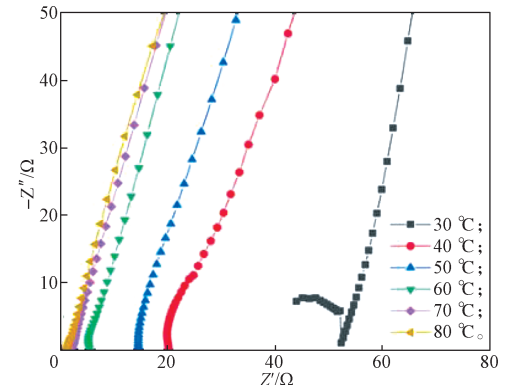
a) 在 30 °C 时不同电解质的本体阻抗谱图



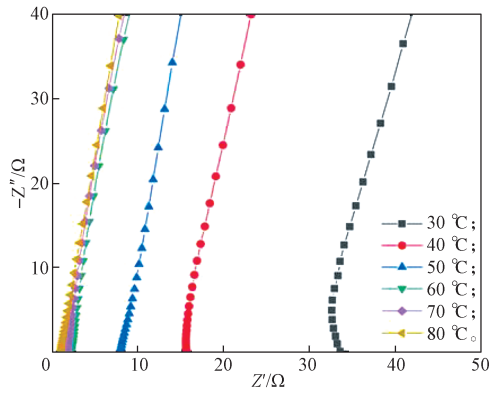
b) PCL 在 30~80 °C 的本体阻抗谱图



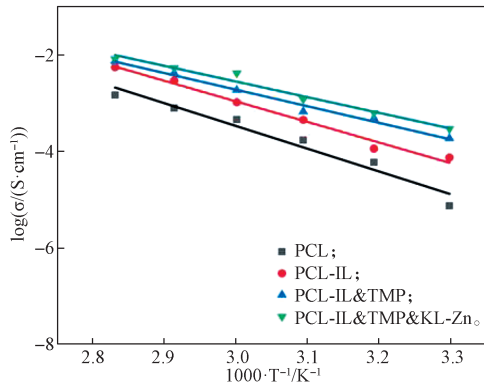
c) PCL-IL 在 30~80 °C 的本体阻抗谱图



d) PCL-IL&TMP 在 30~80 °C 的本体阻抗谱图



e) PCL-IL&TMP&KL-Zn 在 30~80 °C 的本体阻抗谱图



f) 离子电导率的温度依赖性

图 9 不同电解质膜的阻抗图以及温度依赖性研究
Fig. 9 Impedance diagrams and studies on the temperature dependence of different electrolyte membranes

3.4.2 电化学稳定性窗口

图 10 为不同电解质膜的 LSV 测试结果。

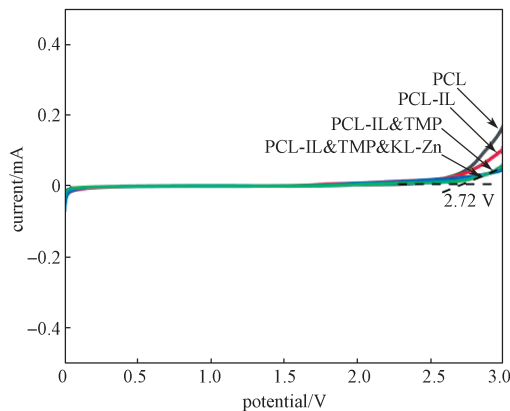


图 10 不同电解质膜的 LSV 曲线

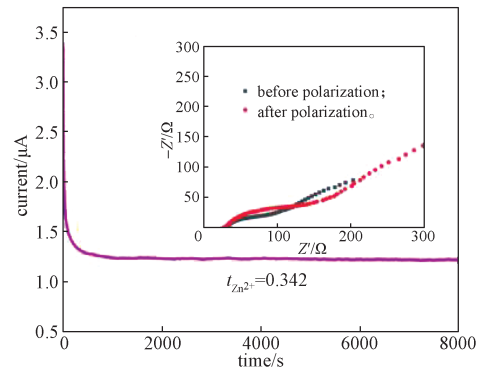
Fig. 10 LSV curves of different electrolyte membranes

由图 10 可知, 所有 CPE 膜均具有超过 2.5 V 的宽电化学窗口。值得注意的是, PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质的稳定电位窗口扩展至 2.72 V。其原因在于端基改性增强了聚合物分子链的稳定性, 减少高电

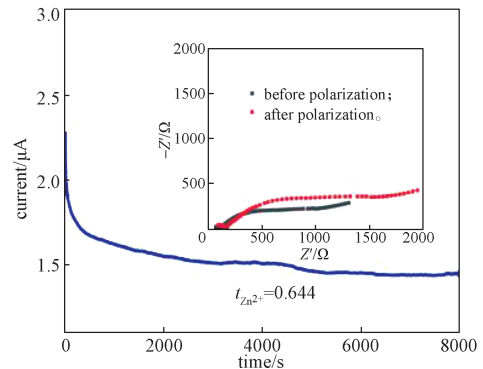
位下发生断链的风险; TMP 通过降低电解质/电极界面阻抗, 形成均匀离子流分布, 避免局部过电位引发的分解反应, 同时 TMP 参与 Zn^{2+} 溶剂化结构的重构过程, 抑制副反应发生; KL-Zn 则可以为电解质提供 Zn^{2+} 快速传输通道, 降低氧化过程中的电荷转移势垒, 其刚性网络结构形成的物理屏障可有效阻碍高电位下自由基迁移及链式分解反应。

3.4.3 锌离子迁移数

采用交流阻抗与计时电流联合测试的方法, 对两种电解质膜组成的 Zn/Zn 电池进行测试分析。如图 11a~b 所示, PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质的 $t_{Zn^{2+}}$ 为 0.644, 几乎是 PCL-IL&TMP 迁移数 (0.342) 的两倍。上述结果表明, KL-Zn 的引入能够显著提升 CPE 的锌离子迁移数, 促进 Zn^{2+} 的高效传输。



a) PCL-IL&TMP



b) PCL-IL&TMP&KL-Zn

图 11 两种电解质膜的电流 - 时间曲线
Fig. 11 Current-time curves of two electrolyte membranes

3.5 电池性能

3.5.1 电极 - 电解质膜界面稳定性

在锌离子电池体系中, 锌枝晶的持续生长不仅会导致活性物质不可逆损耗与容量衰减, 甚至刺穿电解质膜引发电池失效。对于可穿戴电子设备等柔性场景, 枝晶引发的电极形变会加速器件失效, 显著

缩短使用寿命。因此, CPE 与锌负极的界面相容性是提升电池稳定性的关键因素。CCD 测试结果(见图 12a~b)表明, 由 PCL-IL&TMP&KL-Zn 组装的对称电池的 CCD 值为 3.0 mA/cm^2 , 优于 PCL-IL&TMP 体系 (2.0 mA/cm^2)。由于 KL-Zn 的引入, PCL-IL&TMP&KL-Zn 的力学性能大幅提高, 其高电流密度下抑制锌枝晶的能力得到增强, 有效改善了电解质与锌负极的界面相容性, 从而提升了电池在高电流密

度下的稳定性。图 12c 为 Zn/PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn 电池在 25°C 、 0.5 mA/cm^2 电流密度下的电压响应曲线。该对称电池在 600 h 循环周期内始终保持较为平稳的电位且未发生短路, 表明 KL-Zn 的引入能够显著抑制界面副反应和副产物的形成^[16], 表现出优异的界面适配性。综上, KL-Zn 的加入显著改善了 CPE 与锌负极的相容性, 对抑制锌枝晶生长起到了关键作用。

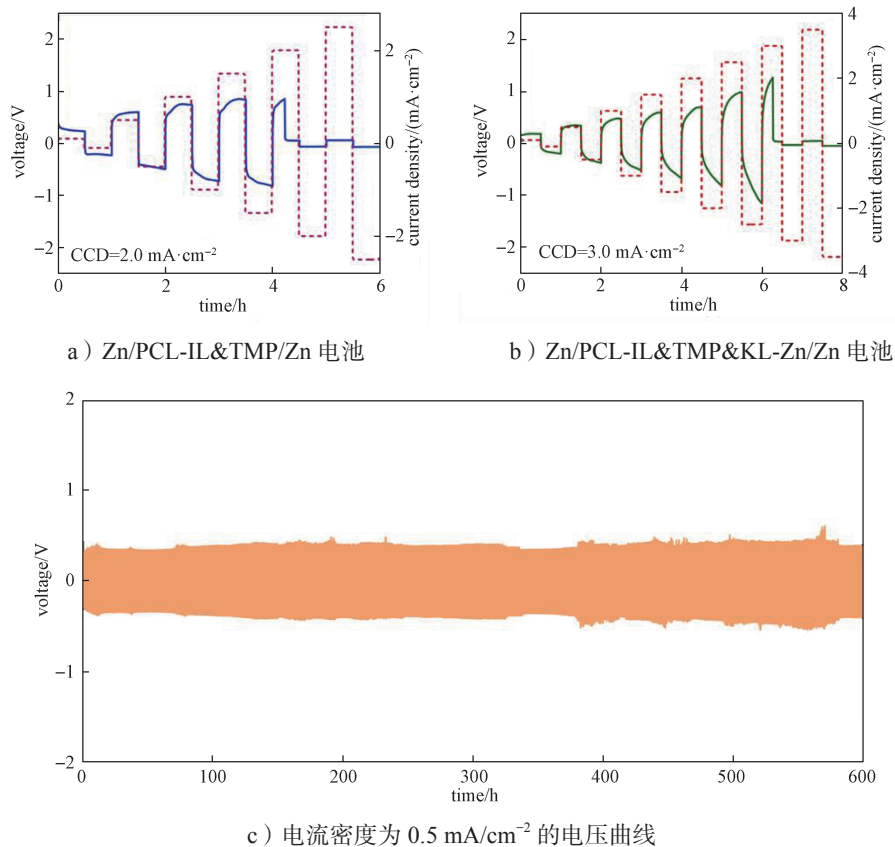


图 12 不同对称电池的 CCD 曲线以及 Zn/PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn 电池的长循环数据
Fig. 12 CCD curves for batteries with different symmetries, as well as long-cycle data for Zn/PCL-IL & TMP & KL-Zn/Zn batteries

3.5.2 倍率性能和循环性能

图 13a 为 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn}$ 全电池的倍率性能测试结果。在 $0.1\sim 2.0 \text{ C}$ 的倍率下, 其放电比容量依次为 $261.43, 233.13, 182.23, 129.60, 80.84 \text{ mAh/g}$ 。当倍率再次恢复至 0.1 C 后, 容量达 263.27 mAh/g , 表现出优异的倍率适应性。图 13b 为不同倍率条件下第 8 次循环时的充放电曲线。值得注意的是, 在 2.0 C 的高倍率条件下, 该体系仍可保持 80.84 mAh/g 的比容量, 表明 PCL-IL&TMP&KL-

Zn 电解质在离子传输能力与界面稳定性之间实现了良好平衡。在 0.5 C 恒定倍率下进行长循环测试(见图 13c), 电池首圈放电比容量为 183.39 mAh/g , 200 次循环后放电比容量为 167.05 mAh/g , 容量保持率达 91.09% ; 库仑效率稳定在 $(99.6 \pm 0.2)\%$ 区间, 表明形成了稳定的电极/电解质界面。由图 13d 可见, 在不同循环圈数下的充放电曲线中, 电压平台趋于稳定, 进一步佐证了 PCL-IL&TMP&KL-Zn 电解质优异的界面适配性。

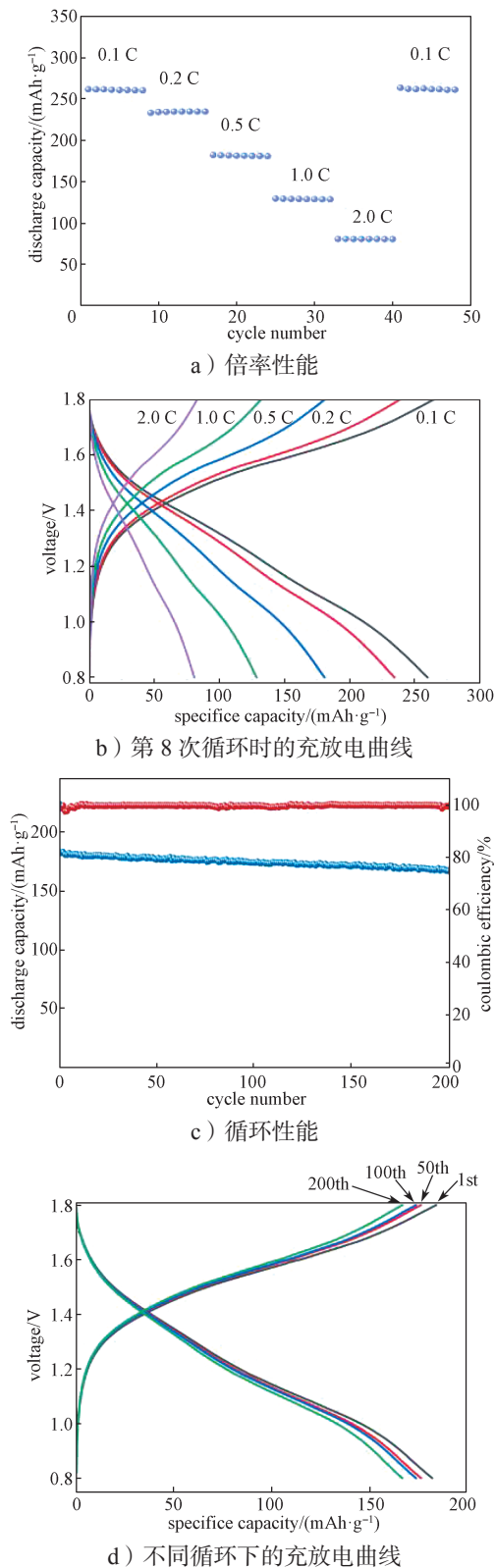


图 13 α - MnO_2 /PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn 电池的倍率性能和循环性能

Fig. 13 The rate performance and cycle performance of α - MnO_2 /PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn batteries

4 结论

本研究制备了一种基于离子液体改性与锌基插层高岭土复合的 PCL-IL&TMP&KL-Zn 聚合物电解质, 通过多组分作用实现了高离子电导率 (2.94×10^{-4} S/cm)、宽电化学窗口 (2.72 V) 及优异界面稳定性。该电解质膜在折叠下无裂纹, 其低结晶度 (7.5%) 与良好的机械柔韧性满足了可穿戴设备对柔性基质的形变需求。KL-Zn 的引入不仅将拉伸强度提升至 3.11 MPa, 还有效抑制了锌枝晶的生长 (CCD 值达 3.0 mA/cm^2)。高锌离子迁移数 (0.644) 与低活化能 (0.266 eV) 保障了锌离子的快速传输。组装的 α - MnO_2 /PCL-IL&TMP&KL-Zn/Zn 电池在 0.5 C 下循环 200 次后的容量保持率为 91.09%, 库仑效率维持在 99.6%。本研究为柔性 ZIBs 电解质的结构设计和性能优化提供了新思路。

参考文献:

- [1] WEI T T, MO L E, REN Y K, et al. Non-Sacrificial Anionic Surfactant with High HOMO Energy Level as a General Descriptor for Zinc Anode[J]. Energy Storage Materials, 2024, 70: 103525.
- [2] FU J L, LI Z, ZHOU X Y, et al. Ion Transport in Composite Polymer Electrolytes[J]. Materials Advances, 2022, 3(9): 3809-3819.
- [3] SHI X R, ZHONG Y P, YANG Y Q, et al. Anion-Anchored Polymer-in-Salt Solid Electrolyte for High-Performance Zinc Batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(2): e202414777.
- [4] 梁恩湘, 马 艳, 阳彩霞, 等. 苯硼酸水凝胶电解质的制备及其在柔性超级电容器中的应用[J]. 包装学报, 2022, 14(2): 41-46.
- [5] HADJ-HAMOU A S, METREF F, YAHIAOUI F. Thermal Stability and Decomposition Kinetic Studies of Antimicrobial PCL/Nanoclay Packaging Films[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(9): 3833-3853.
- [6] JAKUBSKA J, HUDECKI A, KLUSKA D, et al. Innovative Multilayer Biodegradable Films of Chitosan and PCL Fibers for Food Packaging[J]. Foods, 2025, 14(14): 2470.
- [7] 阳范文, 冯泳婷, 潘均安, 等. 亲水改性聚己内酯纤维膜的熔体静电纺丝研究[J]. 包装学报, 2021, 13(5): 8-15.
- [8] 王维哲, 宋瑞丰, 李 彤, 等. g- C_3N_4 增强聚氧化乙烯-聚己内酯共混钠离子固态电解质电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 47-54.

- [9] HUANG Y J, SHI Z, WANG H L, et al. Shape-Memory and Self-Healing Polyurethane-Based Solid Polymer Electrolytes Constructed from Polycaprolactone Segment and Disulfide Metathesis[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 1–10.
- [10] ZHANG B H, LIU Y L, LIU J, et al. “Polymer-in-Ceramic” Based Poly(ϵ -Caprolactone)/Ceramic Composite Electrolyte for All-Solid-State Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52: 318–325.
- [11] LIU S L, LIU W Y, BA D L, et al. Filler-Integrated Composite Polymer Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(2): e2110423.
- [12] WANG Z Q, HU J T, HAN L, et al. A MOF-Based Single-Ion Zn^{2+} Solid Electrolyte Leading to Dendrite-Free Rechargeable Zn Batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 92–99.
- [13] WU J F, GUO X. MOF-Derived Nanoporous Multifunctional Fillers Enhancing the Performances of Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(6): 2653–2659.
- [14] TANG J Y, WANG D H, QIN W, et al. In-Situ Solvent-Free Preparation of MOF/Polymer Composite Electrolytes with Highly Dispersed and Defected MOF Nanoparticles for Lithium-Metal Batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 513: 163082.
- [15] SOWNTHARI K, SUTHANTHIRARAJ S A. Preparation and Properties of Biodegradable Polymer-Layered Silicate Nanocomposite Electrolytes for Zinc Based Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 885–892.
- [16] ZHOU C C, WANG Z Y, NAN Q, et al. Simultaneous Inhibition of Vanadium Dissolution and Zinc Dendrites by Mineral-Derived Solid-State Electrolyte for High-Performance Zinc Metal Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(51): e202412006.
- [17] 陈武祥, 常显涛, 耿亚婷, 等. 医用聚己内酯/滑石粉形状记忆交联复合材料的制备及性能 [J/OL]. *复合材料学报*, 2025: 1–10. [2025-06-11]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250515.008>.
- [18] QIU B, LIANG K Y, HUANG W, et al. Crystal-Facet Manipulation and Interface Regulation via TMP-Modulated Solid Polymer Electrolytes Toward High-Performance Zn Metal Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(32): 2301193.

(责任编辑: 李 涛)

Property Study of Ionic Liquid-Terminated PCL/Natural Clay-Based Composite Polymer Electrolytes

ZHANG Wei^{1,2}, ZHANG Fengkun^{1,2}, MENG Fanyu^{1,2}, WANG Chunyu^{1,2}, CHEN Hongyun^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science of Polymer Materials, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Composite polymer electrolytes exhibit promising potential for wearable electronic devices due to their superior electrochemical performance and flexibility. The incorporation of functional fillers can optimize material properties through multiple mechanisms. The PCL-IL&TMP&KL-Zn electrolyte was synthesized by compositing ionic liquid-terminated polycaprolactone (PCL-IL) with zinc-intercalated kaolinite (KL-Zn). The results revealed that the electrolyte incorporating KL-Zn filler demonstrated significantly enhanced overall performance compared to other electrolytes. The electrolyte membrane displays excellent flexibility, high ionic conductivity, and a high zinc ion transference number, suggesting that KL-Zn not only constructs zinc ion transport channels but also enhances ion transport selectivity, thereby significantly boosting zinc ion transport efficiency. The α -MnO₂/Zn full battery assembled with this electrolyte retained 91.09% capacity after 200 cycles at 0.5 C, coupled with a coulombic efficiency of 99.6%, demonstrating outstanding cycling stability. Crucially, the raw materials used for this electrolyte such as PCL and kaolinite are low-cost and widely available, exhibiting potentially practical application in flexible battery and intelligent packaging.

Keywords: zinc-ion battery; composite polymer electrolyte; polycaprolactone; kaolinite