

凹凸棒石包覆的锌电极的制备及其对电池性能的影响

李尚颖¹, 王春源², 卫文飞³, 汪 洋²

(1. 长安大学土地工程学院, 西安 710064; 2. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054;
3. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要: 锌电极中的副反应和枝晶生长等问题制约其在储能领域的应用。对此, 采用电泳沉积法在锌电极表面包覆凹凸棒石涂层的策略, 成功制备出高性能的 Zn-ATP 复合电极。研究发现, 凹凸棒石棒晶堆叠组成孔道丰富的功能性涂层, 且涂层具有高力学强度, 其组装的 Zn/Zn-ATP 对称电池和 Zn-ATP/二氧化锰全电池具有良好的充放电循环性能。在涂层作用下, 电极的析氢副反应受到明显抑制, 同时, Zn 沉积形成的板晶平整排列在电极表面, 从而有效降低了枝晶刺穿电池隔膜的可能性。

关键词: 凹凸棒石; 复合电极; 锌离子电池; 电泳沉积; 电化学性能

中图分类号: TQ172.45 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2617-09

网络出版时间: 2023-07-28



Preparation of Attapulgite-Layer Coated Zinc Electrode and Its Effect on Battery Performance

LI Shangying¹, WANG Chunyuan², WEI Wenfei³, WANG Yang²

(1. School of Land Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 3. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Disadvantages such as side reactions and dendrite growth in zinc electrodes restrict the application of zinc electrodes in energy storage. A high electrochemical performance zinc-attapulgite (*i.e.*, Zn-ATP) composite electrode was prepared via a strategy of coating attapulgite on the surface of zinc electrode. The results show that the porous functional coating is formed by the stacking of ATP rod crystals, and it has high mechanical strength properties. The assembled Zn/Zn-ATP symmetrical battery and Zn-ATP/manganese dioxide full cell both have high performances of charge and discharge cycling. The hydrogen evolution side reaction of the electrode is significantly suppressed under the work of ATP coating. Meanwhile, the formed Zn plate crystals flatly precipitate on the electrode surface, thus effectively reducing a possibility of the dendrites penetrating the battery membrane.

Keywords: attapulgite; composite electrode; zinc ion battery; electrophoretic deposition; electrochemical performance

随着能源革命的高速发展, 高效率的化学储能器件在可持续能源领域备受青睐。二次锌离子(Zn^{2+})电池因具有污染低、比容量高、安全性高、循环寿命长等优势, 在储能领域具有较大的发展潜力^[1]。然而, 这类电池在充放电过程中会在锌(Zn)电极表面形成树枝状晶簇(即“枝晶”), 容易刺穿电池隔膜, 从而造成电池内部短路。因此, Zn 电极形貌的稳定

性是制约其实际应用的重要因素^[1-4]。目前, 针对 Zn 枝晶的有效解决方案是在电极表面做涂层保护处理^[5-6]。研究表明, 在 Zn 电极上涂覆纳米 TiO_2 粉体、 Al_2O_3 或活性炭涂层, 可诱导 Zn 在负极上均匀沉积, 从而有效减少枝晶的产生, 且有涂层保护的复合电极可提升电池的电化学性能^[7-9]。具有三维微孔结构的涂层(如活性炭等)对 Zn 的均匀沉积有明

收稿日期: 2023-04-06。 修订日期: 2023-05-13。

基金项目: 山西省科技重大专项(20181101003); 国家自然科学基金项目(42172043); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102263301, 300102353102, 300102273203)。

第一作者: 李尚颖(1992—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 汪 洋(1991—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-04-06. Revised date: 2023-05-13.

First author: LI Shangying (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: lsying2022@chd.edu.cn

Correspondent author: WANG Yang (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yang.wang@chd.edu.cn

显的优化效果^[8–9]。

目前, Zn 电极上涂层材料大多采用商业化工产品, 而对于廉价易得的天然矿物材料涂层研究甚少。事实上, 多种硅酸盐矿物具有较高的离子导电性^[10–11], 其结构中存在适合离子迁移的通道。目前这些性能尚未在水系 Zn²⁺ 电池中得到体现。黏土矿物粒径细小, 具有小尺寸效应和优良的表界面效应^[11–18]。近年来, 其在储能领域备受关注^[11–12]。一维纳米晶体凹凸棒石(ATP)因其较大的长径比和丰富的表面活性羟基基团, 可被用于组装成性能优异的能源材料^[14, 19–22]。ATP 常以聚集体形式存在, 使用前须经分散处理才能得到高度解离的纳米棒晶。由于制膜工艺中浆料的黏度较高, 不利于纳米材料分散, 因而得到的涂层无法完全发挥材料的纳米效应。相比之下, 电泳沉积是一种从颗粒悬浮液中制备高性能薄膜的方法, 能有效避免纳米粉体材料因易团聚对涂膜造成的不利影响。因此, 可通过电泳沉积法在 Zn 电极表面制备均一、致密的 ATP 纳米纤维涂层, 从而形成多孔纤维网络结构, 将其用于 Zn²⁺ 电池中能有效延长电池的使用寿命。所以, ATP 在电池涂层的制备中具有较大的应用潜力和前景。

本研究以天然 ATP 为涂层原料, 采用电泳沉积法在 Zn 箔表面沉积薄膜的策略, 成功制备锌–凹凸棒石(Zn–ATP)复合电极。通过研究 ATP 涂层的结构、组成和微观形貌等特征以及 Zn–ATP 复合电极的电化学性能, 探讨了 ATP 涂层对电池性能的影响机制。所得研究结果有望为 ATP 在电极涂层领域的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 原料

ATP 样品(纯度为 95%)购自鼎邦矿产品科技有限公司, 无水乙醇(分析纯)购自天津市鼎盛鑫化工有限公司, Zn 箔(纯度为 99%)购自盛世达金属材料有限公司。

1.2 沉积层制备

称取适量的 ATP 和聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)添加至 50 mL 无水乙醇溶液中超声分散 60 min, 然后向分散液中加入适量的磷酸二丁酯(DBP)和 300 mg/L 氢氧化钾(KOH), 使用磁力搅拌器搅拌 30 min 后即可配制成电泳悬浮液。随后, 取厚度为 12 μm 的 Zn 箔, 使用砂纸打磨去除表面氧化层后, 裁剪出 3 cm $\times$ 2 cm 的长方形片, 再将其依次放入无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min, 最后置于真空干燥

箱中, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 2 h。

以 Zn 箔作为阳极, 不锈钢片(3 cm $\times$ 3 cm)作为阴极, 2 块电极保持 30 mm 间距竖直插入装有电泳液的石英烧杯中。采用恒压模式进行电泳沉积 ATP, 电源的最大输出电压为 100 V。电泳沉积结束后, 将电极取出并放置在空气中自然晾干, 待溶剂挥发后放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 2 h。根据电泳沉积时间的不同, 将有 ATP 沉积层的 Zn 电极分别标记 Zn–ATP2、Zn–ATP4、Zn–ATP6、Zn–ATP8, 其中 2、4、6、8 分别对应电泳沉积时间 2、4、6、8 min。未进行电泳沉积 ATP 的 Zn 电极标记为 Bare–Zn。此外, 在成核过电势的测试分析中, 制备了 Cu–ATP 电极, 其制备方法与上述 Zn–ATP 的相同。

1.3 材料表征

X 射线衍射(XRD)谱的获取采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 采谱步长为 0.02 $^{\circ}$, 2 θ 扫描区间为 3 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$, 扫描速率为 6($^{\circ}$)/min。Fourier 变换红外光(FTIR)谱的获取采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nicolet IS10 型号红外光谱仪, 光谱范围为 4 000~400 cm^{-1} 。孔结构信息的获取采用美国 Micrometer 公司的 ASAP2010 氮气吸附–脱吸附测试仪进行。扫描电子显微镜(SEM)图像的获取采用 FEI 公司的 Nova Nano SEM 430 场发射扫描电子显微镜。热重(TG)曲线的获取采用德国耐驰公司的 STA 449 F3 同步热分析仪, 测试在氧气气氛中进行, 气体流量为 60 mL/min, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围 25~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 电化学性质测试

线性扫描伏安(LSV)、循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试均在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 化学工作站上完成。LSV 测试的扫描的范围为–1.1~–0.5 V vs. SCE(相对于饱和甘汞电极), 扫描速率为 0.1 mV/s。CV 测试的电压范围分别为 –1.2~–0.5 V vs. SCE 和 0.6~2.0 V vs. Zn/Zn²⁺, 扫描速率为 0.1 mV/s。EIS 测试的频率范围为 0.1 Hz~1.0 MHz, 振幅为 10 mV。CR2023 型纽扣组装电池的恒电流充放电测试在武汉蓝电电子有限公司生产的 LAND 2001A 电池测试仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 Zn–ATP 复合电极的结构、热分析和微观形貌表征

2.1.1 结构和热分析 XRD 谱显示(图 1a), ATP

的特征衍射峰位置为 $2\theta=8.34^\circ$ 、 27.50° 、 35.22° 、 42.25° 。电泳沉积前后 ATP 的特征衍射峰位置未发生明显变化,表明电泳沉积过程未改变 ATP 的晶体结构,但 $2\theta=8.34^\circ$ 对应于(110)衍射峰的峰强度有所增加,这是由于电泳沉积导致 ATP 棒晶定向分布引

起的。原始 ATP 与复合材料 Zn-ATP 中 ATP 的 $d_{(001)}$ 略有不同,这是由于测试误差造成的。此外,出现在 2θ 约 20° 和 26° 的衍射峰表明,ATP 中存在少量的石英杂质,而在 2θ 约 30° 出现的衍射峰证明存在少量的白云石杂质。

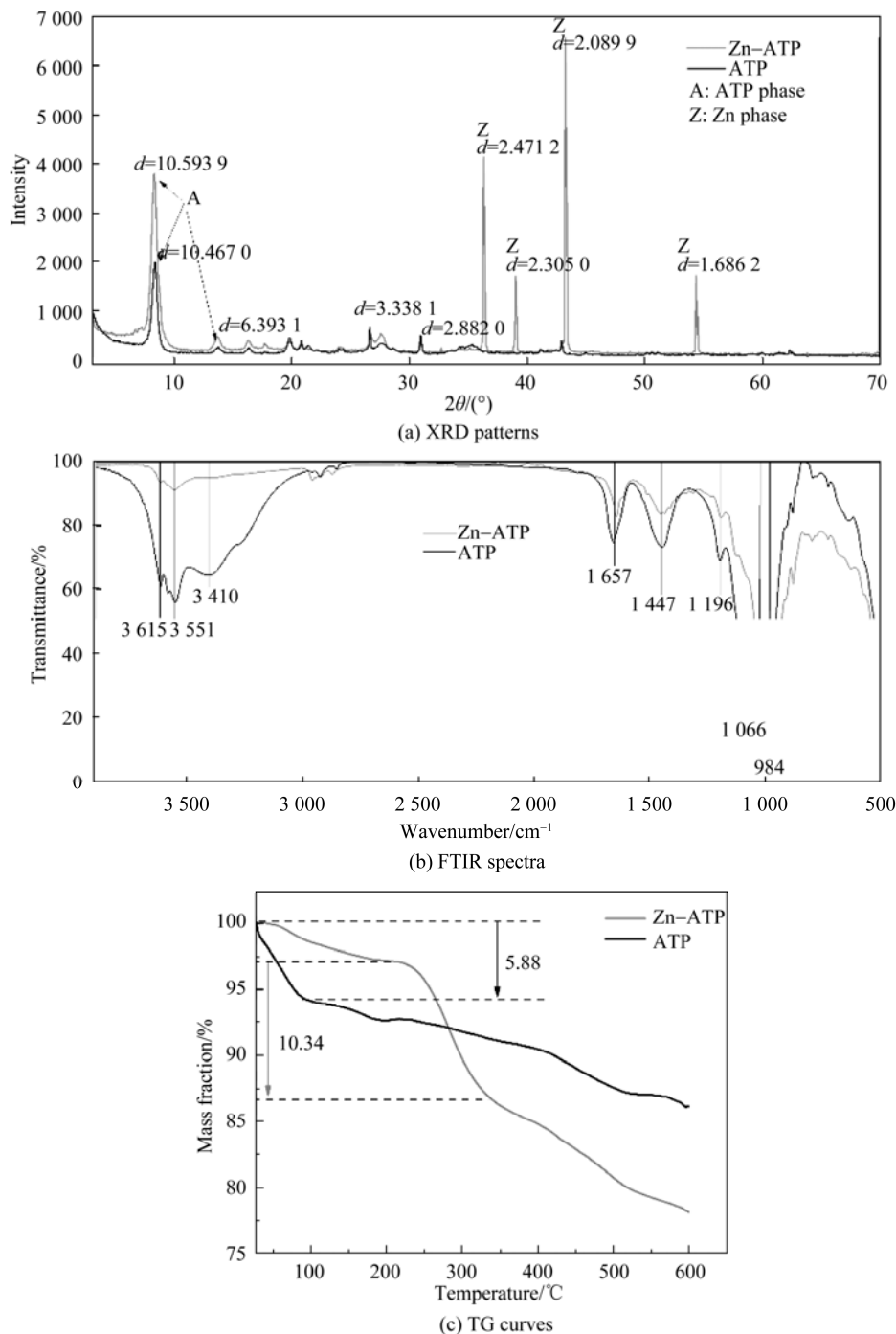


图 1 ATP 与 Zn-ATP 复合电极的 XRD 谱、FTIR 谱和 TG 曲线

Fig. 1 XRD patterns FTIR spectra and TG curves of ATP and Zn-ATP composite electrode.

在 FTIR 谱(图 1b)中, $3\,000\sim 2\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内低强度红外吸收峰归属于有机物中 C—H 等的伸缩振动,证实在 Zn-ATP 中存在少量有机物添加剂。

位于 $1\,447\text{ cm}^{-1}$ 波数处归属于 CO_3^{2-} 的吸收峰也证实了材料中含有少量白云石杂质。位于 $3\,615\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,551\text{ cm}^{-1}$ 波数处的吸收峰分别归属于 ATP 中的

MgAl—OH 和 Al₂—OH 的伸缩振动, 1 196 cm⁻¹ 波数处的吸收峰归属于 Si—O—Si 的伸缩振动, 1 066 cm⁻¹ 和 984 cm⁻¹ 波数处的吸收峰分别归属于 Si—O—Si 和 Si—O—Mg 的伸缩振动, 3 410 cm⁻¹ 和 1 657 cm⁻¹ 波数处的吸收峰分别归属于吸附水的伸缩振动和弯曲振动^[17, 23]。根据吸附水红外吸收峰的相对强度推测, Zn-ATP 中的吸附水少于 ATP 原料中的。

TG 曲线显示(图 1c), ATP 在 25~100 °C 区间内质量损失达 5.88%, 这归因于 ATP 外表面吸附水和孔道水的脱失^[24]。在 Zn-ATP 中, 温度低于 100 °C 的脱失量相对 ATP 的较小, 这是由于在制备 Zn-ATP 的过程中添加的无水乙醇分散介质排挤了材料外表面的部分吸附水所致。当温度高于 100 °C 后, ATP 保持较恒定的质量损失速率, 但其质量损失原因较为复杂, 主要归因于 ATP 结晶水和结构羟基的脱失^[24]。当温度达到 220~340 °C 时, Zn-ATP 的质量损失速率加快, 质量损失率达 10.34%, 其归因于部分结晶水的脱失以及 PVB 的分解。当温度高于 340 °C, 2 种材料保持相似的质量损失速率, 表明

PVB 已完全分解, 其质量损失主要归因于部分结晶水和结构羟基的脱失。通过与 ATP 的 TG 曲线对比可知, Zn-ATP 涂层中的主要成分为 ATP 材料, 而 PVB 在 Zn-ATP 中的质量占比仅为 8.81%。少量的 PVB 可将 ATP 纳米颗粒粘结固定。

2.1.2 微观形貌 不同沉积时间制备的 ATP 层的 SEM 照片显示(图 2a~图 2d), 涂层中未出现明显的 ATP 棒晶聚集现象, 表明 ATP 的分散程度高, 其棒晶长约为 0.5~2.0 μm、外径大小约为 62 nm, 具有较大的长径比, 且其长轴与 Zn 电极表面保持相对平行。ATP 棒晶被 PVB 粘接后形成多孔网络结构, 孔径约为 0.05~0.50 μm, 这些微孔将构成 Zn²⁺ 的传输通道, 具有优化 Zn²⁺ 沉积微环境的作用。进一步对比沉积时间为 2、4、6 min 和 8 min 的 ATP 层表面发现, 沉积时间延长对沉积颗粒的构造和孔隙分布未造成明显改变。此外, 还可观察到少量片状矿物(图 2c), 这是 ATP 中的蒙脱石、蛭石等黏土矿物, 因其粒径较小而难以去除, 但其含量非常少, 对涂层性质的影响可以忽略。

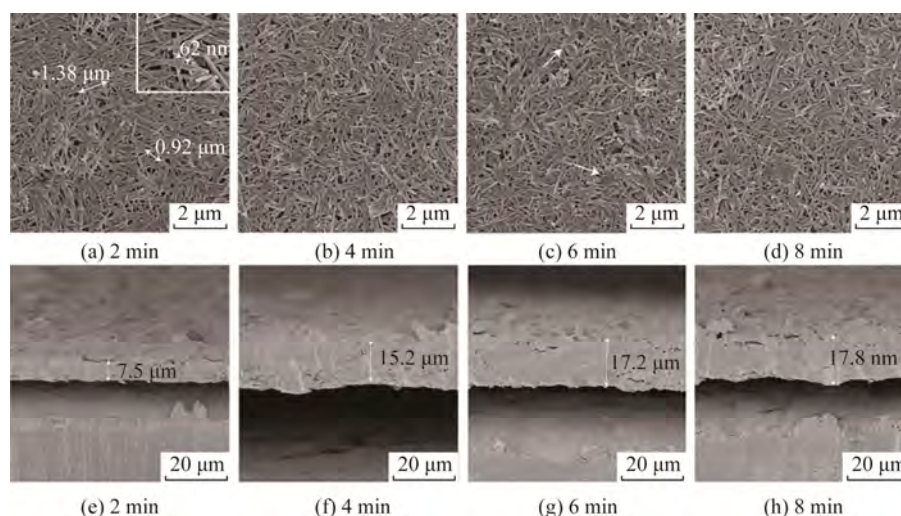


图 2 不同沉积时间的 ATP 涂层表面(a~d)与截面(e~h)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the surface (a~d) and cross-section (e~h) of ATP coating prepared after different times.

截面的 SEM 照片也显示(图 2e~图 2h), 沉积层内部的 ATP 纳米纤维形成了多孔、致密、高强度的 ATP 涂层。同时, 可利用截面图测定涂层厚度。结果显示, 沉积时间为 2 min 时, 因沉积时间过短, 到达电极表面的 ATP 棒晶数量较少, 沉积层厚度为 7.5 μm (图 2e)。当沉积时间为 4 min 时, 层厚为 15.2 μm (图 2f), 表明该时间段沉积层的增厚速率较快。6 min 对应的沉积层厚度为 17.2 μm (图 2g), 但沉积速率相对较缓; 8 min 的沉积层厚度为 17.8 μm (图 2h), 沉积速率进一步降低。整体而言, 沉积厚

度随沉积时间的延长而增加, 通过对比各个时间段内沉积厚度的增加速率推测, ATP 棒晶的沉积包括堆积和压实 2 个过程。2~4 min 时间段是快速堆积过程, 沉积层增厚速率较大。随着厚度的增加, ATP 棒晶对电场力的屏蔽作用增强, 悬浮液中 ATP 棒晶受到的电场力减弱, 导致堆积速率降低; 在 4~8 min 时间段内, 电极表面的 ATP 棒晶堆积仍在持续, 但压实过程对沉积层的影响逐渐增加, 导致层内 ATP 棒晶受到强电场力作用而排列紧密, 致使层厚增加放缓, 同时沉积层的密度增大, 内部孔隙被压缩,

结构更加致密。

2.2 Zn-ATP 复合电极的电化学性能

2.2.1 线性扫描伏安测试 为研究不同 ATP 沉积层厚度对电极的保护作用, 选择 Bare-Zn(0 μm)、Zn-ATP2 (7.5 μm)、Zn-ATP4(15.2 μm)和 Zn-ATP8 (17.8 μm)4 个具有不同沉积层厚度的电极进行 LSV 测试。结果显示(图 3a), Zn-ATP2、Zn-ATP4 和 Zn-ATP8 的自腐蚀电流分别为 1.41×10^{-3} 、 4.83×10^{-4} mA 和 2.17×10^{-5} mA, 即自腐蚀电流随沉积层厚度的增

加而降低, 且均低于 Bare-Zn 的测试值(4.59×10^{-3} mA)。通常认为, 较低的自腐蚀电流可反映材料具有较好的耐腐蚀性, 即在静置条件下不易发生自反应^[25]。所以, 有 ATP 覆盖层的电极表现出较好的耐腐蚀性, 且沉积层致密的电极耐腐蚀性更好。这是由于 Zn 表面的 ATP 在长时间的电场力作用下形成致密保护层后, 延缓了电解液和电极的接触。但是, 过厚的覆盖层可能会影响离子在电极上的迁移, 从而降低电极的反应速率。

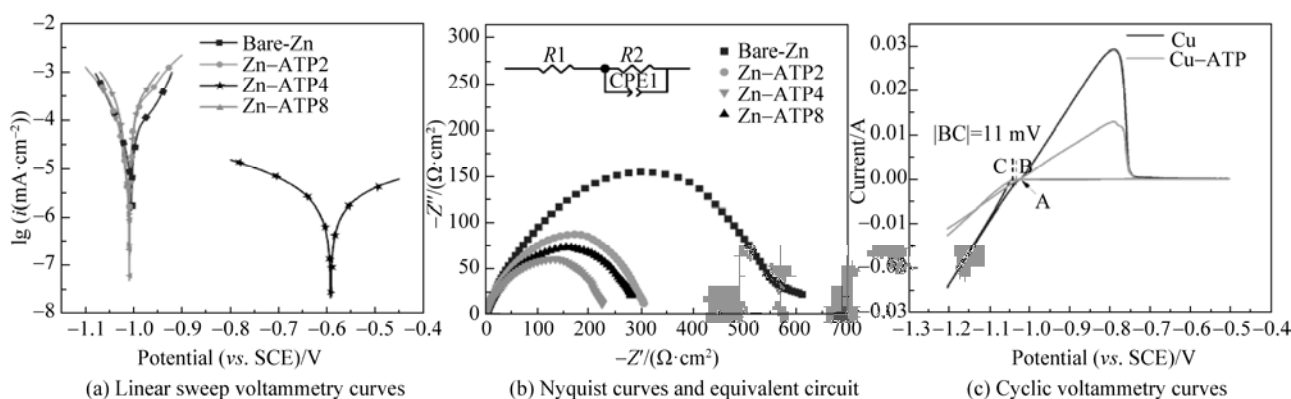


图 3 Bare-Zn 和 Zn-ATP 复合电极的线性扫描伏安曲线(a); Zn-Zn 对称电池的 Nyquist 曲线和等效电路(b); ZnSO₄ 溶液中 Cu 和 Cu-ATP 的循环伏安扫描曲线(c)

Fig. 3 Linear sweep voltammetry curves of Bare-Zn and Zn-ATP (a); Nyquist curves and equivalent circuit of Zn-Zn symmetric battery (b); Cyclic voltammetry curves of Cu and Cu-ATP electrodes in ZnSO₄ solution (c)

2.2.2 交流阻抗测试 图 3b 为使用不同 Zn 箔组装的 Zn-Zn 对称电池在循环 10 h 后通过 EIS 测试得到的 Nyquist 曲线和相应的等效电路图。等效电路由电池欧姆内阻(R_1)和电荷转移内阻(R_2)与界面电容常相角元件(CPE)并联组成。通过计算可得, Zn-ATP2、Zn-ATP4 和 Zn-ATP8 的电荷转移内阻分别为 371.1、238.6 Ω 和 314.1 Ω , 均小于 Bare-Zn 的测试值(572.6 Ω), 表明 ATP 层能显著降低 Zn²⁺ 沉积的电荷转移阻抗。另外, Zn-ATP 的 R_2 值由大到小依次为: Zn-ATP2、Zn-ATP8、Zn-ATP4。由图 2 可见, ATP 层中分布有大量的纳米级微孔。电解液中的离子迁移进入微孔后发生部分去溶剂化作用, 其周围的络合水分子层厚度减小。据此推测, 当 ATP 层较薄时, Zn²⁺ 的去溶剂化程度较低, 因此 R_2 值较高; 而长时间的沉积又造成沉积层过于致密, 离子在其中迁移困难, 从而导致 R_2 增加。鉴于此, 为更好地体现 ATP 层对 Zn 电极溶解/沉积的优化效果, 以沉积时间为 4 min 的复合电极作为高性能 Zn-ATP 代表, 进行后续的分析。

2.2.3 成核过电势分析 金属电沉积的初始成核行为对其最终形态演变具有重要影响。在三电极测

试装置中, 以 Cu 箔作为工作电极进行 CV 测试。结果显示(图 3c), 点 A 是扫描过程中首个响应电流为 0 的位置, 该点称之为交叉电位(E_0), Cu 和 Cu/ATP 具有相同的 E_0 。点 B 和 C 均为电极开始发生还原的电位, 其与点 A 的电势差可视为成核过电势。在金属沉积中, 晶核的临界半径 r_{crit} 与成核过电势有如下[式(1)]关系^[26]:

$$r_{\text{crit}} = 2 \frac{\gamma V_m}{F |\eta|} \quad (1)$$

其中: γ 为金属-电解质界面的表面能; V_m 为金属的摩尔体积; F 为 Faraday 常数; η 为成核过电势。由式(1)可知, 成核过电势越低, 晶核的半径越大, 金属倾向于生长成粗大晶体。在本研究中, Cu/ATP 的成核过电势比 Cu 低 11 mV。这是由于 ATP 的表面负电荷通过静电作用降低了 Zn²⁺ 与 H₂O 的络合程度, 从而降低了沉积过电势, 在该条件下, Zn 倾向于生长成大粒径晶体, 从而容易被具有三维网络微孔结构的 ATP 层阻挡在底部, 因此有效延缓了电极的腐蚀速率。

2.2.4 对称电池的循环稳定性分析 为确定 ATP 层对 Zn 电极循环的优化效果, 分别组装 Zn-ATP

和 Bare-Zn 的对称电池进行恒电流充放电测试。在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 和 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的充放电条件下的时间–电压曲线结果显示(图 4a), 循环时间为 28 h 的 Bare-Zn 的过电势为 66.1 mV, 比 Zn-ATP4 的高 27.3 mV, 表明 ATP 层具有降低 Zn 沉积过电势的作用。当循环进行到 150 h 后, Bare-Zn 的过电势突然上升至 0.5 V 以上, 且电池无法继续循环。此时, 扣式电池出现明显鼓胀(图 4b), 说明导致电池无法充放电的原因发生了析气副反应。由于实验使用的 2 mol/L ZnSO_4 溶液偏酸性, 所以 Zn 沉积过程中会有少量 H^+ 被还原为 H_2 , 而气体滞留在电极表面易形成绝缘层, 当气体层覆盖面积过大时, 会出现电极鼓胀现象, 从而导致 Zn 表面无法进行溶解/沉积反应。相比之下, Zn-ATP 在相同的条件下稳定循环可达 300 h 以上, 且电池在循环前后未出现明显的体积变化(图 4b), 说明析气量显著减少。与表面直接暴露在电解液中的 Bare-Zn 相比, Zn-ATP 表面的 ATP 层显著改善了 Zn^{2+} 的沉积微环境, 通过涂层内部孔道的去溶剂化作用降低了电极表面的 H_2O 含量, 从而减少了游离 H^+ 的产生, 降低了析氢机率。该作用机制与吸附型抑制析气添加剂的作用机理相似^[27]。

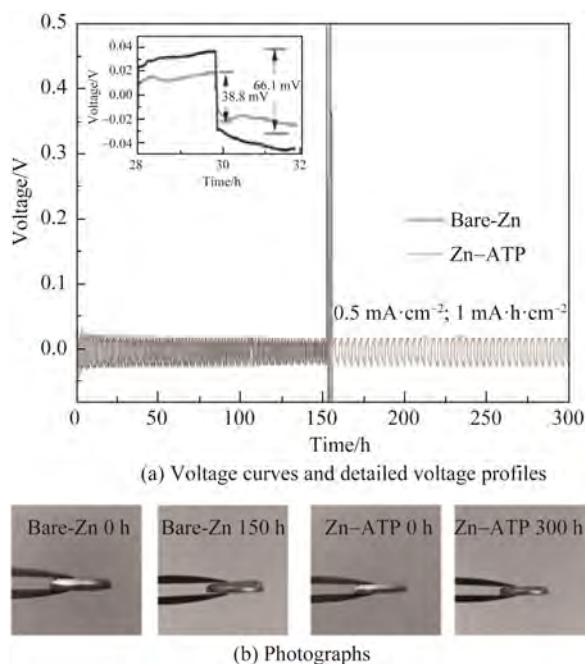


图 4 Bare-Zn 和 Zn-ATP 对称电池电压曲线和第 28 h 的充放电曲线(a); 对称电池循环前后照片(b)

Fig. 4 Voltage curves and detailed voltage profiles at 28 h of Bare-Zn and Zn-ATP symmetrical batteries (a); photographs of Bare-Zn and Zn-ATP symmetrical batteries before and after cycle (b)

2.2.5 全电池的性能分析 为探究通过电泳沉积法制备的 Zn-ATP 在全电池中的电化学性能, 将其

匹配电解二氧化锰(MnO_2)进行测试^[28]。图 5a 是 $(\text{Zn}/\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 和 $\text{Bare-Zn}/\text{MnO}_2$ 全电池在 0.1 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线, 测试电压区间为 $0.6 \sim 2.0 \text{ V}$ (相对于 Zn/Zn^{2+})。电池在 1.6 V 附近出现氧化峰, 对应于 Mn(III) 被氧化为 Mn(IV) 的反应。Zn/ATP 的氧化峰电位为 1.622 V, 略低于 Bare-Zn 的 1.636 V。还原峰出现在 1.25 V 和 1.40 V 附近, 对应于 Mn(IV) 被还原为 Mn(III) 的反应。Zn-ATP 的还原峰位较 Bare-Zn 正移 35 mV。电极材料的还原电位越高表明其放电能力越强。CV 测试结果表明, ATP 层可提升 Zn/MnO_2 的氧化还原性能。这是由于 ATP 通过降低电荷转移阻抗有效降低了 Zn^{2+} 的溶解/沉积过电势, 从而增强了正极材料性能。

$(\text{Zn}-\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 和 $\text{Bare-Zn}/\text{MnO}_2$ 全电池在 0.2 A/g 电流密度条件下的循环性能(图 5b)测试结果显示, $\text{Bare-Zn}/\text{MnO}_2$ 的放电性能在 145 次循环后出现较大幅度的衰减, 280 次循环后电池的放电比容量和 Coulombic 效率出现振荡现象, 表明此时电池因发生内部微短路而导致无法进行正常的充放电。300 次充放电循环后, $\text{Bare-Zn}/\text{MnO}_2$ 的比容量为 $87 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 与最高的 $166 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 比容量相比较, 容量保持率仅有约 52.4%。相比之下, $(\text{Zn}-\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 能持续循环 300 次而未发生明显衰减, 其 Coulombic 效率始终维持在 98% 以上, 表明电池以稳定状态持续运行。此外, $(\text{Zn}-\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 的最高放电比容量和第 300 次循环的比容量分别为 $177 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $143 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 容量保持率可达 81%。

为进一步探究电池在循环过程中的电化学反应, 分别选取 $(\text{Zn}-\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 和 $\text{Bare-Zn}/\text{MnO}_2$ 全电池在 1、150 次和 300 次循环的充放电曲线进行对比。结果显示(图 5c 和图 5d), $(\text{Zn}-\text{ATP})/\text{MnO}_2$ 循环前后的曲线形态差异较小, 表明电池在循环过程中始终保持正常状态。Bare-Zn/ MnO_2 的充放电曲线在第 1 次和 150 次循环后无明显变化, 而 300 次循环后的充电初始电压为 1.64 V, 比 150 次循环后的高 0.11 V, 同时其放电曲线平台出现明显降低, 这是由于电池内阻增大以及析氢、自腐蚀等原因导致电极材料活性降低。本研究中 ATP 复合电极组装的全电池的电化学性能优于已报导的活性炭涂层复合 Zn 电极的^[7]。且与活性炭、 TiO_2 、 Al_2O_3 等常见的 Zn 电极涂层材料相比^[7–9], 天然 ATP 矿物材料具有明显的价格成本优势(表 1)。此外, ATP 属于硅酸盐矿物, 其在水系环境中非常稳定, 几乎不会对电池中发生的电化学反应产生不良影响。

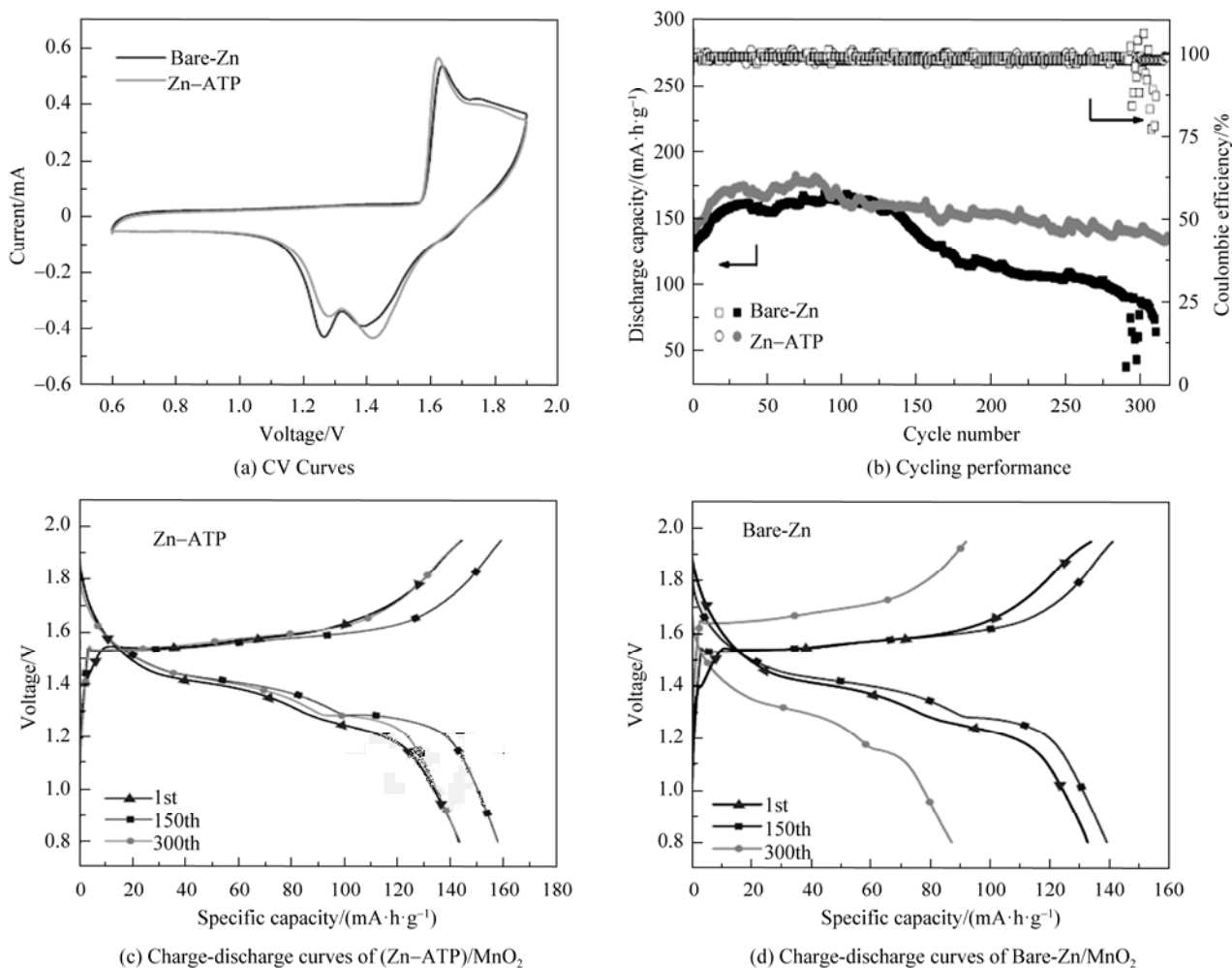


图 5 Bare-Zn/MnO₂ 和 (Zn-ATP)/MnO₂ 全电池的 CV 曲线(a); (Zn-ATP)/MnO₂ 和 Bare-Zn/MnO₂ 全电池的循环性能(b); (Zn-ATP)/MnO₂(c)和 Bare-Zn/MnO₂ 全电池(d)在 1st、150th 和 300th 循环的充放电曲线

Fig. 5 CV Curves of Bare-Zn/MnO₂ and (Zn-ATP)/MnO₂ full cells (a); Cycling performance of (Zn-ATP)/MnO₂ and Bare-Zn/MnO₂ full cells (b); Charge-discharge curves of (Zn-ATP)/MnO₂ (c) and Bare-Zn/MnO₂ full cells (d) at 1st, 150th, and 300th cycle

表 1 Zn 负电极常见涂层材料的市场售价表

Table 1 Cost of the common coating materials for Zn electrodes

Coating material	Reference	Cost/(¥·t ⁻¹)
Active carbon	[7]	8 600
TiO ₂	[8]	16 500
Al ₂ O ₃	[9]	120 000
ATP	This study	3 000

2.3 ATP 涂层作用机理

上述研究表明, 相对于 Bare-Zn/MnO₂ 电池, Zn-ATP/MnO₂ 电池的析氢和内部短路现象显著减少, 因此具有良好的充放电稳定循环性能。Zn-ATP 电极析氢副反应受到明显抑制的原因是 ATP 涂层内部孔道的去溶剂化作用降低了电极表面 H₂O 的含量, 从而减少了游离 H⁺ 的产生, 降低了析氢机率。

另一方面, 为揭示 ATP 涂层对电极内部短路的

影响机理, 组装了 (Zn-ATP)/MnO₂ 和 Bare-Zn/MnO₂ 全电池, 并以 0.2 A/g 电流密度循环 200 次后再将其拆解、清洗、晾干后在 SEM 照片中观察电极表面的微观形貌。所得图像显示, 初始 Bare-Zn 电极的表面十分平整(图 6a), 经过 200 次循环后, 形成了许多缠绕的纤维团聚体(图 6b), 其中的玻璃纤维来自隔膜, 是 Zn 经过长时间沉积所形成的枝晶。这些枝晶极易从电极表面脱落, 从而造成容量损失, 同时也易刺穿隔膜, 接触正极, 导致内部短路。局部放大的 SEM 照片显示(图 6c), 枝晶呈无序分布, 尖端效应较强, 导致电解液的分解更为迅速。观察剥离充放电循环后 Zn-ATP 复合电极的 ATP 层发现, Zn 晶体生长形貌规则平整, 呈片状分布在电极表面, 片晶长度约为 8.3 μm(图 6d 和图 6e), 表明在 ATP 层的作用下, Zn 不易成核结晶形成细长枝晶。

综合上述研究结果推测, 在 Zn 电极表面构筑

由纤维状 ATP 组成的多孔网筛后, Zn^{2+} 的迁移路径被限制在微孔中, 使电极表面的离子分布更均一, 从而不易发生局部的过饱和和沉淀; 另一方面, ATP 表面存在大量的活性羟基基团, 同时 ATP 本身结构带有负电荷, 这些性质使微孔中的 Zn^{2+} 受到 ATP 层

的静电作用束缚, 降低了成核过电势和沉积活化能, 有利于促进 Zn 结晶生长为粒径较大的晶体, 而大粒径的 Zn 晶体难以通过 ATP 网格层, 从而阻止了 Zn 枝晶的生长, 有效避免了内部短路的发生, 从而延长了 Zn 电极的使用寿命。

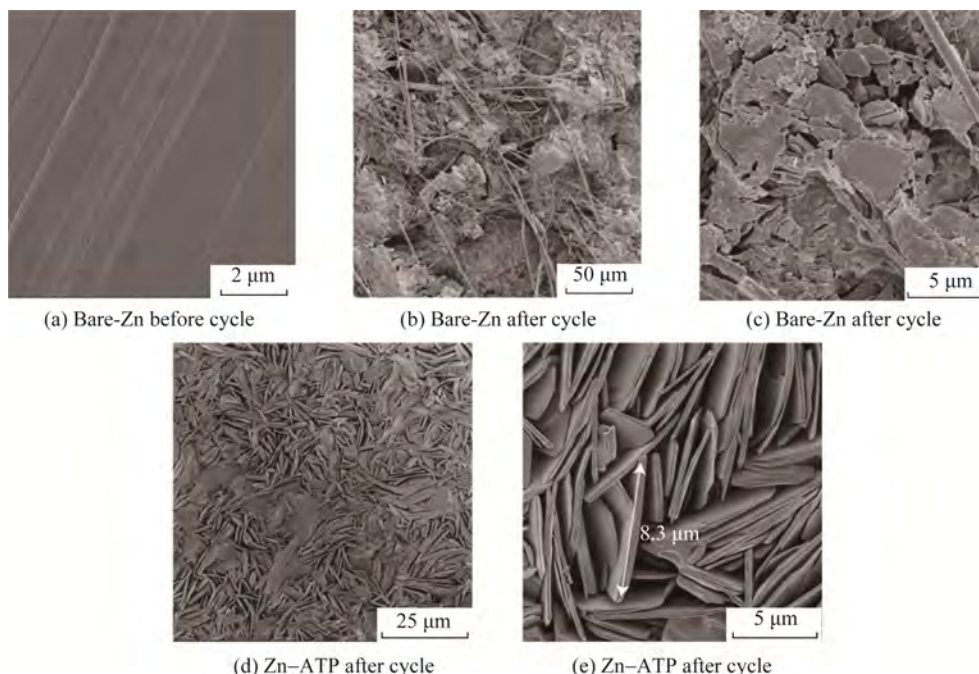


图6 Bare-Zn 电极循环前和循环 200 次后以及 Zn-ATP 循环后去除 ATP 层的表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of Bare-Zn electrode before and after cycle, and Zn surface of Zn-ATP composite electrode after cycle (d-e).

3 结论

采用电泳沉积法将天然 ATP 棒晶包覆在 Zn 表面, 成功制备出 ATP 层包覆的 Zn-ATP 复合电极。电泳沉积工艺对 ATP 的晶体结构和性质并无明显影响。ATP 涂层中的 PVB 可与 ATP 形成复合材料, 从而增强涂层的力学强度。涂层中 ATP 棒晶平行于电极表面, 并交错排列形成多孔网络结构和大量的微纳米级孔道。

ATP 涂层具有显著降低 Zn 电极的自腐蚀电流和电荷转移内阻的作用, 且可有效降低 Zn^{2+} 的成核过电势和沉积活化能, 从而促进了 Zn^{2+} 成核结晶形成粒径较大的晶体。而大粒径的 Zn 晶体难以通过 ATP 网格层, 从而有效阻止了 Zn 枝晶的生长, 避免了内部短路的发生, 延长了 Zn 电极的使用寿命。此外, 相对于裸露的 Zn 电极, Zn-ATP 复合电极的析氢反应明显受到抑制, 且在循环前后电池的体积无明显变化, 表现出优良的充放电稳定循环性能。因此, 本研究表明, Zn-ATP 复合电极是一种具有广阔应用前景的高性能电极。

参考文献:

- [1] WANG T T, LI C P, XIE X S, et al. Anode materials for aqueous zinc ion batteries: mechanisms, properties, and perspectives[J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16321–16347.
- [2] 王金良. 碱性锌锰电池的无汞化[J]. 电池, 1998, 28(3): 112–116.
WANG Jinliang. Battery Bimon (in Chinese), 1998, 28(3): 112–116.
- [3] 戴维·林登, 托马斯 B. 雷迪. 电池手册(原著第三版)[M]. 化学工业出版社, 2007.
DAVID L, THOMAS B R. Handbook of batteries (Third Edition)[M]. Chemical Industry Press (in Chinese), 2007.
- [4] SONG M, TAN H, CHAO D L, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(41): 1802564.
- [5] HIGASHI S, LEE S W, LEE J S, et al. Avoiding short circuits from zinc metal dendrites in anode by backside-plating configuration[J]. Nat Commun, 2016, 7: 11801.
- [6] KANG L T, CUI M W, JIANG F Y, et al. Nanoporous CaCO_3 coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801090.
- [7] 邵译莹, 周洋, 邓超. 活性炭涂层改性锌负极与电化性能研究[J]. 电池工业, 2022, 26(6): 271–274.
SHAO Yiying, ZHOU Yang, DENG Chao. Chin Battery Ind (in Chinese), 2022, 26(6): 271–274.

- [8] 刘涛, 赖中元, 李小成, 等. 二氧化钛涂层改性锌负极及其在水系锌离子电池中的应用[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(1): 51–56.
LIU Tao, LAI Zhongyuan, LI Xiaocheng, et al. Nonferrous Met Sci Eng (in Chinese), 2023, 14(1): 51–56.
- [9] HE H B, TONG H, SONG X Y, et al. Highly stable Zn metal anodes enabled by atomic layer deposited Al_2O_3 coating for aqueous zinc-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(16): 7836–7846.
- [10] 王立志, 袁望治, 俞文海. 丝光沸石的电导性能研究[J]. 物理学报, 1989, 38(5): 800–806.
WANG Dazhi, YUAN Wangzhi, YU Wenhui. Acta Phys Sin (in Chinese), 1989, 38(5): 800–806.
- [11] 张莹, 杨彩虹, 唐爱东, 等. 凹凸棒石在锂金属电池负极保护中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2800–2808.
ZHANG Ying, YANG Caihong, TANG Aidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2800–2808.
- [12] 吕国诚, 廖立兵, 饶文秀, 等. 凹凸棒石的资源及应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 112–120.
LV Guocheng, LIAO Libing, RAO Wenxiu, et al. Conserv Util Miner Resour (in Chinese), 2019, 39(6): 112–120.
- [13] 王爱勤, 卢予沈, 牟斌, 等. 混维凹凸棒石黏土全矿物利用研究现状与展望[J]. 科学通报, 2022, 67(增刊 2): 3411–3424.
WANG Aiqin, LU Yushen, MOU Bin, et al. Chin Sci Bull (in Chinese), 2022, 67(Suppl 2): 3411–3424.
- [14] 何宏平, 朱建喜, 陈锰, 等. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011—2020 年)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(4): 697–713.
HE Hongping, ZHU Jianxi, CHEN Meng, et al. Bull Mineral Petrol Geochem (in Chinese), 2020, 39(4): 697–713.
- [15] 鲁安怀, 王长秋, 李艳. 环境矿物学研究进展(2011–2020 年)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(5): 881–898.
LU Anhuai, WANG Changqiu, LI Yan. Bull Mineral Petrol Geochem (in Chinese), 2020, 39(5): 881–898.
- [16] LI S Y, HE H P, LIANG X L, et al. Transformation of ordered albite into kaolinite: implication for the “booklet” morphology[J]. ACS Earth Space Chem, 2022, 6(4): 1133–1142.
- [17] LI S Y, HE H P, TAO Q, et al. Transformation of boehmite into 2: 1 type layered aluminosilicates with different layer charges under hydrothermal conditions[J]. Appl Clay Sci, 2019, 181: 105207.
- [18] ZHANG J, ZHOU C H, PETIT S, et al. Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications[J]. Appl Clay Sci, 2019, 177: 114–138.
- [19] MU B, WANG A Q. One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/ Fe_3O_4 /polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(1): 281–289.
- [20] UMMARTYOTIN S, BUNNAK N, MANUSPIYA H. A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2016, 61: 466–472.
- [21] YARMOLENKO O V, YUDINA A V, KHATMULLINA K G. Nanocomposite polymer electrolytes for the lithium power sources (a review)[J]. Russ J Electrochem, 2018, 54(4): 325–343.
- [22] DAM T, JENA S S, PRADHAN D K. The ionic transport mechanism and coupling between the ion conduction and segmental relaxation processes of PEO_{20} - LiCF_3SO_3 based ion conducting polymer clay composites[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(29): 19955–19965.
- [23] LI S Y, HE H P, TAO Q, et al. Multiple growth mechanisms of 2: 1 type layered aluminosilicates during mineral transformation[J]. ACS Earth Space Chem, 2022, 6(7): 1930–1936.
- [24] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1406–1410.
CHEN Tianhu, WANG Jian, QING Chengsong, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(11): 1406–1410.
- [25] ABDALLAH M. Ethoxylated fatty alcohols as corrosion inhibitors for dissolution of zinc in hydrochloric acid[J]. Corros Sci, 2003, 45(12): 2705–2716.
- [26] PLIETH W. Preface[M]//Electrochemistry for Materials Science. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [27] 蒋金芝, 孟凡桂, 唐有根, 等. 碱锰电池有机代汞缓蚀剂的合成与性能[J]. 电池, 2003, 33(5): 294–296.
JIANG Jinzhi, MENG Fangui, TANG Yougen, et al. Battery Bimon (in Chinese), 2003, 33(5): 294–296.
- [28] SELVAKUMARAN D, PAN A Q, LIANG S Q, et al. A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(31): 18209–18236.