

乙二醇甲醚电解液添加剂对水系锌离子电池电化学性能的影响

孙永鑫¹, 曹 金², 张露露¹, 杨学林³

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北省微电网创新协同中心, 湖北 宜昌 443002; 2. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002; 3. 三峡大学材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 水系锌离子电池(AZIBs)由于其高理论容量、高储量、高安全性等优点, 在大规模储能系统中极具应用前景。然而, 锌负极界面上锌枝晶和副反应等问题严重制约了 AZIBs 的发展。本工作通过使用乙二醇甲醚(MECS)作为电解质添加剂来增强锌离子电镀/剥离的高度可逆性。实验以及理论计算结果表明: MECS 可以减少配位 H_2O 分子的数量, 打破水的氢键网络并重构 Zn^{2+} 的溶剂化结构, 从而抑制副产物和锌枝晶的生成。因此, 含有 MECS 的混合电解液可以使 Zn/Zn 对称电池在 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以及 $15\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的测试条件下稳定循环 450 h, 并且放电深度(DOD_{Zn})达到了 54%。即使在高电流密度的测试条件下($10\text{ mA}/\text{cm}^2$, $1\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$), Zn/Ti 半电池的平均 Coulomb 效率(CE)也达到了 99.39%。此外, 与纯 ZnSO_4 电解液相比, 利用 MECS 电解液添加剂所组装的 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 全电池表现出优异的倍率性能和循环性能。这项作为稳定锌金属负极提供了一种可行的方法。

关键词: 水系锌离子电池; 电解液添加剂; 副反应; 锌枝晶

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2264-11

网络出版时间: 2024-06-25



近年来锂离子电池得到了极大的发展并广泛应用。然而, 不断增长的能源需求导致了锂资源的日益稀缺, 而大量消耗的化石燃料则引发了严重的环境污染, 这些问题推动研究人员开发一种安全、可靠和经济的能源存储技术^[1-5]。在众多能源存储器件中, 水系锌离子电池(AZIBs)^[6-12]由于具有高安全性、低氧化还原电位(-0.76 V vs. 标准氢电极)、高理论容量($820\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)以及低成本等特点, 被广泛关注。然而, 在水系电解液中, 锌负极存在由锌离子溶剂化结构中活性 H_2O 的分解和锌负极表面非均匀的锌沉积所导致的低库仑效率(CE)、枝晶生长、析氢反应(HER)和界面副反应等问题, 此极大地限制了其发展应用。

近年来, 研究人员开发了诸多策略来解决上述问题, 包括构建涂层^[13-16], 优化锌阳极内部结构^[17], 改良集流体^[18-19], 优化电解液成分等^[20-22]。在这些策略中, 电解液添加剂策略因其操作方便和成本低廉而受到了广泛关注。例如, Cao 等^[23]将乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)作为添加剂加入到 ZnSO_4

电解液中, EDTA-2Na 能够通过与 Zn^{2+} 配位调控 Zn^{2+} 周围的溶剂化壳层, 减少锌负极界面的活性水分子数量, 从而减少了副产物生成并提高锌负极的循环性能。Zhang 等^[24]提出使用抗坏血酸钠(LAA)作为电解液添加剂, LAA 不仅优先吸附在锌负极表面, 优化界面双电层结构, 隔离水分子, 而且优化了 Zn^{2+} 的溶剂化结构。Li 等^[25]证明了三氟甲烷磺酸铝 $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 电解液添加剂能够实现更高的电化学稳定窗口, 从而使锌负极拥有优异的抗腐蚀性。

受到上述研究的启发, 本工作提出在 ZnSO_4 电解液中引入乙二醇甲醚(MECS)作为电解液添加剂, 优化锌离子的溶剂化结构, 抑制锌枝晶和界面副反应, 稳定锌金属负极并提高水系锌离子电池的循环稳定性。理论计算和实验结果表明: MECS 与 Zn^{2+} 之间具有较强的吸附作用, MECS 可以挤掉锌离子溶剂化结构中的部分水分子, 从而抑制由活性水分子诱发的析氢等界面副反应。因此, 使用 MECS 电解液添加剂的对称电池在 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下, 能

收稿日期: 2023-12-01。 修订日期: 2023-12-28。

基金项目: 国家自然科学基金(52072217)。

第一作者: 孙永鑫(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 曹 金(1994—), 男, 副教授。

Received date: 2023-12-01. Revised date: 2023-12-28.

First author: SUN Yongxin (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 3301868259@qq.com

Correspondent author: CAO Jin (1994—), male, Associate Professor.

E-mail: caojin@ctgu.edu.cn

够稳定循环 1200 h, 并保持 99.39% 的库仑效率(CE)。而且在电流密度为 10 mA/cm^2 , 容量为 $15 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 的测试条件下, 对称电池仍然可以稳定循环 450 h。此外, 使用 MECS 电解液添加剂组装的 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 全电池也表现出优异的性能, 在 1 A/g 电流密度下, 首圈放电容量可以达到 $284.54 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 搁置 24 h 后其容量保持率达到 84.2%。本工作通过引入 MECS 作为电解液添加剂, 提供了一种简单有效的重新构建 Zn^{2+} 溶剂化壳层的策略, 提高了 AZIBs 的电化学性能并促进了 AZIBs 的发展。

1 实验

1.1 材料和制备流程

硫酸锌七水合物($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 乙二醇甲醚(MECS)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。通过向 2 mol/L ZSO 水溶液中加入不同浓度的 MECS 添加剂, 制备了所需的电解液。MECS 电解液添加剂的相关浓度分别表示为 2%、4%、9% (体积分数, 简称“2% MECS”、“4% MECS”、“9% MECS”)。此外, MECS 电解液添加剂的最佳浓度为 2%。文章中使用的锌片厚度是 $100 \mu\text{m}$, 其中在进行 DOD_{Zn} 测试时, 使用的锌片厚度则是 $50 \mu\text{m}$ 。

$\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成步骤如下: 首先, 将 2.73 g V_2O_5 和 4.52 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入到 40 mL 去离子水中(简称“A 溶液”), 将其在 90°C 温度下搅拌 1 h。随后, 向 A 溶液中加入 10 mL H_2O_2 和 30 mL 乙醇, 之后转移到聚四氟乙烯衬里的高压釜中。将高压釜在 180°C 的条件下加热 3 h。最后, 将材料用乙醇和去离子水清洗 3 次以上, 随后将清洗后的材料在真空环境下, 60°C 温度下干燥 24 h。正极极片制备的步骤如下: 将 $\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、导电剂乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 7:2:1 的质量比混合, 并以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)用作溶剂, 搅拌均匀。将所得的浆状物涂覆在钛箔上, 随后在真空环境下, 80°C 温度下干燥 24 h。其中在进行全电池测试过程中, $\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电极片的具体载量为 2.0 mg/cm^2 。

1.2 材料表征

扫描电子显微镜(JSM-7500F)用于研究样品形貌和结构。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, SmartLab, 日本理学)研究样品物相结构。Fourier 变换红外光(FTIR)谱采用美国 PE 公司的 Frontier NIR 型号红外光谱仪。Raman 光谱采用日本公司的 Hrobixa Xplra plus raman 型号仪器。

1.3 电化学测试

线性扫描伏安(LSV)、交流阻抗(EIS)和循环伏安(CV)测试均在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760E 化学工作站上完成。Tafel 曲线图以三电极法测试得到, 其中锌作为工作电极, 铂片作为对电极, 银/氯化银作为参比电极。Tafel 测试的扫描速率是 2 mV/s , 电位范围为 $-0.8 \sim -1.2 \text{ V}$ 。计时电流法(CA)测试固定电压为 -0.15 V 。最后, 采用新威测试系统(CT-4008Tn-5V50mA-HWX)对静置电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

通过拉曼光谱、核磁共振(NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等技术对 Zn^{2+} 周围的溶剂化核壳结构进行了分析, 并且探究了 MECS、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 H_2O 之间的相互作用。具体来说, 由图 1a 可见, 空白 H_2O 的 ^1H 峰位于 4.406 , 然而 2 mol/L ZSO 溶液中纯水的 ^1H 峰位于 4.712 , 这表明由于 Zn^{2+} 与 H_2O 之间的配位作用, 导致 H_2O 中的质子电子密度的降低。然而当 MECS 添加剂体积浓度从 2% 增加到 9% 时, ^1H 峰分别变化到 4.724 、 4.725 和 4.727 。实验结果表明了自由水周围的电子云密度的减小, 以及配位 H_2O 的释放。与此同时, MECS 与 H_2O 之间氢键的形成进一步减弱了 Zn^{2+} 和 H_2O 之间的溶剂化效应^[26-27]。FTIR 谱证明了 MECS 添加剂对 Zn^{2+} 溶剂化结构的调节作用(图 1b)。为了更具体的说明 MECS 对 Zn^{2+} 溶剂化结构的调控作用, 还对空白 H_2O 进行了 FTIR 测试。由于空白 H_2O 中不含有硫酸根离子, 所以只存在 O—H 的振动。具体来说, 在引入 MECS 添加剂后, O—H 的伸缩振动 ($3208 \sim 3232 \text{ cm}^{-1}$, 见图 1c) 发生明显的蓝移, 这表明 MECS 显著削弱了 H_2O 之间的强氢键作用, 并促进了 MECS 与 H_2O 之间新的氢键形成。由图 1d 可见, 空白 H_2O 中的 O—H 弯曲振动位于 $0 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 而 ZSO 溶液中 O—H 的拉伸振动位于 3500 cm^{-1} 附近。此外, 由于硫酸根离子具有非常高的拉曼活性, 可以清楚地观察到出现在 $600 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰。之前的研究表明^[28-29], 硫酸锌电解液中的离子对可以分为溶剂分离的离子对 [$\text{SSIP}, \text{Zn}^{2+}-(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{SO}_4^{2-}$] 和接触离子对 [$\text{CIP}, \text{Zn}^{2+}-(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \cdot \text{OSO}_3^{2-}$] 两部分, 其中 OSO_3^{2-} 物种可以通过与 Zn^{2+} 的配位参与 Zn^{2+} 的溶剂壳内层的组成。由图 1e 可见, 随着 MECS 添加剂浓度的提高, CIP 的比例也会随着变大。这表明 MECS 将会取代

锌离子溶剂化结构中水分子的位置,进而会减少电解液中活性水分子的数量,这会对析氢,腐蚀等副反应的发生起到抑制作用。此外,MECS 的存在提

高了 HOH-OSO_3^{2-} 的比例,表明存在小部分“强氢键”被有效抑制,并转化为与 OSO_3^{2-} 结合的“弱氢键”(见图 1f)^[30]。

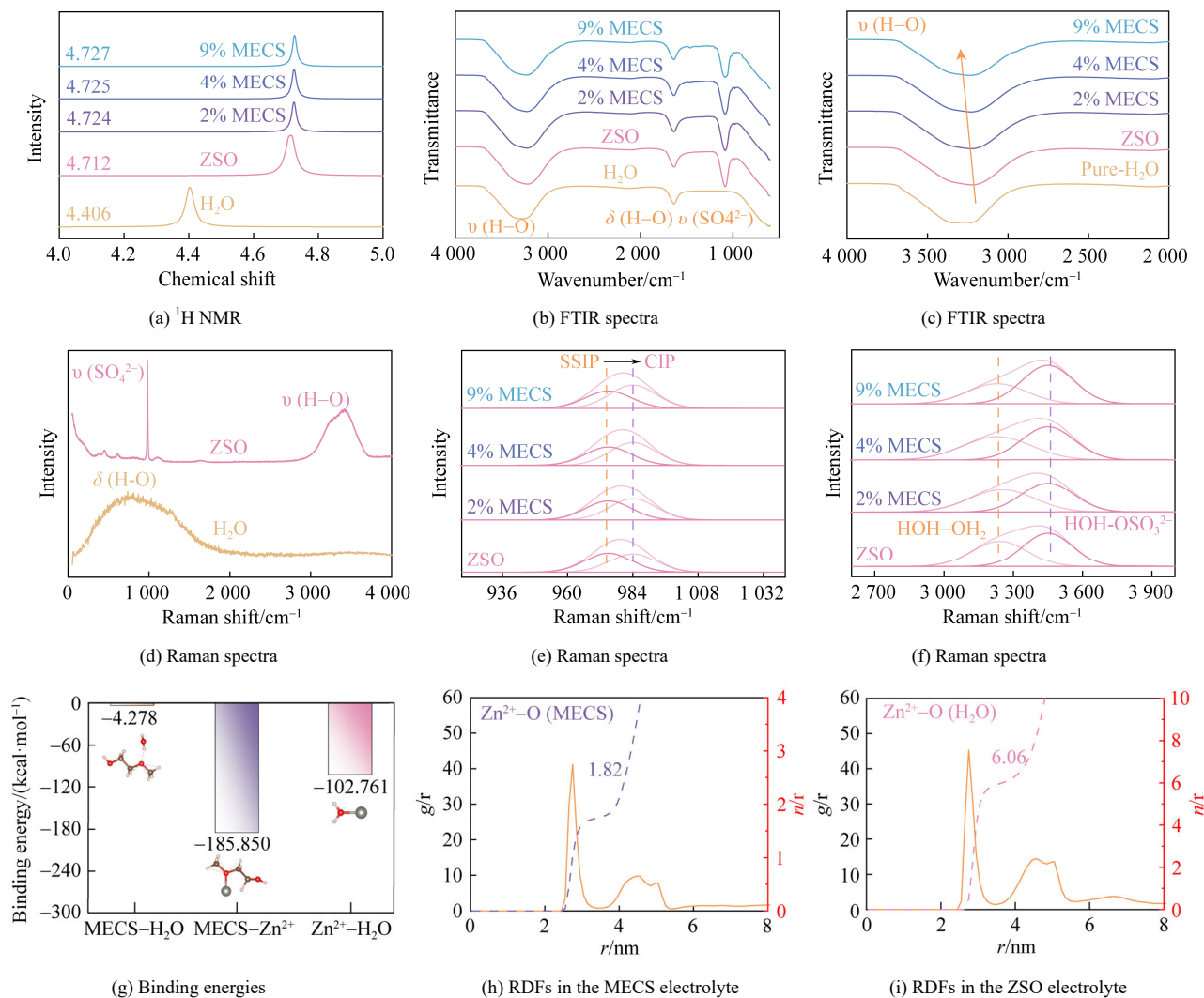


图 1 材料的电化学表征及理论计算

Fig. 1 Electrochemical characterization and theoretical calculations of materials

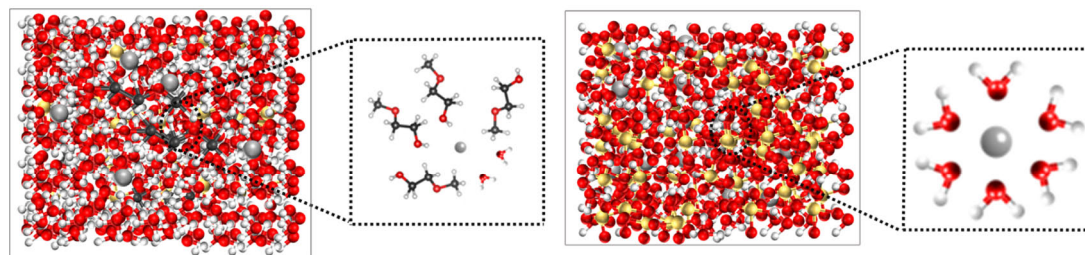
通过密度泛函理论计算(DFT),进一步揭示了 Zn^{2+} , MECS, 以及 H_2O 之间的相互作用行为。由图 1g 可见, Zn^{2+} -MECS 的结合能($-185.850 \text{ kcal/mol}$)明显高于 Zn^{2+} - H_2O ($-102.761 \text{ kcal/mol}$),表明 Zn^{2+} 倾向于与 MECS 配位,这会减少由 Zn^{2+} 与 H_2O 配位形成的水合物离子。图 1h 和图 1i 为 Zn^{2+} -O 的径向分布函数(RDFs)。

由图 1h 和图 1i 可见, ZSO 电解液和 MECS 电解液中的 Zn-O 均位于 2.45 nm 。在 ZSO 电解液中所配位数为 6.06 (见图 1i)。由于 Zn^{2+} 和 MECS 之间的强相互作用, MECS 将取代 Zn^{2+} 溶剂化壳层中 H_2O 的位置,从而减少电解液中活性水分子的数量,

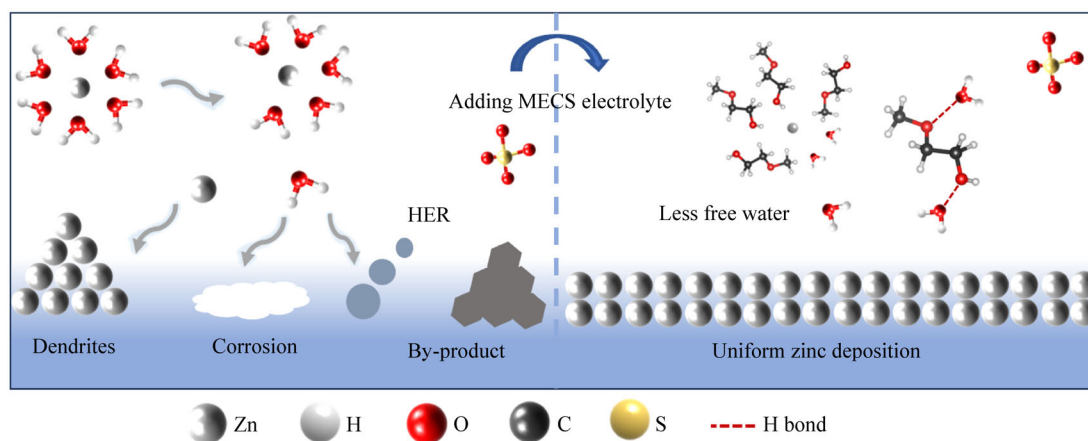
所以在 MECS 溶液中得到的配位数只有 1.82 (见图 1h)。通过分子动力学模拟(MD),可以进一步了解 Zn^{2+} 在 ZSO/MECS 电解液中溶剂化壳层的变化(见图 2a)。基于对上述实验结果和理论计算的研究,图 2b 为使用 MECS 添加剂后,其抑制锌枝晶生长和引导锌均匀沉积的示意图。在 Zn^{2+} 电镀/剥离的过程中, ZSO 溶液中以 Zn^{2+} - $6\text{H}_2\text{O}$ 形式存在的溶剂化壳层将在锌负极/电解液的界面产生大量活性 H_2O ,这将导致严重的负反应,如 HER、腐蚀和副产物的生成(见图 2b)。由于电极表面电场的非均匀分布,易引发“尖端效应”。然而,利用 MECS 与 Zn^{2+} 之间的强相互作用, MECS 将取代更多的水分子

($\text{Zn}^{2+}-2\text{H}_2\text{O}-4\text{MECS}$), 减少电极表面活性水分子的数量, 从而有效抑制负反应的活性。此外, MECS

还可以引导 Zn^{2+} 的均匀沉积, 避免锌枝晶的生长, 提高锌离子电池的循环稳定性。



(a) 3D snapshot of the MECS/ZSO electrolyte and partial enlarged images representing Zn^{2+} solvation structure



(b) Schematic illustration of interfacial chemistry at Zn anodes

图 2 Zn^{2+} 在 MECS/ZSO 电解液中的 MD 模拟以及示意图

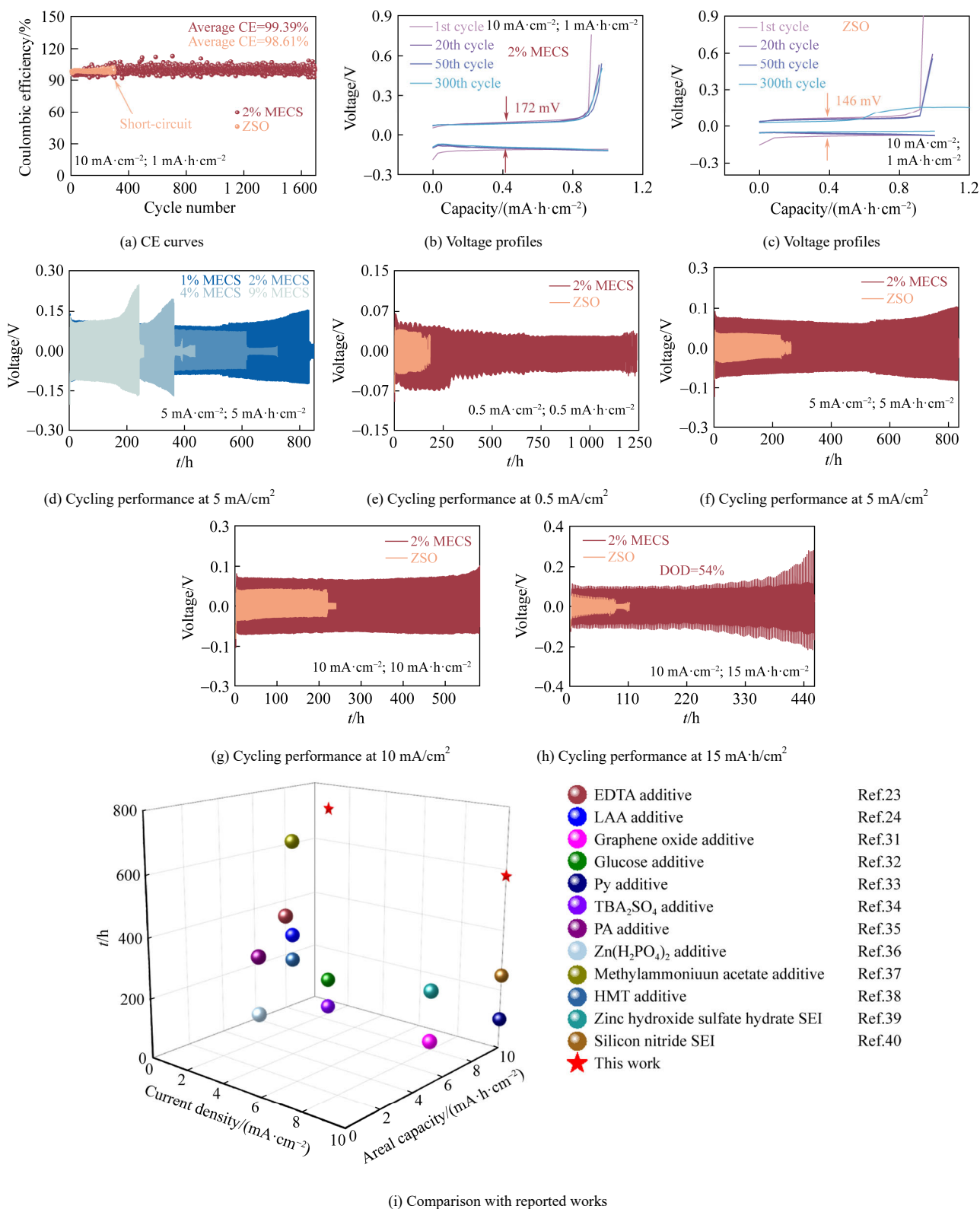
Fig. 2 MD simulation and schematic diagram of Zn^{2+} in MECS/ZSO electrolytes

通过组装 Zn//Ti 不对称电池, 研究 MECS 添加剂对锌离子电镀/剥离过程所产生的影响。由图 3a 可见, 使用 MECS 电解液的 Zn//Ti 非对称电池, 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的条件下, 循环 1 600 圈后平均库伦效率为 99.39%。相比之下, 使用 ZSO 电解液的 Zn//Ti 非对称电池的库伦效率仅为 98.61%。另外, 由图 3b 可见, 选定循环圈数的电压曲线大部分重叠明显, 并且没有出现波动。由图 3c 可见, 在 ZSO 电解液中, 极化曲线波动幅度较大, 并且在循环至第 300 圈时, 电池发生短路, 表明锌离子在 ZSO 电解液中电镀/剥离过程极其不稳定。随后, 通过组装了 Zn//Zn 对称电池对锌负极的循环稳定性进行了测试。由图 3d 可见, 在电流密度为 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以及面容量为 $5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的测试条件下, 含体积分数为 2% MECS 的对称电池运行时间最长, 而随着浓度的增加, 对称电池的稳定性急剧下降, 很快便出现短路的现象。由前面的分析可知, 体积浓度为 9% MECS 对锌离子溶剂化结构和氢键调控作用最明显。然而 MECS 添加剂的浓度对电解液的氢键网络

和溶剂化结构等方面的调节作用与电极性能之间存在一个最优值。虽然在添加剂体积分数为 9% 时, MECS 对 Zn^{2+} 溶剂化结构和氢键调控作用最为明显, 但是此时 Zn^{2+} 电镀/剥离的电压显著增加, 使得 Zn^{2+} 从溶剂化结构中脱出变得更加困难, 难以实现锌离子的均匀沉积, 也不利于 Zn^{2+} 电镀/剥离过程的持续进行。然而当添加剂的体积分数达到 2% 时, MECS 不仅可以起到对 Zn^{2+} 的溶剂化结构和氢键网络的调控作用, 同时可以抑制副反应的发生。这种情况下, Zn^{2+} 的脱出也变得更加容易, 有利于 Zn^{2+} 电镀/剥离过程的顺利进行, 对提高锌离子电池的循环寿命和锌负极的稳定性方面有很大的帮助。因此, 电解液添加剂的最优体积分数为 2%, 后续的实验也是基于此浓度进行。首先, 在电流密度较小的测试条件下 ($0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$) 研究了对称电池的电化学性能。由图 3e 可见, 在 MECS 电解液中, Zn//Zn 对称电池能够稳定循环 1 250 h。相反, 使用 ZSO 电解液的 Zn//Zn 对称电池在循环不到 200 h 后就出现了短路。由图 3f 可见, 在 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$

的条件下, 使用 MECS 电解液的 Zn//Zn 对称电池可以稳定循环 800 h, 而用 ZSO 电解液组装的对称电池仅运行到 200 h 左右便已经短路失效了。即使

在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $10 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的测试条件下, 改性后的 Zn//Zn 对称电池也表现了出色的循环性能, 循环寿命接近 600 h (图 3g)。另外, 在放电深度为 54%



CE is coulombic efficiency. DOD is depth of discharge.

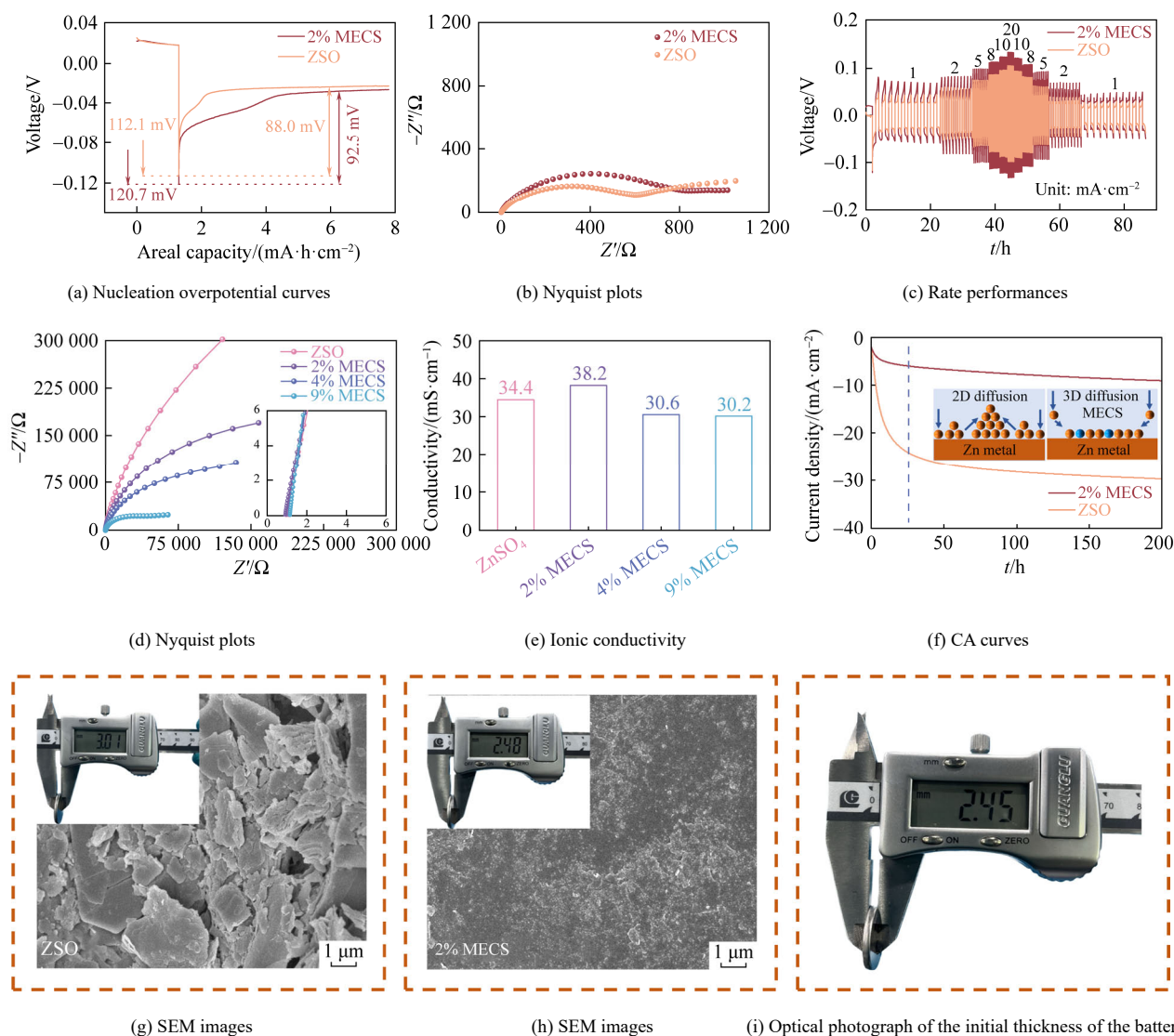
图 3 材料的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performances of materials

的测试条件下(10 mA/cm^2 和 $15 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$), 含有 MECS 添加剂的对称电池, 其循环寿命仍可以达到 450 h (见图 3h)。然而, 在 ZSO 电解液中, Zn//Zn 对称电池在循环 70 h 后出现了短路状态。因此, MECS 在电极/电解液界面处的调节效应使得锌负极在各种电流密度和面容量的条件下仍具有较强的稳定性, 极大提高了锌离子电池的循环寿命。与近期的研究成果相比, 在不同电流密度的测试条件下, 含 MECS 电解液添加剂的锌离子电池均具有一定的优势(图 3i)^[23-24, 31-40]。

由于锌离子的成核过程显著影响电池的电化学性能, 于是探究了 MECS 添加剂对锌离子成核过程的影响。由图 4a 可见, 在 MECS 电解液中, 对称电池的成核过电位为 92.5 mV, 与用 ZSO 电解液组

装的对称电池的成核过电位相比(88 mV), 高出了 4.5 mV。这表明在 MECS 电解液中存在更大的成核驱动力来促进形成细小的锌核粒子, 这可以有效避免锌枝晶的生长。这一结果与所得到的电化学阻抗谱(EIS)结果相一致(见图 4b)。由图 4c 可见, 在不同电流密度但固定面容量为 $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的条件下, 含 MECS 电解液的 Zn//Zn 对称电池在倍率性能方面也表现优异。此外, 通过计算不同电解液的离子电导率值对锌离子的电化学动力学行为也进行了研究。可以发现, 引入 MECS 添加剂之后, 电解液的离子电导率由在 ZSO 电解液中的 34.4 mS/cm 提高到了 38.2 mS/cm (见图 4d 和图 4e)。这些实验结果再一次证明 MECS 对锌负极/电解液界面的调节作用。由图 4f 可见, 在 MECS 电解液中, 可以清楚的发现电



CA is chronoamperometry.

图 4 锌离子沉积行为表征
Fig. 4 Characterization of Zn^{2+} deposition behavior

流密度在 30 s 内迅速增加, 然后保持稳定, 表明锌离子主要以三维模式进行沉积。然而, 在 ZSO 电解液中, 电流密度在 200 s 内持续增加, 这表明锌离子主要以二维模式进行沉积, 这往往容易导致枝晶的形成, 对锌负极的稳定性造成破坏。

根据扫描电子显微镜(SEM)表征结果, 可以发现含有 MECS 添加剂的锌片表面光滑, 没有明显的枝晶(见图 4h)。然而, 不含 MECS 添加剂的锌片上沉积的锌明显不均匀, 有大量锌枝晶存在(见图 4g)。扫描电子显微镜(SEM)上的插图显示了循环相同圈数后电池厚度的变化, 反映了气体膨胀的程度。与图 4i 中初始电池厚度相比(2.45 mm), 含有 MECS 电解液的电池厚度(2.48 mm)远小于含 ZSO 电解液的电池厚度(3.01 mm), 结果表明 MECS 对电池内部的析氢反应具有显著的抑制作用。进一步使用线性扫描伏安法(LSV)分析了锌负极在 MECS/ZSO 电解液中析氢反应(HER)的变化程度。由图 5a 可见, 相较于 ZSO 电解液中的析氢电位(−1.168 V), 添加 MECS 添加剂后, 锌负极表现出更低的析氢电位

(−1.206 V), 这表明 MECS 显著抑制了因水分解引起的氢气析出反应(HER)。随后通过 Tafel 曲线研究了锌负极上的腐蚀行为。当使用 MECS 电解液时, 由图 5b 可见, 锌负极的腐蚀电流密度为 0.573 mA/cm^2 , 与 ZSO 电解液中的腐蚀电流(1.191 mA/cm^2)相比, 显著降低。这表明了在使用 MECS 添加剂后, 增强了锌负极的抗腐蚀性能。此外, 还使用 X 射线衍射仪图谱对锌负极上的副产物进行了研究(见图 5c)。

使用 ZSO 电解液的锌负极表面存在大量的副产物峰[$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]^[41–44], 而在使用 MECS 电解液的锌负极表面没有观察到任何副产物峰。这表明引入 MECS 添加剂后, 由于 MECS 与 Zn^{2+} 的强相互作用, 显著减少了电解液中活性水分子的数量, 从而降低了副产物的生成。通过观察具有不同沉积容量的锌负极的表面形态, 可以深入了解枝晶的生长情况。由图 5d 可见, 在电解液中不含 MECS 的情况下, 随着沉积的锌容量从 $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 增加到 $4 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 时, 枝晶逐渐聚集成大块的突起。相比之下, 在电解液中加入 MECS

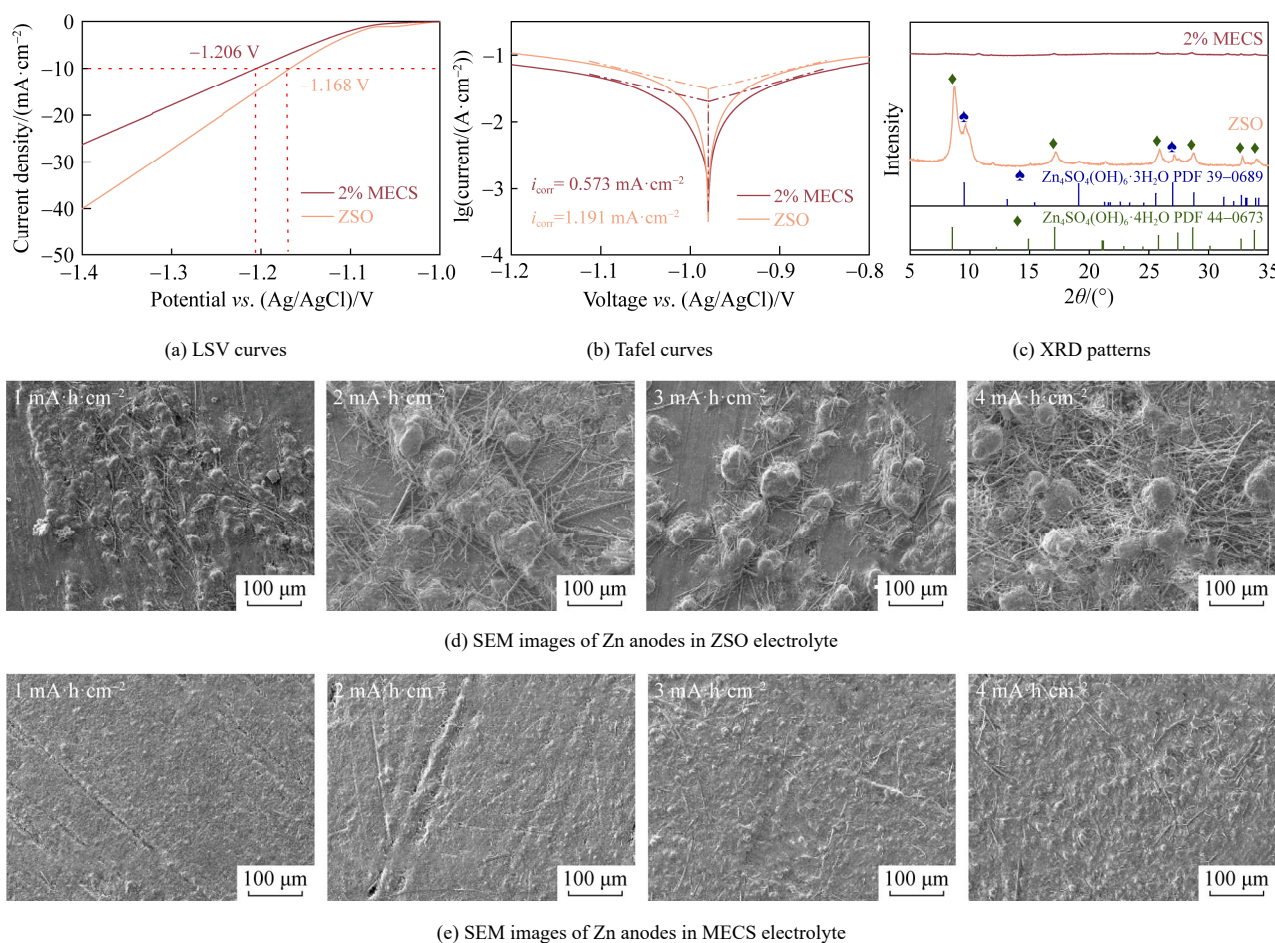


图5 锌负极表面的析氢、腐蚀、副产物以及枝晶的表征

Fig. 5 Characterization of HER, corrosion, by-products, and dendritic growth on the Zn electrode surface

添加剂后(见图 5e), 在锌容量从 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 增加到 $4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 时, 锌负极表面均没有观察到枝晶生长, 实现了平滑而致密的锌沉积。

为验证 MECS/ZSO 电解液的使用价值, 于是组装了全电池进行研究。通过循环伏安法(CV), 对使用 MECS/ZSO 电解液所组装的全电池进行了 CV 测试。由图 6a 可见, 这些曲线形态相似表明 MECS 添加剂不会影响 $\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 材料的氧化还原反应行为。与使用 ZSO 电解液的全电池相比, 使用 MECS 电解液的全电池具有更大的可逆容量和优异的倍率性能(见图 6b)。图 6c 为 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 全电池在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下的充放电曲线图, 其显示的结果与 CV 曲线结果一致。相比之下, 使用 MECS 电解液的 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 全电池具有较高的初始容量 ($284.54 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。由图 6d 可见, 使用 ZSO 电解液的全电池初始容量较低为 $234.90 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 由于循环

过程中枝晶的生长, 正极材料结构的不稳定导致其容量持续下降。由图 6e 和图 6f 可见, 全电池经过一天的搁置后, 使用 MECS 电解液的 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 全电池, 其容量保持率可以达到 84.2%。这一表现超过了使用 ZSO 电解液的全电池, 其容量保持率仅有 77.1%, 这一结果进一步突显了 MECS 添加剂在维持正极材料稳定性以及提供高容量贡献方面的作用。利用 SEM 技术还观察了经全电池循环后锌负极的表面形貌。由图 6g 可见, 以 MECS 电解液组装的全电池, 循环后的锌负极表面锌离子沉积均匀, 对枝晶的生长起到极大的抑制作用。然而以 ZSO 电解液组装的全电池, 循环后的锌负极表面可以观察到大块的枝晶(见图 6h)。除此以外, 利用改性后的全电池成功地点亮了标有“EENE”的 LED 灯(见图 6i), 证明了用 MECS 电解液组装的全电池在日常生活中的应用价值。这些结果表明, MECS 电解液添加剂

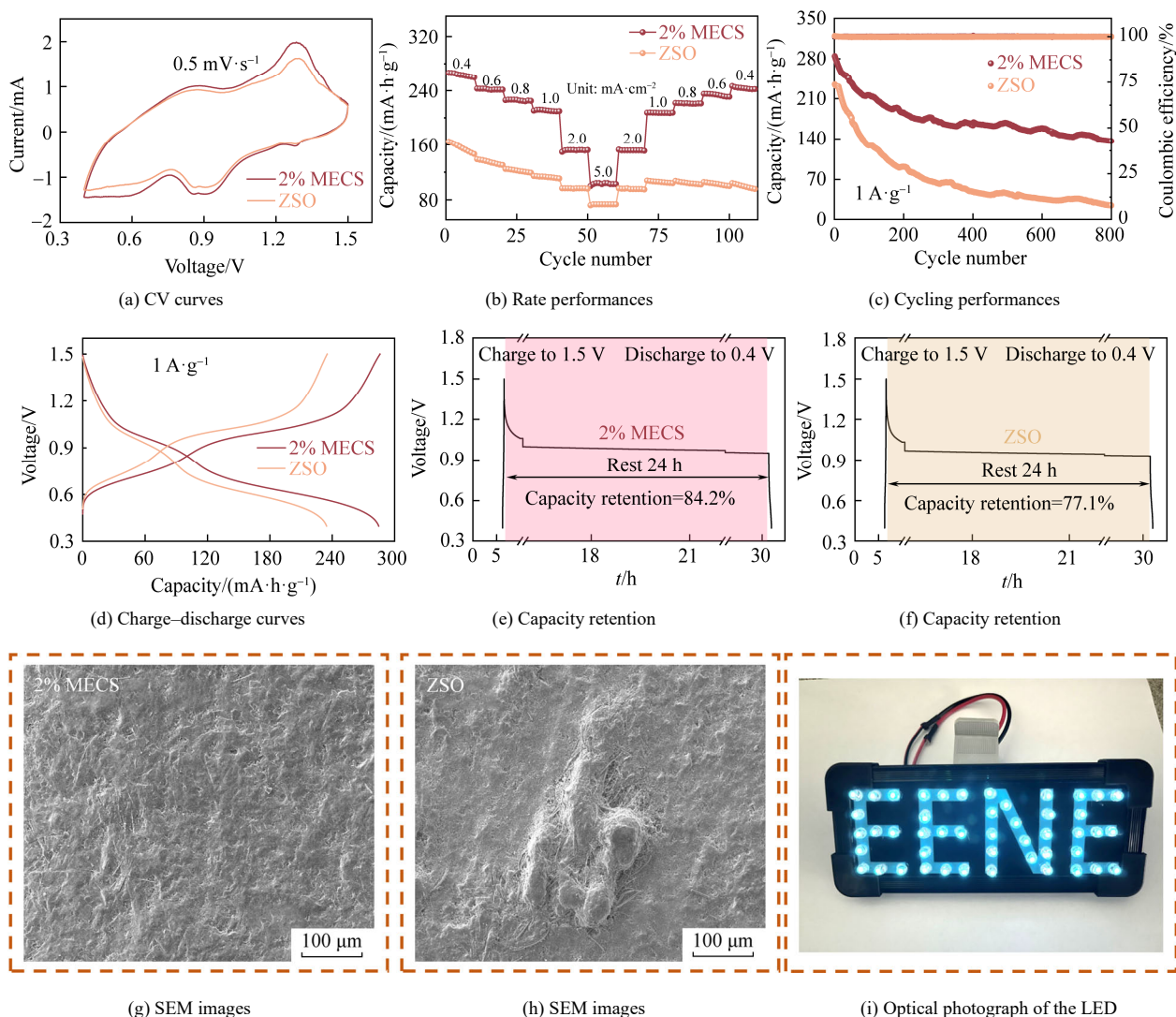


图 6 材料的全电池性能
Fig. 6 Full cell performance of materials

具有广泛适用于 AZIBs 电化学体系的潜力, 促进了水系锌离子电池在大规模储能领域的应用。

3 结论

综上所述, 本工作开发了一种新型的电解液添加剂乙二醇甲醚(MECS), 用于稳定锌金属负极。通过对实验和理论计算结果进行分析, 可以得出结论: MECS 通过与 Zn^{2+} 的强配位作用参与改变 Zn^{2+} 溶剂化结构, 减少锌负极界面处的活性水分子的数量, 减少副产物的生成, 从而实现平整光滑的锌沉积。因此, 使用改性的电解液组装的 Zn//Zn 对称电池在 0.5 mA/cm^2 电流密度下, 能够稳定循环 1200 h, 并保持 99.39% 的库仑效率(CE)。即使在 DOD_{Zn} 为 54% (10 mA/cm^2 和 $15 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$) 的条件下, 对称电池也表现出卓越的性能, 可以稳定循环 450 h。此外, 组装的 $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 全电池也显示出优异的性能, 在 1 A/g 电流密度下稳定循环 800 圈后仍然具有较高的容量。本研究提供了一种简单、有效且经济的电解液改性方法, 实现了水系锌离子电池中锌的高利用率, 为新一代的二次电池的开发提供创新思路。

参考文献:

- [1] ELLABBAN O, ABU-RUB H, BLAABJERG F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 39: 748–764.
- [2] YU Z, BALSARA N P, BORODIN O, et al. Beyond local solvation structure: Nanometric aggregates in battery electrolytes and their effect on electrolyte properties[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 461–470.
- [3] YANG R J, FAN Y Y, MEI L, et al. Synthesis of atomically thin sheets by the intercalation-based exfoliation of layered materials[J]. *Nat Synth*, 2023, 2(2): 101–118.
- [4] JIN T, LI H X, ZHU K J, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(8): 2342–2377.
- [5] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(6): 543–549.
- [6] HAO J N, LONG J, LI B, et al. Toward high-performance hybrid Zn-based batteries via deeply understanding their mechanism and using electrolyte additive[J]. *Adv Funct Materials*, 2019, 29(34): 1903605.
- [7] CAO L S, LI D, SOTO F A, et al. Highly Reversible Aqueous Zinc Batteries enabled by Zincophilic-Zincophobic Interfacial Layers and Interrupted Hydrogen-Bond Electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(34): 18845–18851.
- [8] LIU Y, WU X. Strategies for constructing manganese-based oxide electrode materials for aqueous rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(3): 1236–1244.
- [9] LI Y X, ZHAO J X, HU Q, et al. Prussian blue analogs cathodes for aqueous zinc ion batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 29:101095.
- [10] YUAN X H, MA F X, ZUO L Q, et al. Latest advances in high-voltage and high-energy-density aqueous rechargeable batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2021, 4(1): 1–34.
- [11] 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.
- [12] CAO J, ZHANG D D, ZHANG X Y, et al. Strategies of regulating Zn^{2+} solvation structures for dendrite-free and side reaction-suppressed zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(2): 499–528.
- [13] HAO J N, LI B, LI X L, et al. An In-depth study of Zn metal surface chemistry for advanced aqueous Zn-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(34): e2003021.
- [14] ZHANG N N, HUANG S, YUAN Z S, et al. Direct self-assembly of MXene on Zn anodes for dendrite-free aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(6): 2861–2865.
- [15] LOLUPIMAN K, WANGYAO P, QIN J Q. Electrodeposition of Zn/TiO₂ composite coatings for anode materials of Zinc ion battery[J]. *J Met Mater Miner*, 2019, 29(4): 120–126.
- [16] WANG L Y, HUANG W W, GUO W B, et al. Sn alloying to inhibit hydrogen evolution of Zn metal anode in rechargeable aqueous batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(1): 2108533.
- [17] LI T C, FANG D L, ZHANG J T, et al. Recent progress in aqueous zinc-ion batteries: A deep insight into zinc metal anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(10): 6013–6028.
- [18] ZHAO H, LEI D N, HE Y B, et al. Compact 3D copper with uniform porous structure derived by electrochemical dealloying as dendrite-free lithium metal anode current collector[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(19): 1800266.
- [19] XIE X S, LIANG S Q, GAO J W, et al. Manipulating the ion-transfer kinetics and interface stability for high-performance zinc metal anodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(2): 503–510.
- [20] CAO L S, LI D, HU E Y, et al. Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(51): 21404–21409.
- [21] KAO-IAN W, NGUYEN M T, YONEZAWA T, et al. Highly stable rechargeable zinc-ion battery using dimethyl sulfoxide electrolyte[J]. *Mater Today Energy*, 2021, 21: 100738.
- [22] LIU Z X, LUO X B, QIN L P, et al. Progress and prospect of low-temperature zinc metal batteries[J]. *Adv Powder Mater*, 2022, 1(2): 100011.
- [23] CAO J, ZHANG D D, CHANAJAREE R, et al. Stabilizing zinc anode via a chelation and desolvation electrolyte additive[J]. *Adv Powder Mater*, 2022, 1, 100007.
- [24] ZHANG D D, CAO J, CHANAJAREE R, et al. Reconstructing the anode interface and solvation shell for reversible zinc anodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(9): 11940–11948.
- [25] LI N, LI G Q, LI C J, et al. Bi-cation electrolyte for a 1.7 V aqueous Zn ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(12): 13790–13796.
- [26] HAO J N, YUAN L B, YE C, et al. Boosting zinc electrode reversibility in aqueous electrolytes by using low-cost antisolvents[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(13): 7366–7375.
- [27] DU H H, WANG K, SUN T J, et al. Improving zinc anode reversibility by hydrogen bond in hybrid aqueous electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131705.
- [28] YANG H J, CHANG Z, QIAO Y, et al. Constructing a super-saturated electrolyte front surface for stable rechargeable aqueous zinc batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(24): 9377–9381.
- [29] LIU J H, YE C, WU H, et al. 2D mesoporous zincophilic sieve for high-rate sulfur-based aqueous zinc batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(9): 5384–5392.

- [30] WANG X, FENG K Q, SANG B Y, et al. Highly reversible zinc metal anodes enabled by solvation structure and interface chemistry modulation[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(36): 2301670.
- [31] ABDULLA J, CAO J, ZHANG D D, et al. Elimination of zinc dendrites by graphene oxide electrolyte additive for zinc-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 4602–4609.
- [32] SUN P, MA L, ZHOU W H, et al. Simultaneous regulation on solvation shell and electrode interface for dendrite-free Zn ion batteries achieved by a low-cost glucose additive[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(33): 18247–18255.
- [33] LUO J R, XU L, ZHOU Y J, et al. Regulating the inner Helmholtz plane with a high donor additive for efficient anode reversibility in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(21): e202302302.
- [34] BAYAGUUD A, LUO X, FU Y P, et al. Cationic surfactant-type electrolyte additive enables three-dimensional dendrite-free zinc anode for stable zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(9): 3012–3020.
- [35] CHEN Y M, GONG F C, DENG W J, et al. Dual-function electrolyte additive enabling simultaneous electrode interface and coordination environment regulation for zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 58: 20–29.
- [36] ZENG X H, MAO J F, HAO J N, et al. Electrolyte design for *in situ* construction of highly Zn²⁺-conductive solid electrolyte interphase to enable high-performance aqueous Zn-ion batteries under practical conditions[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(11): e2007416.
- [37] ZHENG L L, LI H H, WANG X, et al. Competitive solvation-induced interphases enable highly reversible Zn anodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(5): 2086–2096.
- [38] GU X X, DU Y X, CAO Z M, et al. Hexamethylenetetramine additive with zincophilic head and hydrophobic tail for realizing ultra-stable Zn anode[J]. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141902.
- [39] YUAN W T, MA G Q, NIE X Y, et al. *In-situ* construction of a hydroxide-based solid electrolyte interphase for robust zinc anodes[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134076.
- [40] ZHOU S, WANG Y P, LU H T, et al. Anti-corrosive and Zn-ion-regulating composite interlayer enabling long-life Zn metal anodes[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(46): 2104361.
- [41] CAO J, SUN Y X, ZHANG D D, et al. Interfacial double-coordination effect guiding uniform electrodeposition for reversible zinc metal anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(2): 2302770.
- [42] CAO J, WANG X, ZHANG D D, et al. Boosting Zn metal anode stability with a dimethylformamide additive[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 972: 172773.
- [43] CAO J, ZHANG D D, CHANAJAREE R, et al. Highly reversible Zn metal anode with low voltage hysteresis enabled by tannic acid chemistry[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(38): 45045–45054.
- [44] CAO J, ZHANG D D, YUE Y L, et al. Unveiling the X-Ray absorption chemistry of H_{3.78}V₆O₁₃ cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(42): 2307270.

Effect of Ethylene Glycol Methyl Ether on Electrochemical Performance of Aqueous Zinc-Ion Battery

SUN Yongxin¹, CAO Jin², ZHANG Lulu¹, YANG Xuelin³

(1. College of Electrical Engineering & New Energy, Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China; 3. College of Materials & Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) as one of the highly anticipated areas in the new generation of battery technologies have broad application prospects and potential. Compared to conventional lithium-ion batteries, AZIBs have higher safety, cost-effectiveness, environmental friendliness, and higher energy density, making them highly sought after in energy storage and renewable energy. Nevertheless, a high concentration of water molecules in the AZIBs can result in the decomposition of water into H⁺ and OH⁻ during the charging/discharging process, which triggers significant hydrogen evolution reactions and corrosion problems, ultimately compromising the stability of the metal zinc electrode. Meanwhile, zinc dendrites are easily formed due to the uneven zinc deposition. To address these issues, this paper innovatively proposed an electrolyte additive of ethylene glycol methyl ether (MECS) to enhance the stability of the zinc electrode. The impact of MECS electrolyte additives on the AZIBs performance was systematically investigated *via* the experiments and theoretical calculations.

Methods An electrolyte was prepared *via* adding different concentrations of MECS into 2 mol/L ZnSO₄ solution. The concentrations of MECS additives used were 2%, 4%, and 9% (in volume fraction, referred to as ‘2% MECS’, ‘4% MECS’, and ‘9% MECS’).

V₆O₁₃·H₂O was prepared. Firstly, 2.73 g of V₂O₅ and 4.52 g of H₂C₂O₄ were added to 40 mL of deionized water (referred to as “solution A”) and stirred at 90 °C for 1 h. Subsequently, 10 mL of H₂O₂ and 30 mL of ethanol were added to solution A, which was then transferred to a high-pressure vessel lined with PTFE. The vessel was heated at 180 °C for 3 h. Finally, the product was filtered, washed with ethanol and deionized water for at least 3 times, and then the washed material was dried in vacuum at 60 °C for 24 h. The preparation steps for the cathode plate were as follows: V₆O₁₃·H₂O, conductive agent (acetylene black), and PVDF were mixed at a

weight ratio of 7:2:1, with NMP used as a solvent, and stirred evenly. The obtained slurry was coated on Ti foil, and dried in vacuum at 80 °C for 24 h. The samples were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy (RS). Also, the binding energy was calculated based on the density functional theory (DFT).

Results and discussion Based on the results by BMR, FTIR and RS, the shift of ^1H peaks and the stretching vibrations of O—H both indicate a change in the solvation structure of Zn^{2+} in the solution with the MECS additives. The analysis of the DFT calculation results reveals that the binding energy between MECS and Zn^{2+} is significantly higher than that between Zn^{2+} and H_2O , indicating the preference of MECS to coordinate with Zn^{2+} and replace the positions of water molecules in the solvation structure of Zn^{2+} . The restructured solvation structure of Zn^{2+} reduces the number of active water molecules in the electrolyte, thereby lowering the activity of parasitic reactions and enhancing the stability of the metal zinc anode.

The effect of MECS additives on the electrochemical performance of batteries was thoroughly investigated *via* assembling Zn//Zn symmetrical cells, Zn//Ti cells, and full cells. Under relatively mild testing conditions (*i.e.*, 0.5 mA/cm² and 0.5 mA·h/cm²), Zn//Zn symmetrical cells with MECS additives can cycle stably for 1 250 h, while those without MECS additives only cycle for about 250 h before short-circuiting occurs. The batteries with MECS additives demonstrate an excellent performance even under different testing conditions due to the regulation effect of MECS at the zinc anode/electrolyte interface.

Conclusions A novel electrolyte additive (MECS) was developed to stabilize zinc metal anode. Based on experimental and theoretical calculations, MECS molecules could participate in altering the solvation structure of Zn^{2+} , reduce the quantity of active water molecules at the zinc anode interface through strong coordination with Zn^{2+} , resulting in a smooth zinc deposition and a decreased by-product formation. Consequently, Zn//Zn symmetrical cells assembled with the improved electrolyte demonstrated stable cycling for over 1 250 h. In addition, the assembled Zn//V₆O₁₃·H₂O full cell also showed an excellent performance, maintaining a high capacity even after 800 cycles at a current density of 1 A/g. This study could present a simple, effective, and economic electrolyte modification approach to achieve effective utilization of zinc in aqueous zinc-ion batteries, providing innovative pathways for the development of next-generation secondary batteries.

Keywords aqueous zinc-ion batteries; electrolyte additive; inhibition of side reactions; dendrite-free