

共溶剂作用下锌沉积界面行为

许宏吉, 高 睿, 胡灵龙, 马静怡, 冯 明

(吉林师范大学, 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 长春 130103)

摘 要: 电解质共溶剂改性方法是一种调控金属锌负极沉积的有效方式。本文以添加四乙二醇二甲醚(TEGDME)为共溶剂的硫酸锌电解液体系为研究对象, 通过准原位原子力显微镜(AFM), 原位石英晶体微天平(E-QCM)和原位阻抗时域分析(EIS-DRT)对共溶剂化作用对金属锌负极沉积行为的影响进行了多尺度详细研究。首次从微观角度揭示了共溶剂可以通过影响双电层结构, 稳定局域电场来调控金属锌的沉积行为。该工作为后续共溶剂体系的开发和水系锌离子电池的机理解析提供了一种全新的研究思路和研究角度。

关键词: 金属锌负极; 枝晶; 共溶剂作用; 原子力显微镜; 电化学阻抗

中图分类号: O64 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2254-10

网络出版时间: 2024-06-25



随着生产力的发展和工业水平的进步, 锂离子电池已经不能满足社会对于廉价、高效能源存储的要求, 因此发展下一代能源储能系统已经势在必行。近些年, 水系锌离子电池由于其成本低, 安全性高以及环境友好等优点, 成为了大规模储能的理想选择^[1-2]。相对于其他碱金属体系而言, 锌基电池具有价格低廉、比容量高(820 mA·h/g)等优势^[3]。此外, 锌基电池电化学反应中涉及到两电子转移, 因此, 能获得更高的体积能量密度, 拥有更好的应用前景^[4]。然而, 目前条件下, 锌离子电池的研究依然处于实验室阶段, 主要原因在于, 电池在电循环过程中, 锌离子的不均匀沉积会带来严重的枝晶效应。此外, 充放电过程中还伴随着酸性电解液中水分解析氢(HER)的问题^[5]。为解决上述金属锌负极存在的不足, 科研工作者开发了许多方法对锌金属阳极进行保护并对电池体系进行了优化, 例如锌阳极结构修饰, 电解液优化和人工界面层(SEI)设计。这其中, 电解液优化是一种用来抑制水系锌电池中负极副反应的有效方案^[6]。

近些年, 对于水系锌离子电池电解液的研究发现, 一些添加剂的引入, 能直接作用于金属锌的表面, 形成稳定的界面层, 从而诱导金属锌的均匀沉

积^[7]。例如, Moony 等^[8]在电解质溶液中使用戊二酸(GA)作为添加剂, 戊二酸(GA)通过与 Zn^{2+} 配位整合形成层状谷氨酸锌层, 谷氨酸锌层阻止了 HER 的发生和碱式硫酸锌水合物(ZHS)的沉淀, 从而提高了电池的循环性能。Han 等^[9]使用乙酸铵(NH_4OAc), 建立了一个自调节的锌/电解质界面来解决锌的不均匀扩散与沉积问题, NH_4^+ 能在凸起的锌周围形成自我调节的动态静电屏蔽层使 Zn^{2+} 沉积均匀化, OAc^- 则通过调节 pH 值来抑制副产物的产生。这些添加剂可以直接作用在阳极, 形成稳定的 SEI 层, 抑制枝晶的生长和析氢。除了上述优点以外, 添加剂也一定的问题。其最大的弊端在于稳定性差, 在电池长循环过程中, 添加剂被不停消耗, 导致电池性能最终的衰减。近期的研究报道显示, 除了加入电解液添加剂外, 还可以通过使用共溶剂的方式调节电解液, 来实现金属负极的保护^[10]。相比与添加剂而言, 共溶剂方式主要通过调节 Zn^{2+} 在电解液中的溶剂化-脱溶剂化过程从而实现金属锌的高效、均匀沉积, 并通过减弱水中 H—O 的氢键作用来抑制析氢反应的发生。例如有研究表明, 强极化溶剂的引入, 能够有效调节 Zn^{2+} 在水电解质中的溶解结构, 显著改变金属锌的电沉积行为, 此外, 共溶剂

收稿日期: 2023-12-12。 修订日期: 2024-01-07。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52171210, 21978110); 吉林省重点研发计划(20220201130GX)。

第一作者: 许宏吉(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 冯 明(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-12. Revised date: 2024-01-07.

First author: XU Hongji (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 13694392115@163.com

Correspondent author: FENG Ming (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mingfeng@jlnu.edu.cn

分子可以削弱 Zn^{2+} 与水中 O 的相互作用, 从而降低水诱导的寄生反应。例如, Jian 等^[11]将二甲基乙酰胺(DMAC)到电解液中, DMAC 分子可以有效地抑制 Zn^{2+} 的水合溶剂化, 使 Zn^{2+} 与 SO_4^{2-} 紧密缔合, 降低了锌阳极上水引起的副反应, 并且 DMAC 分子有助于抑制尖端效应来使 Zn^{2+} 沉积更加均匀。Ma 等^[12]通过向溶剂中引入 1,2-甲氧基乙烷(DME)制备了基于三氟甲磺酸锌的电解液体系。研究表明, DME 可以破坏水中的氢键作用, 产生独特的 Zn 溶剂化结构, 从而抑制金属表面的水诱导副反应。Wan 等^[13]更系统的研究了醚类添加剂, 在水系锌离子电解液中的溶剂化作用, 并提出了三功能性醚基共溶剂水系锌离子电池体系。研究发现, 醚基溶剂的加入能与 Zn^{2+} 发生配位作用, 随着醚基的增加, 配位作用变的更加显著。强的配位作用减少了 Zn^{2+} 周围水的配位结构, 并且破坏了水中的氢键作用, 抑制了水诱导的副反应发生。由此可见, 通过在电解液中构建合适的溶剂化结构, 实现锌离子的溶剂化结构改变, 是构建高效锌负极的重要方法^[14]。然而, 目前的研究虽然揭示了其溶剂化结构对于 Zn 沉积的影响, 但有关其对于金属锌沉积行为机理的研究还未曾报道。目前的研究, 仅从溶剂化结构方面给出了理论与实验的结果, 至于脱溶剂化结构对负极的影响, 以及负极的表面演化过程, 还并不清楚。

基于文献中报道的溶剂化作用, 本文设计了四乙二醇二甲醚(TEGDME)/水作为共溶剂的体系, 使用 ZnSO_4 作为锌离子来源, 并在溶液中添加一定量的双四氟甲基磺酰基亚胺锂(LiTFSI)为助剂, 提供氟离子来源。本文通过使用准原位原子力显微镜(AFM)成像和原位电化学石英晶体微天平(EQCM)及原位电化学阻抗的弛豫时间分析(EIS-DRT)多个角度同步对共溶剂条件下的金属沉积行为进行详细过程研究。研究结果显示, 空白电解液条件下金属锌能进行可逆的沉积与溶解, 但在质量变化中, 仅有 74% 的质量参与到有效的反应中。共溶剂电解液的加入能将其效率提高为 82%。准原位的 AFM 和原位 DRT 分析从不同角度揭示了共溶剂作用能吸附于金属表面, 在循环过程中形成稳定、致密的保护层。共溶剂通过在电极表面吸附的方式, 调节局部电场环境和双电层结构来稳定金属表面。一方面, 稳定的局部电场结构能诱导金属的均匀沉积; 另一方面稳定的局部电场能避免水寄生的副反应发生, 提高负极效率。本文首次从微观形貌角度和表界面角度揭示了脱溶剂化过程对于金属锌沉积的重要影

响。对于进一步设计共溶剂体系, 提高锌离子电池性能有着重要作用。

1 实验

1.1 电解液配置

本实验所用到的四乙二醇二甲醚、双三氟甲基磺酸亚酰胺锂、七水合硫酸锌均来自阿拉丁试剂公司, 纯度为分析纯(A.R.), 所有试剂直接使用, 未经二次纯化。实验中所用到的去离子水由 Mili-Q IQ7003 纯水设备净化制备, 电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

空白电解液配置: 将 $2.87 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于二次去离子水中, 用 10 mL 容量瓶定容, 制备 1 mol/L 电解质。

共溶剂化电解液配置: 在氩气手套箱内将干燥的双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI) 2.87 g 溶于脱水的四乙二醇二甲醚(TEGDME)中定容至 10 mL , 搅拌过夜, 制备 1 mol/L LiTFSI/TEGDME。然后将 5 mL 水系 ZnSO_4 电解液, 3 mL LiTFSI/TEGDME 电解液和 2 mL 二次去离子水混合高速搅拌 2 h , 静置 12 h , 得到最终的电解液。配置过程中, 保持 ZnSO_4 电解液: LiTFSI/TEGDME: 去离子水体积比例为 $5:2:3$ 。

1.2 电化学测试与电极表征

电化学曲线和石英晶体频率曲线由石英晶体微天平(西班牙 AWS 公司生产, 型号: A-20)得到, 测试采取双电极体系, 工作电解质为镀钛金石英芯片(基频 10 MHz), 对电极与参比电极同时连接金属锌箔。电极的 X 射线衍射谱由日本理学公司的 D/MAX-2500/PC 仪器获得, 仪器使用铜靶衍射(波长 $1.54 \text{ \AA}$)。电极的准原位 AFM 图像是由英国牛津公司生产的原子力显微镜(MFP-3D Infinity, Asylum Research)获得的。测试采用轻敲模式进行。对称电池原位电化学阻抗曲线(EIS)通过电化学工作站(英国输力强公司, 型号: 1470E)进行测试, 频率范围为 $(10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz})$ 。测试过程中采用恒流阻抗方式进行, 在不同充放电时间下进行原位阻抗谱监测。测试后的阻抗数据通过基于 python 环境的 pyDRTtools 软件进行阻抗弛豫时间分析, 对阻抗谱进行弛豫时间的转换。

2 结果与讨论

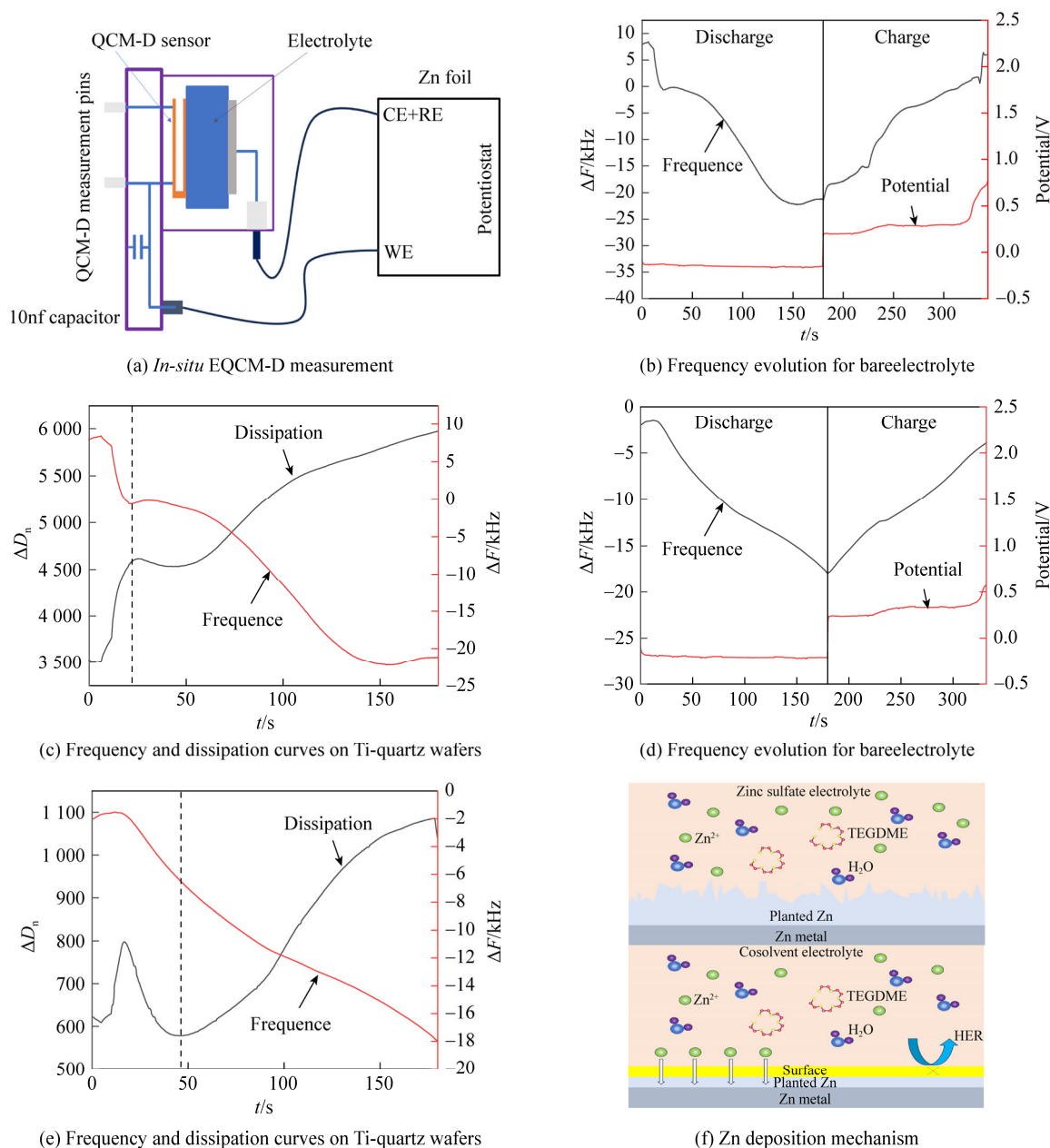
2.1 共溶剂化作用对电极质量变化的影响

醚类溶剂拥有强的配位功能, 能夺取水中 O 与 Zn^{2+} 的配位, 并破坏水中氢键作用, 从而达到抑制

锌枝晶和副反应的作用^[13]。传统的研究工作往往只考察了加入添加剂后, 锌负极整体性能的提升, 负极锌界面的沉积行为变化和微观机理尚不明确。因此, 参考共溶剂改性方法, 对电解液进行了改性, 在基于硫酸锌的水系电解液中引入了 TEGDME 作为共溶剂。根据文献报道, 含氟添加剂的加入, 能在表面形成 ZnF_2 表面层, 能进一步为负极提供良好的保护^[12]。因此, 在本工作中, 同时加入一定量的 LITFSI 作为表面强化助剂, 用来替代原体系中的 ZnOTf , 提供氟元素来源。并通过多种原位、准原位的方法, 从多个尺度对于共溶剂化结构对负极沉

积产生的影响进行了全方位的监测。

为了验证该共溶剂体系在电极上表现出来的库伦效率以及金属锌的利用率, 我们使用带耗散功能的原位 EQCM-D 进行了充放电过程的质量监测。图 1a 为原位 EQCM-D 的测试示意图, 图中采取两电极体系。正极使用直径 12 mm 镀钛金石英晶片, 负极使用电池级高纯锌箔, 电解液用量 2 mL。测试过程中, 先用小电流进行 30 min 的充放电活化, 在使用大电流进行质量监测。图 1b 和图 1d 为改性与未改性样品的频率变化与充放电曲线对应图。根据图中充放电曲线的结果, 可以计算空白对照样品(Bare)与共溶



ΔD_n is the normalized difference value of dissipation. E-QCM-D is electrochemical quartz crystal microbalance with dissipation.

图 1 EQCM-D 的原位测试过程

Fig. 1 In-situ EQCM-D measurement TEGDME

剂样品(Co-Solv)的 Coulomb 效率分别为 94.4%和 97.2%。由此可见,在引入共溶剂的条件下,电池充放电的库伦效率有了一定的提升。为了快速对比在一个充放电循环中金属的质量变化率,本工作在研究时,将质量变化转换为频率变化。根据 Sauerbry 方程,振荡石英晶体的频率与其质量之间存在线性关系,因此,计算石英晶体的频率变化就可以得到电极上沉积金属量的变化。实验结果显示,空白组样品质量变化率为 74.49%,而共溶剂组样品质量变化率为 81.71%。由此可见,在引入共溶剂的条件下,其锌离子的脱出/嵌入率较高,质量变化可逆性更好。部分的 Zn^{2+} 损失主要来源于表面 SEI 的形成。这与文献报道的结果相吻合^[15]。为了进一步研究整个沉积过程的动态变化,对时间-频率曲线进行了详细的过程解析。

由图 1b 和图 1d 中黑色曲线可见,随着时间过程石英晶体频率的变化过程。文献显示,金属锌负极的放电过程,就是由 Zn^{2+} 得到电子还原为金属锌的过程,因此其质量变化与电量变化成线性相关。在恒流条件下,与时间亦呈线性相关。因此,反映出来的质量时间曲线,应该呈线性关系,而图中,空白样品的质量增加,明显不成线性关系。在最初的 20 s,质量经过明显的衰减,20 s 后归零,这可能与首圈活化过程有关。从 20~70 s,质量变化几乎维持不变,随后质量迅速增加,150 s 以后,质量再次维持恒定,甚至有减小的趋势。相比而言,引入共溶剂的实验组能得到较好的类似线性增加关系,证明其副反应过程得到了抑制。为了进一步得到极图反应过程中表面结构的变化,从而对应于质量的增减,在 QCM 测试过程中引入了耗散变量(D)。耗散变量(D)的变化主要与膜的粘弹性有一定的关系,此外对应其质量变化,还能反应膜整体的结构演化^[16]。图 1c 和图 1e 为频率变化与耗散随时间变化的曲线。由于受到活化的影响,因此,主要讨论在沉积后期电极表面的沉积成膜过程。通常情况下,对于密度均一的刚性膜而言,耗散与频率的变化呈现相反的趋势。既质量增加,膜厚度增加,频率下降,耗散增加。而对于非刚性膜来说,频率的变化往往与耗散变化不存在严格的负相关性,耗散的变化更多反映在密度与黏度的改变。在未经修饰的电解液中,反应开始之后会进入一个活化过程,表面随着沉积会形成一层保护层,随后,石英晶体频率和耗散值的改变出现一种线性增加的变化且增加的速率不会改变,证明保护层的厚度是随着质量线性

变化的。沉积末期出现的质量减少,根据文献报道是由于金属锌表面析氢产生的^[17]。而共溶剂化后的样品中,在活化之后,可以看出,质量和耗散都存在一个稳定的上升期,证明此时膜在不断加厚,质量均匀增加,而到了反应后期,频率与耗散并不是完全线性的关系,耗散的增量会随着质量的增加逐渐减小,说明此时,在表面逐渐形成一层较为致密(高密度)的界面层。图 1f 此外,在沉积末期,未发现质量的减少,说明共溶剂的添加有效的抑制了析氢作用导致的电极腐蚀。为了进一步验证表面膜结构的变化与成分,需要对其表面进行进一步观测。

2.2 共溶剂作用对于负极表面形貌的影响

上述 QCM 结果从质量演化角度给出了共溶剂化结构后,电极表面保护膜的形成过程推测。为了进一步对该膜结构进行表征,使用准原位 AFM 方法,对不同体系的不同电化学状态进行了详细的形貌解析,从而建立了共溶剂化结构与表面粗糙度的关心。图 2 和图 3 分别显示了空白组与实验组样品的表面形貌与粗糙度情况。其中图 2a 和图 3a 分别为对应空白金属锌箔的表面情况。其平均粗糙度为 31.42 nm 和 57.74 nm。在此基础上,电极经历 2 次 4 mA/cm^2 的充放电过程,放电深度为 10 min,电化学过程结束,用水和乙醇冲洗后,记录其表面形貌。对于空白电解液中首次锌沉积过程,能明显观察到尺寸为 $1.8 \mu\text{m}$ 的块状锌沉积在表面,平均粗糙度增加为 345.9 nm。在随后的充电过程中,依旧可以看到块体装的表面残留,粗糙度增加为 370.5 nm,根据文献报道,大的粗糙度更容易引发金属锌沉积的枝晶效应发生^[18]。对二次充放电的形貌高度统计显示,在空白的电解液中,随着充放电次数的增加,表面粗糙度,起伏显著增加。且在不同充放电过程中,电极表面始终维持这大块晶体主导的结构。该结构与 EQCM 推断的刚性膜相符合。与文献中报道的硫酸锌电解液中 Zn 沉积行为相符合^[19]。粗糙的表面随着循环次数的增加会以进一步恶化,最终导致负极的失效。

图 3 反应了引入共溶剂以后,电化学过程中金属负极表面的形貌变化。首次放电沉积后,形貌与空白电极相似,粗糙度发生急剧改变,由于表面保护层的存在,无表面腐蚀,因此起伏程度要大于空白样品。而随着充放电的进行,其表面平滑程度发生明显的变化,二次循环后,电极表面粗糙度减少为 197.4 nm。且表面形貌显示,在充电剥离过程结束后,电极表面呈现细小多晶状态,晶粒细化,表

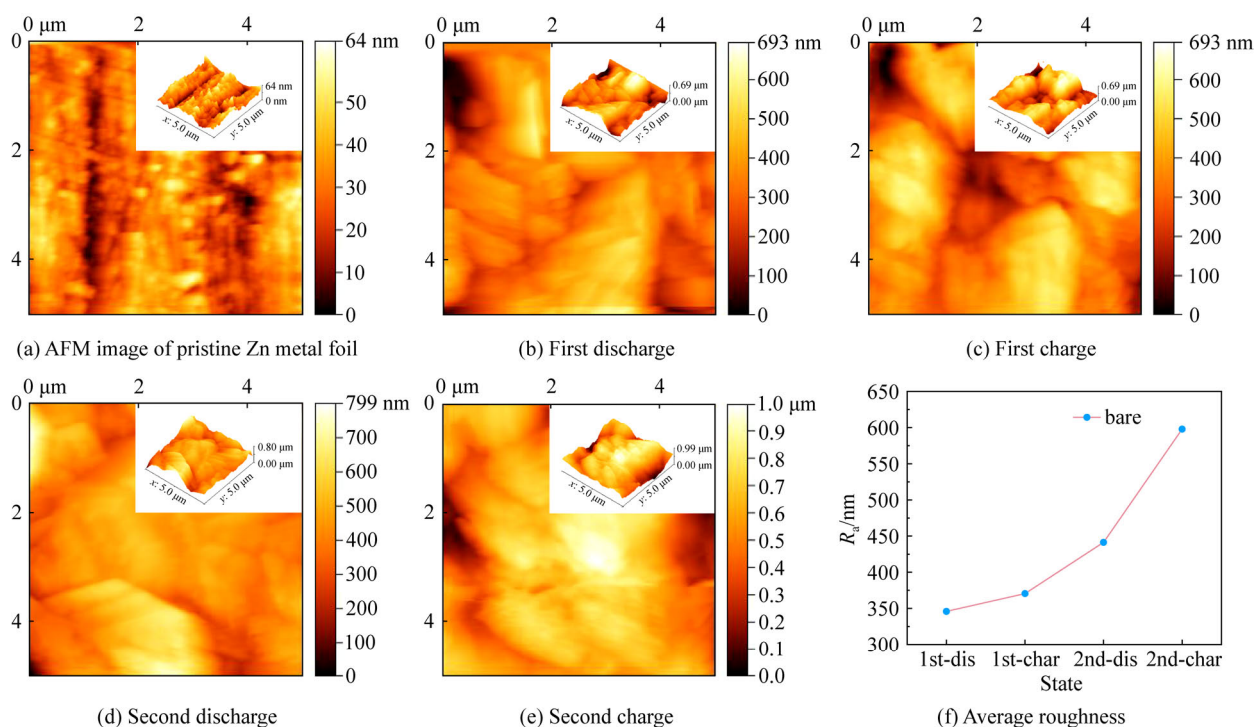


图2 空白组准原位 AFM 形貌演化

Fig. 2 Ex-situ AFM morphology evolution of the Zn anode in regular electrolyte

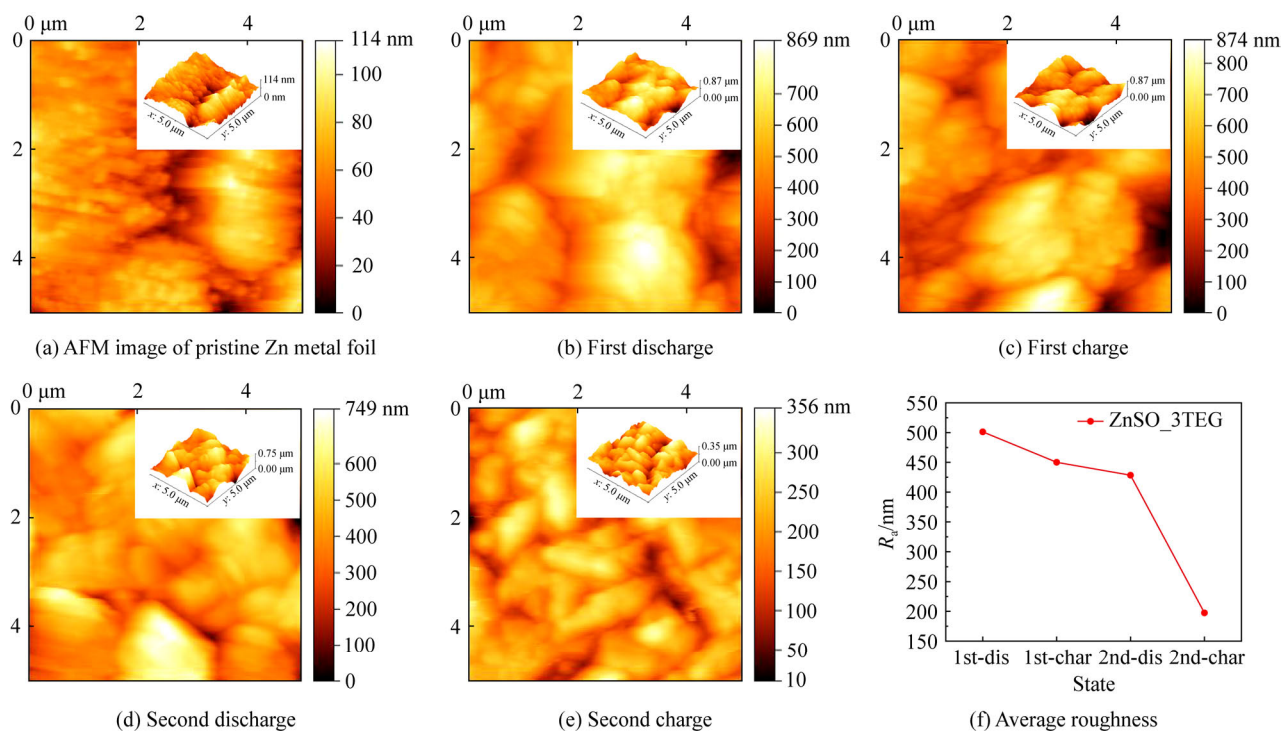


图3 共溶剂化组准原位 AFM 形貌

Fig. 3 Ex-situ AFM morphology evolution of the Zn anode in modified electrolyte

面平滑, 相对于空白体系, 平滑的表面更有利于表面的均一化锌沉积。由此可以进一步印证, 在共溶剂化 Zn^{2+} 的作用下, 表面沉积状态发生了明显的改变。表面吸附的共溶剂抑制了副反应的产生, 金属锌利用率更高^[12]。表面产生的膜更加的紧实。整体

过程与图 1 中所述。因此, 上述 AFM 结果从表面形态的角度给出了不同溶剂化作用对于金属锌负极沉积行为的影响, 证明了 TEGDME 加入后能诱导表面平滑致密多晶膜的形成, 但是, 该过程仅从表面结构给出了直观结果。为了进一步的了解沉积过程中

反应过程的演化, 还需要更进一步的界面表征手段。

2.3 共溶剂化结构对于负极界面演化的影响

电化学阻抗谱是一种有效的无损原位检测方法, 能有效地解析电化学过程中的界面变化情况, 反应电化学过程中的电荷转移、离子迁移等问题。因此, 本文在此借助原位阻抗方法, 在电池测试过

程中, 进行恒电流原位阻抗的检测。为了进一步明确电化学过程中的界面离子转移, 我们又对阻抗谱进行了弛豫时间分析(DRT), 来直观显示不同电化学状态下的电化学反应变化情况。其结果如图 4 所示, 其中横坐标表示测试频率。DRT 方法可以通过时间常数的方式, 将电极反应过程分开, 更准确快速的

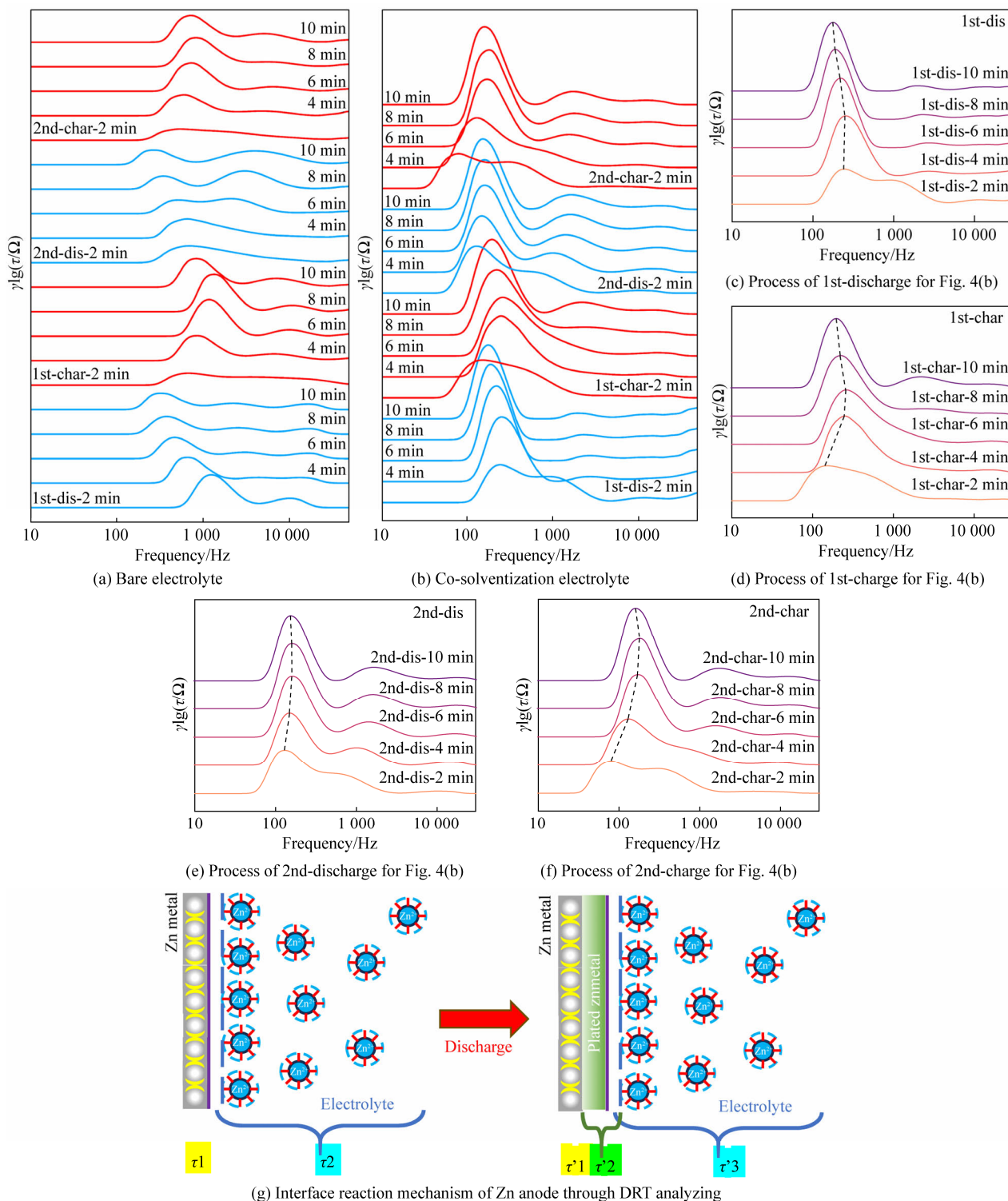


图 4 对称电池在不同电解液条件下的恒电流原位电化学阻抗弛豫时间分析(DRT)

Fig. 4 *In-situ* electrochemical impedance of Zn symmetrical cell and their corresponding DRT analyzing with different electrolyte systems

反映电极界面的动力学过程演变^[20–21]。在 DRT 图中, 每一个与时间相关的局部极大值代表了一种电化学过程。极大值峰的纵坐标的强度和面积则表示了某一过程阻抗的大小变化。图 4a 显示了空白样品的充放电过程中界面动力学变化情况。在电池的放电初期, 频率为 10 000 Hz 和 1 000 Hz 之间存在 2 个明显极大值, 对应于反应开始前的金属锌之间金属界面电阻(τ_1)和双电层弛豫过程(τ_2)。随着放电的进行, 在首次放电过程中, 整体阻抗分化为三部分, 处于中频区(100~1 000 Hz)的主要过程依然是双电层过程(τ_3), 整体过程像低频区发生偏移, 且强度降低。而高频到中频区间的两个电化学过程则与原始金属锌的界面阻抗(τ_1)和沉积层的金属锌界面阻抗(τ_2)相关。在充放电交界处, 其极大值的时间分布明显更加复杂, 无明显极大值, 特别是双电层处(中频)阻抗变化减弱。主要原因是由于沉积过程结束, Zn^{2+} 沉积存在一定的弛豫, 但此时界面电荷运动却发生明显反转。因此造成电荷与离子在局部界面分离的过程。由图可见, 该过程发生在每一次充放电的交界处, 因为符合推测结果。在首次充电过程中, 双电层电容先增大, 且向高频移动, 高频区对应的极大值也恢复依然保持 2 个极大值, 大对应频率发生变化。主要原因是前期, 沉积的金属锌重新被剥离, 但由于效率不能达到 100%, 因此, 充电后期, 阻抗的变化出现了类似放电时候的变化(双电层低频移动), 其原因在于, 沉积的 Zn 不足以满足放电的要求, 因此, 额外的 Zn 从负极被拔出, 形成了正极的 Zn 额外沉积过程。这种变化说明 Zn 沉积利用率低。此外, 就总体变化而言, 随着充放电的进行, 图中的双电层过程的频率变化出现了较大的波动, 强度也出现了周期性波动。特别是对于锌界面电阻的变化, 经历了分裂与合并。这反应了在电极表面由于 Zn 的不稳定性, 出现了多个相界面接触过程和离子转移过程。这些会极大增加电池充放电过程中的极化现象。这与 AFM 观察到的结果相符合, 大晶粒的出现会造成严重的界面接触电阻, 增大表面粗糙度, 因此不利于电池循环。

相比而言, 对于溶剂化后的阻抗变化。由图 4c~图 4g 可见, 在首个电化学过程中, 其时间尺度内, 产生了 3 个明显的峰, 在高频区 10 000 的极大值依旧对应于原始状态下金属锌的界面电阻。100~1 000 中频区域的双峰来自于双电层和表面钝化膜。从图 4c 可见, 在电池初始状态, 由于表面吸附的 TEGDME 的作用, 因此, 首个双电层强度发生减弱, 这个过

程只有在金属锌发生沉积后, 得到改善。随着放电深度而逐渐加强。而钝化膜逐渐变得致密, 由宽峰变为频率单一强度明显的。特别是在第二个循环过程中高峰逐渐稳定在 1 000 左右。由此可见, 在溶剂化结构的影响下, 首先, 原始双电层电容会因为溶解化作用被抑制。这也是为什么首次 AFM 沉积过程平均粗糙度很高。随着反应的进行, 表面致密的膜在第二个循环过程中产生。图 4e 和图 4g 中结果与 AFM 能完美的相呼应。此外, 由于溶剂化作用的影响, 我们还发现, 与双电层相关的极大值(中频区)在电化学过程中, 频率参数并没有发生极大的改变, 证明电极附近处于相对稳定的状态, 这将有利于电极表面局部电场的调控, 有利于金属锌的均匀沉积。此外, 在充放电交界处, 依旧观察到了离子与电荷分离导致的电化学过程复杂的现象, 与空白组相符合。由此得出结论, 共溶剂化结构一方面能影响金属表面晶态条件下的双电层结构, 更能在动态过程中, 维持电极表面局部电场的稳定性, 因此能诱导金属锌的均匀沉积。在该体系过程中, 共溶剂作用还能使得电极表面产生致密的界面保护层, 从而抑制副反应的发生, 提高电池效率。相关机理示意图反应在图 4g 上。在此基础上, 对该样品表面的膜结构进行了物相表征和整体的膜表征, 并对结果进行了详细的讨论。

为了进一步建立不同状态下的阻抗, 对应于图 3 和图 4 的过程, 进行了静态的 EIS 测试, 其结果如图 5a 和图 5b 所示。对于空白组进行 2 个充放电循环的阻抗图谱的弛豫时间分析(DRT), 在高频区域空白组出现了波峰, 而实验组并没有出现明显的波峰。根据对图 4a 的分析, 这个区域主要对应于金属锌界面的接触电阻。明显峰的出现说明了空白组中存在着较大的金属锌颗粒, 并且颗粒间存在明显的界面电阻。这可能是由于循环过程中颗粒生长、开裂等产生的。对于在共溶剂化电解液反应的锌极片上会形成表面致密的界面层, 根据 QCM 测试结果, 表面无大颗粒锌, 因此不存在明显界面电阻。此外, 由于测试系统不同, 在低频区(1~10 Hz)出现的明显的极大值, 代表了电极的扩散过程。循环后的电极的 SEM 照片清楚的证明了上述结论。图 5e 反应了空白电解液中的金属锌负极, 能看到尺度为微米尺度的大晶粒产生。而共溶剂体系中(见图 5f)则不存在相应的大晶体颗粒, 表面依旧保持平整状态。由此可以发现, 对于循环后的电极测试, 所有的结果都能得到很好的印证。

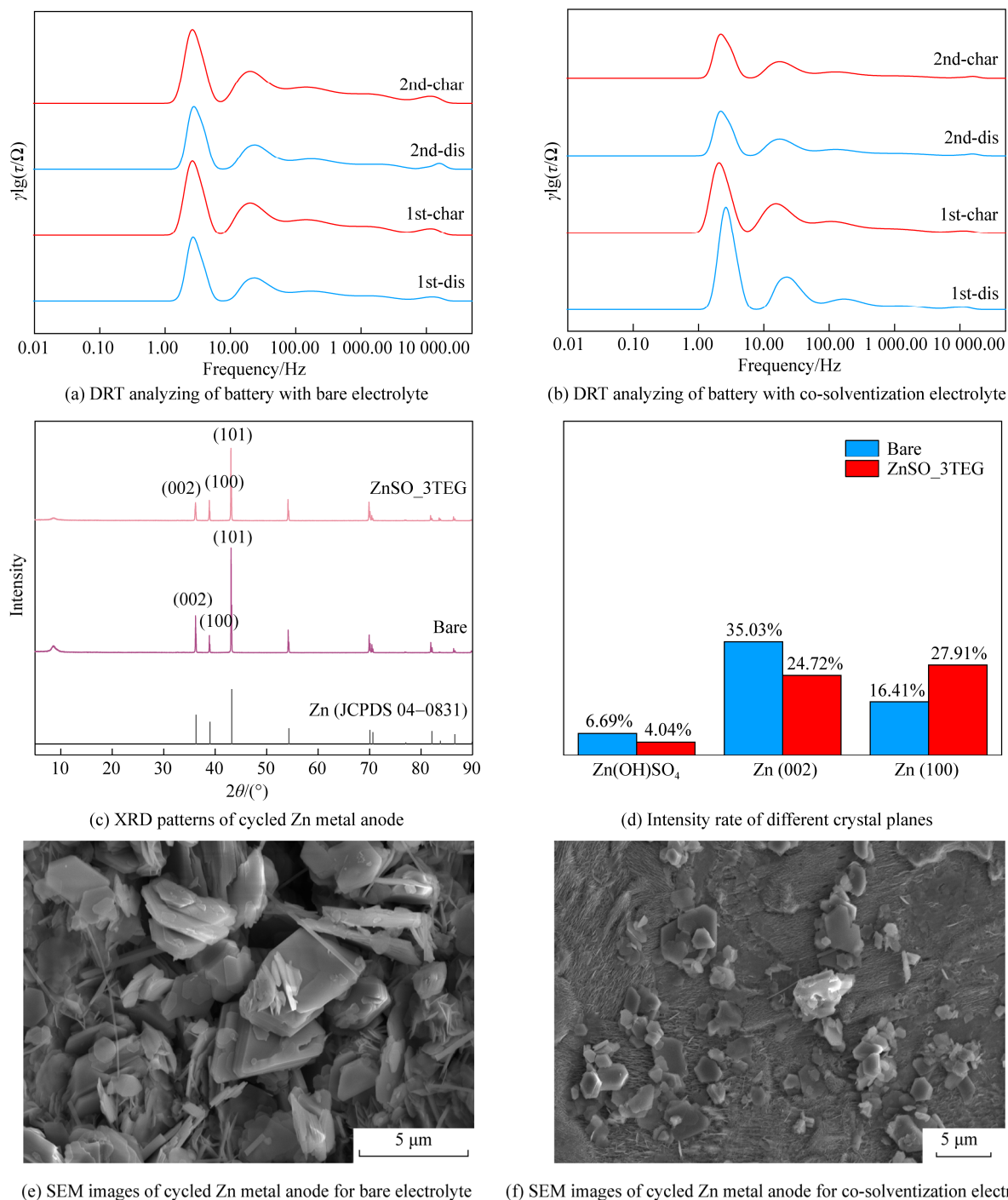


图 5 电化学阻抗图谱表征以及循环后锌片表面表征

Fig. 5 Surface state of cycled Zn metal anode

为了进一步解析 2 个电极表面情况, 对电极进行了 XRD 物相测试。在空白电解液中, 循环的锌阳极表面出现了副产物的特征峰, 通过对比文献与标准曲线, 确定其为碱式硫酸锌, 根据文献报道^[22], 该物质为锌离子电池负极常见副产物。对比空白与共溶剂组的强度, 明显, 空白组产生了更多的表面副产物。这与对应的 AFM 图像相符合, 循环后的锌极片表面粗糙, 由此可以判断, 大晶粒残留的主

要成分是 Zn 和碱式硫酸锌。而对于共溶剂的样品对照组, 根据 AFM、EQCM 和 DRT 分析的测试结果显示, 该电极表面有致密的保护层, 该层根据文献为含氟界面层^[12], 此外, 层内有少量的碱式硫酸锌, 与 XRD 结果相符合。由此可以得到结论, 对于有 TEGDME 添加的共溶剂电解液中, 循环锌极片表面不良副产物特征峰减弱。有 TEGDME 添加之后, 锌极片表面形成的晶体更为细小, 形成的保

护层更为细致光滑从而减弱了不良副产物的产生。此外, XRD 结果对于 Zn 沉积结束后, 各晶面的强度统计还可以得到, TEGDME 的加入能使(100)晶面形成择优取向, 从而抑制(002)。主要原因一方面来自于金属晶面对于共溶剂分子 TEGDME 的吸附, 另一方面可能由于电解液 PH 值的改变, 共溶剂电解液的 PH 值要低于空白组电解液, 从而使反应过程中晶面的取向性发生改变。

3 结论

本文通过原位与准原位相结合的方法, 设计了能直接表征金属锌负极界面的原位实验。分别从表面质量变化率、表面膜结构、表面膜形貌以及电化学界面层几个方面对共溶剂化结构对于金属锌负极的影响给出了明确、清晰的解释。构建了在共溶剂作用下的负极表面界面结构模型。实验证明, 共溶剂作用能通过表面的吸附与反应成膜过程, 在金属与电解质界面间构成一层具有离子通透性且相对致密的保护膜。该膜呈现细小多晶装结构。一方面, 该膜能诱导金属锌的均匀沉积, 避免枝晶效应, 另一方面, 该膜具有良好的阻隔性能, 大大减小了水诱导副反应的发生。该工作首次从多角度全方位解析了醚类共溶剂作用于负极的具体作用, 并给出了有利的证据。此外, 文章还通过 DRT 的分析, 得出了共溶剂结构对于静态条件下双电层的影响。研究表明, 共溶剂吸附与电极表面可以通过调节局部电场, 来构建稳定的双电层反应环境, 从而得到稳定的金属锌负极。该结论从动力学角度给出了共溶剂化作用的机理, 为进一步设计新型电解液体系提供了依据, 也为解析共溶剂化作用机理提供了良好的理论解释。此外, 文中首次使用 DRT 方法结合 QCM, AFM 处理金属锌表面的原位阻抗信息, 清晰的反映了在共溶剂作用下界面膜的形成过程, 及其演化规律。该方法对于后续金属负极沉积机理的研究有着十分重要的意义。

参考文献:

- [1] LI X Y, WANG L, FU Y H, et al. Optimization strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries: From facing key issues to viable solutions[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108858.
- [2] YU X Y, LI Z G, WU X H, et al. Ten concerns of Zn metal anode for rechargeable aqueous zinc batteries[J]. *Joule*, 2023, 7(6): 1145–1175.
- [3] 陈加航, 李婷婷, Ahmad NAVEED, 等. 锌金属可充电电池研究现状及展望[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 1003–1012.
CHEN Jiahang, LI Tingting, NAVEED A, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 1003–1012.
- [4] ZHAO Y, ZHOU R K, SONG Z H, et al. Interfacial designing of MnO₂ half-wrapped by aromatic polymers for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(49): e202212231.
- [5] YANG Q, LI Q, LIU Z X, et al. Dendrites in Zn-based batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(48): e2001854.
- [6] 戴宇航, 甘志伟, 阮雨杉, 等. 水系锌离子电池及关键材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1323–1336.
DAI Yuhang, GAN Zhiwei, RUAN Yushan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1323–1336.
- [7] 刘佳昊, 何平鸽, 范丽珍. 锌离子二次电池的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 990–1002.
LIU Jiahao, HE Pingge, FAN Lizhen. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 990–1002.
- [8] NA M, SINGH V, CHOI R H, et al. Zn glutarate protective layers *in situ* form on Zn anodes for Zn redox flow batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 57: 195–204.
- [9] HAN D L, WANG Z X, LU H T, et al. A self-regulated interface toward highly reversible aqueous zinc batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(9): 2102982.
- [10] 李尚颖, 王春源, 卫文飞, 等. 凹凸棒石包覆的锌电极的制备及其对电池性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(10): 2617–2625.
LI Shangying, WANG Chunyuan, WEI Wenfei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(10): 2617–2625.
- [11] JIAN Q P, WANG T S, SUN J, et al. Hydrated solvation suppression of zinc ions for highly reversible zinc anodes[J]. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143189.
- [12] MA G Q, MIAO L C, DONG Y, et al. Reshaping the electrolyte structure and interface chemistry for stable aqueous zinc batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 203–210.
- [13] MIAO L C, WANG R H, XIN W L, et al. Three-functional ether-based co-solvents for suppressing water-induced parasitic reactions in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 49: 445–453.
- [14] CHEN Y W, MA D T, OUYANG K F, et al. A multifunctional anti-proton electrolyte for high-rate and super-stable aqueous Zn-vanadium oxide battery[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 154.
- [15] CORA S, AHMAD S, SA N Y. *In situ* probing of mass exchange at the solid electrolyte interphase in aqueous and nonaqueous Zn electrolytes with EQCM-D[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(8): 10131–10140.
- [16] LI J, JIN Z, CHAO Y, et al. Synthesis of graphene-oxide-decorated porous ZnO nanosheet composites and their gas sensing properties[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(1): 65.
- [17] EGASHIRA M. EQCM study on electrochemical zinc deposition-dissolution in water-In-salt electrolyte[J]. *Electrochemistry*, 2022, 90(5): 057001.
- [18] CHEN R W, ZHANG W, HUANG Q B, et al. Trace amounts of triple-functional additives enable reversible aqueous zinc-ion batteries from a comprehensive perspective[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 81.
- [19] YANG J Z, YIN B S, SUN Y, et al. Zinc anode for mild aqueous zinc-ion batteries: Challenges, strategies, and perspectives[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 42.
- [20] WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 184: 483–499.
- [21] CIUCCI F, CHEN C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 167: 439–454.
- [22] HU Y Z, FU C Y, CHAI S M, et al. Construction of zinc metal-Tin sulfide polarized interface for stable Zn metal batteries[J]. *Adv Powder Mater*, 2023, 2(2): 100093.

Interfacial Behavior of Zinc Metal Anode Deposition Under Co-Solvent Condition

XU Hongji, GAO Rui, HU Linglong, MA Jingyi, FENG Ming

(Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, China)

Extended Abstract

Introduction Aqueous zinc-ion battery is considered as one of the most promising candidates for large-scale energy storage device due to its low cost, high safety and recyclability. Compared with other alkali-based batteries, zinc-based batteries can realize energy storage through 2-electron charge transfer delivering a high specific capacity (820 mA·h/g) and low price. However, the existing development of zinc-ion battery is far from commercialization. Main challenges exhibit in three aspects, *i.e.*, a serious dendrite effect caused by the uneven deposition of zinc ions in the battery; uncontrollable water-induced parasitic reactions such as hydrogen evolution reaction (HER) in acidic electrolyte; and metal corrosion and irreversible side reactions on surface of anode. These challenges result in a low coulombic efficiency, a shorten cycle life of battery and even serious security risks. In order to solve the shortcomings of zinc anode, some methods (*i.e.*, zinc anode structure modification, electrolyte optimization and artificial interface layer (SEI) construction) are developed. Among them, a tuning electrolyte is a directive method to avoid negative side reactions and inhibit the dendrite growth. Electrolyte modification can realize a long-cycle-life zinc anode and a high efficient battery. In this paper, tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) was added into ZnSO₄ based electrolyte as a co-solvent to investigate the plating/stripping behavior of Zn metal. The reaction mechanism of co-solvation effect from multi-scale was analyzed.

Methods All reagents with analytical purity were used without any treatment. For the preparation of bare electrolyte, 2.87 g of ZnSO₄·7H₂O was dissolved into 10 mL distilled water to prepare 1 mol/L ZnSO₄ electrolyte. For the preparation of co-solvent electrolyte, 2.87 g of dried lithium bistrifluoromethyl sulfonate (LITFSI) was dissolved into 10 mL dehydrated tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) in an argon glove box under stirring for overnight. The final concentration was controlled to 1 mol/L LITFSI/TEGDME. A mixed electrolyte was prepared *via* dissolving 5 mL aqueous ZnSO₄ electrolyte, 3 mL of LITFSI/TEGDME electrolyte, and 2 mL of distilled water. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, and then aged for 12 h to obtain the final electrolyte.

The monitoring during charge/discharge process was carried out on a model EQCM-D instrument (AWS, A-20, Spain). In this experiment, a 12 mm diameter titanium-gold quartz wafer was used as a cathode, and a high purity zinc foil was used as an anode. The amount of electrolyte was 2 mL. Before the measurement, the cell was active at a low current density. Afterwards, the frequency and dissipation were recorded during the electrochemical process.

The surface roughness was determined by *ex-situ* atomic force microscopy (AFM) (EIS) method. The impedance detection during electrochemical process was carried out by *in-situ* electrochemical impedance. The distribution of relaxation times (DRT) analysis was carried out based on the *in-situ* EIS results. The electrochemical performance was measured on 1470E electrochemical workstation. The surface conditions of the two electrodes were analyzed by X-ray diffraction.

Result and discussion An electrolyte (Co-Solv) for aqueous zinc battery was designed *via* mixing aqueous electrolyte with TEGDME/LITFSI. The electrochemical measurement reveals that the Coulomb efficiencies (CE) of Co-Solv is 97.2%, which is higher than that of bare electrolyte based battery (*i.e.*, 94.4%). The main reason is due to the co-solvent effect from water and TEGDME in Co-Solv electrolyte. This further confirmed by *in-situ* E-QCM results. Compared to the frequency and dissipation evolution during charge/discharge process, the surface electro-deposition process can be revealed. A rigid film with TEGDME/LITFSI can form on the top of anode, which further inhibits the occurrence of side reaction such as HER.

Based on the results by AFM, the roughness in the bare electrolyte increases after electrochemical process. The roughness surface is closely related to the side reactions. The formation of irreversible basic zinc sulfate affects the anode performance. In the Co-Solv based battery, the roughness decreases and a rigid film appears on the top of anode to avoid the side reactions. This protected film is dense and firm to inhibit the formation of dendrite.

According to the results from DRT analysis, the co-solvation effect can affect the double electric layer structure of the metal surface, and induce the uniform deposition of metal zinc *via* maintaining the stability of the local electric field on the electrode surface. Combined with the results by E-QCM and AFM, the addition of TEGDME/LITFSI can improve the electrochemical performance *via* inhibiting dendrite growth, reducing side reactions and blocking the HER.

Conclusions TEGDME/LITFSI was a mixture adding into ZnSO₄ based electrolyte to optimize the plating/stripping behavior of Zn metal. TEGDME could partly replace water to combine with Zn²⁺ and form the co-solvent structure of Zn²⁺-TEGDME/H₂O. It was indicated that the electrochemical reaction could related to the electric double layer structure near anode. Co-solvents could regulate the deposition of metallic zinc *via* affecting and stabilizing the local electric field. This work could provide a perspective potential for further development and mechanism analysis of co-solvent systems.

Keywords zinc metal anode; dendrite; co-solvent condition; atomic force microscope; electrochemical impedance