

一种用于长寿命水系锌锰电池的海藻酸钠/ 二氧化硅准凝胶复合电解质

李雪渊^{1,2}, 王宏刚^{1,3}, 田柱¹, 朱建辉², 刘影²,
贾兰¹, 尤东江², 李向明², 康利涛²

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 烟台大学 环境与材料工程学院, 烟台 264005; 3. 潍柴动力股份有限公司, 潍坊 261001)

摘要: 锌锰(Zn-MnO₂)电池具有高安全性、高环保性、高性价比的优点, 适用于大规模储能电池。然而, 金属锌负极在充放电中会因为“尖端效应”而产生锌枝晶, 造成电池容量衰减甚至短路失效。本研究通过添加亲水性纳米二氧化硅(SiO₂)和海藻酸钠(SA)将电解质转化为准凝胶电解质, 有效抑制了锌负极表面的枝晶生长, 以及由之造成的 Zn-MnO₂ 电池性能衰减。恒流充放电测试结果表明, 采用准凝胶电解质的 Zn-MnO₂ 电池在 1800 次循环后容量保留率可达 78%, 而使用普通电解质的 Zn-MnO₂ 电池在 1000 次循环后容量已基本衰减为 0。进一步探究准凝胶电解质对锌沉积行为的影响, 发现准凝胶电解质的三维网络结构可以提高锌离子分布的均匀性, 降低电池容量衰减速度与失效风险。

关键词: 锌锰电池; 锌枝晶; 准凝胶电解质; 海藻酸钠; 二氧化硅

中图分类号: TM911 文献标识码: A

A Quasi-gel SiO₂/Sodium Alginate (SA) Composite Electrolyte for Long-life Zinc-manganese Aqueous Batteries

LI Xueyuan^{1,2}, WANG Honggang^{1,3}, TIAN Zhu¹, ZHU Jianhui², LIU Ying²,
JIA Lan¹, YOU Dongjiang², LI Xiangming², KANG Litao²

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 3. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261001, China)

Abstract: Zinc-manganese (Zn/MnO₂) batteries with outstanding advantages of high operation safety, high environmental benignity and high cost performance, is suitable for the application of large-scale energy storage battery. However, the uncontrolled growth of zinc dendrites on the metal zinc anode during charge-discharge cycling causes serious problems such as quick capacity decrease and short circuit failure. In this study, the aqueous electrolyte was converted into a composite quasi-gel electrolyte by adding hydrophilic nano-silica (SiO₂) and sodium alginate (SA), which effectively inhibits the dendrite growth of the surface of the zinc negative electrode and the capacity degradation of the Zn-MnO₂ battery. Galvanostatic charge-discharge tests showed that the Zn/MnO₂ battery with com-

收稿日期: 2019-09-16; 收到修改稿日期: 2019-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(51502194, 21606191); 山东省重大基础研究计划(ZR2018ZC1459); 烟台市自然科学基金(2019XDHZ87)

National Natural Science Foundation of China(51502194, 21606191); Major Basic Research Plan of Shandong Province(ZR2018ZC1459); Yantai Natural Science Foundation(2019XDHZ87)

作者简介: 李雪渊(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 343610098@qq.com

LI Xueyuan(1993-), male, Master candidate. E-mail: 343610098@qq.com

通讯作者: 康利涛, 副教授. E-mail: kangltxy@163.com

KANG Litao, associate professor. E-mail: kangltxy@163.com

posite gel electrolyte achieves a capacity retention of 78% after 1800 cycles, while the capacity of Zn/MnO₂ battery using ordinary electrolyte almost fails after 1000 cycles. The three-dimensional network structure of the gel electrolyte can improve the distribution uniformity of zinc ion in electrolyte, reduce the capacity decay rate and failure risk of the batteries.

Key words: zinc-manganese battery; zinc dendrite; quasi-gel electrolyte; sodium alginate; silica

可充电锌锰(Zn-MnO₂)电池具有高安全性、高环保性、高性价比的三重优点,不仅适合作大规模储能电池^[1-2],在混合动力汽车和电动自行车等领域也具有潜在的应用价值^[3-5]。然而,受“尖端效应”影响,金属锌负极表面因粗糙度出现的微观凸起在充电过程中会产生较强的局部电场,通过吸引锌离子沉积快速生长成大尺寸锌枝晶^[6-7]。锌枝晶生长增加了负极表面的粗糙度,进一步强化了“尖端效应”,从而形成恶性循环。负极表面生成疏松锌枝晶不仅会引起电池内阻增大、容量衰减,而且会刺穿隔膜,引起电池短路等一系列问题^[8]。枝晶生长是金属负极电池普遍存在的问题,不仅制约着锌电池^[9-10],也同样困扰着锂、钠、钾等金属电池的发展^[11-13]。

为了提升锌电池的性能,研究人员近年来设计开发了多种抑制锌枝晶的方法,主要机理有:1) 保证电解液向负极迁移的均匀性,降低负极表面 Zn²⁺的浓差极化^[14-15];2) 增加负极表面锌成核位点,通过提高锌晶核的密度与分布均匀性保证锌均匀沉积^[16-17];3) 增大负极集流体的比表面积,降低集流体表面上的电流密度并减少锌沉积量^[9-10];4) 限制金属锌在负极上的沉积位置,避免锌枝晶刺穿隔膜^[8]。这些方法都具有很好的锌枝晶抑制效果,但制备或处理过程复杂。例如,在制备泡沫锌负极时^[9],需要首先将锌粉注塑成型,然后高温烧结/氧化,最后通过电化学还原方可获得最终样品,实验过程非常繁杂。

不同于负极或负极集流体改性过程,通过添加剂改性电解质来调控锌沉积过程是一种更简单易行的金属枝晶抑制方法^[18-19]。由于金属锌的平衡电位较高,反应活性较低,因此锌电池电解质添加剂的选择比碱金属电池更加灵活。最近, Xu 等^[20]、Huang 等^[21]研究发现,在水系电解质体系中添加乙醚和二氧化硅/乙氧基脂肪甲酯可以有效抑制锌枝晶生长,延长电池使用寿命。此外,有些添加剂还可以将电解质转变成准凝胶状态,有效解决电池破损后的电解质泄漏问题^[22]。

为了制备准凝胶复合电解质并有效提升锌锰电池的循环稳定性,本研究针对 Zn-MnO₂ 电池中锌负

极枝晶生长问题,通过在电解质中添加气相二氧化硅(SiO₂)和海藻酸钠(SA)的方法,以实现电解质的准凝胶化,并通过 SEM、红外光谱、热重分析与电化学方法系统研究该复合电解质的凝胶化机制,以及添加剂对锌枝晶生长的抑制作用。

1 实验方法

1.1 电解质制备

对照(Control)电解质为 3 mol·L⁻¹ ZnSO₄、0.1 mol·L⁻¹ MnSO₄、0.1 mol·L⁻¹ Cs₂SO₄ 的混合水溶液,取 3 份 1 mL 的 Control 电解质,分别加入 0.1 g SA(海藻酸钠),0.1 g 亲水型气相 SiO₂(~40 nm, 美国卡博特公司,电池级),0.1 g SA 和 0.1 g SiO₂ 制备含 SA、SiO₂ 以及 SA/SiO₂ 添加剂的电解质(简称 SA、SiO₂、SA/SiO₂ 电解质)。

1.2 MnO₂/CNT 复合正极材料制备

采用共沉淀法制备 MnO₂/CNT 复合正极材料^[14]:将 1.5 g 多壁碳纳米管(CNT, 深圳纳米港有限公司)和 50 mL 浓硝酸(68wt%)混合后超声 1 h,然后在 120 °C 水热处理 12 h。冷却后过滤,得到 CNT,并用去离子水洗涤至中性,在 80 °C 干燥 12 h 后获得酸处理 CNT。将 0.25 g 酸处理 CNT 分散在 24 mL 0.345 mol/L 乙酸锰水溶液中,超声处理 30 min 后加入到 96 mL 0.0575 mol·L⁻¹ 的高锰酸钾水溶液中。将混合溶液搅拌 30 min 后,在 80 °C 加热 6 h。自然冷却后,清洗产物并在 80 °C 干燥 12 h,即可获得 MnO₂/CNT 复合正极材料。

1.3 材料的表征

采用 X 射线粉末衍射(XRD, Cu K α 光源, $\lambda=0.15418$ nm, D/max-2500/PC X 射线衍射仪)测试样品物相;使用 Mira3 场发射扫描电子显微镜获得样品的 SEM 照片;采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪测试样品的傅立叶变换红外(FT-IR)光谱;采用 NETZSCH STA 409 PC 热重分析仪测定不同电解质的热失重行为,升温速度为 2 °C/min。

1.4 Zn-Zn 对称电池和 Zn-MnO₂ 电池的组装

将 CNT/MnO₂ 正极活性材料、乙炔黑(导电剂)和聚偏二氟乙烯(粘结剂)按照重量比 7:2:1 混合后,

加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂充分搅拌均匀浆料。将所得浆料涂覆在不锈钢集流体上, 60 °C 下真空干燥 12 h 后冲压成 $\phi 16$ mm 正极片。将 $\phi 16$ mm 正极片、 $\phi 16$ mm 锌负极极片、 $\phi 19$ mm 滤纸隔膜和四种不同电解质分别组装成 2025 型纽扣状 Zn-MnO₂ 电池。在电池组装过程中, 将正极片替换成锌负极片即可组装 Zn-Zn 对称电池。

1.5 电化学测试

使用 LAND-CT2001A 型电池测试仪对电池进行恒电流充放电测试; 使用辰华 CHI660D 型电化学工作站测量电池的循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗(EIS)图谱, 频率范围为 100 kHz 至 0.01 Hz, 电位幅度为 5 mV。

2 结果和讨论

由不同电解质的光学照片(图 1(a~c))可知, 仅

含 SA 或 SiO₂ 添加剂的电解质仍然具有良好的流动性。但是, 同时含有 SA 和 SiO₂ 的电解质已经基本失去了流动性, 转变为凝胶状态。图 1(d~f)为 SiO₂、SA 和 SA/SiO₂ 三种添加剂在水中分散并冷冻干燥后的 SEM 照片。其中, SiO₂ 为颗粒状纳米粒子, SA 在水中溶解干燥后为微米片组成的多孔蜂窝状结构; 而 SA/SiO₂ 分散液干燥后, SiO₂ 粒子较为均匀地负载在 SA 微米片上。由上述结果可推知, SiO₂ 和 SA 之间存在一定的相互作用, 可以形成三维交联网络, 使电解质转变为凝胶态。

图 2(a)为不同电解质的傅立叶变换红外光谱图。其中, 在 SiO₂ 电解质的光谱中检测到无定形 SiO₂ 的 -Si-O-Si- (1109 cm⁻¹)、-Si-OH (969 cm⁻¹)、-Si-O (798 和 472 cm⁻¹)、和 -OH (1631 cm⁻¹) 特征吸收峰^[7,23]。在 SA 电解质的光谱中观测到 SA 分子的 -COO⁻ (1625 和 1418 cm⁻¹) 和 -C-O (1029 cm⁻¹) 吸收峰^[24-26]。在 SA/SiO₂ 准凝胶电解质光谱中, SA 的

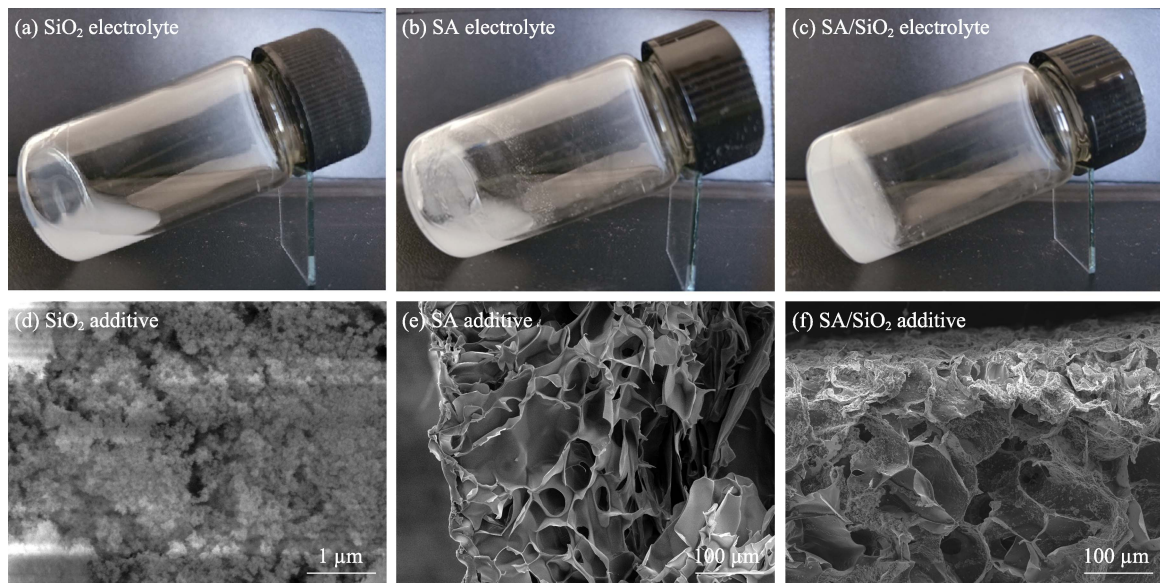


图 1 不同电解质的光学照片(a~c)和不同添加剂在水中分散并冷冻干燥后的 SEM 照片(d~f)

Fig. 1 Optical photographs of different electrolytes (a-c) and SEM images of freeze-dried additives from their aqueous dispersions (d-f)

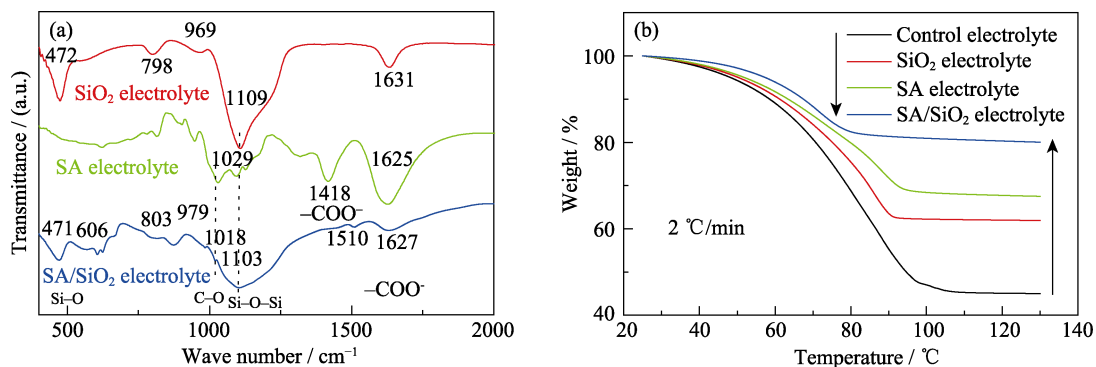


图 2 不同电解质的傅里叶变换红外光谱图(a)和热重曲线(b)

Fig. 2 FT-IR spectra (a) and TGA curves (b) of different electrolytes

-C-O 吸收峰由 1029 cm^{-1} 偏移到 1018 cm^{-1} , SiO_2 的 -Si-O-Si- 吸收峰由 1109 cm^{-1} 偏移到 1103 cm^{-1} , 在 1510 cm^{-1} 出现新吸收峰, 表明 SiO_2 和 SA 确实存在相互作用^[23,27-28]。从图 2(b) 的热重曲线可知, Control 电解质在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时重量保留率为 45.1%, 已经基本失去所含水分; SA 或 SiO_2 电解质的重量保留率分别为 61.9% 和 67.5%, 尚有 11.6% 和 17.2% 的水分未脱除, 说明这两种亲水性添加剂减缓了加热时的失水过程。SA/ SiO_2 准凝胶电解质加热至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时有 27.4% 的水分未脱除, 证明 SA/ SiO_2 准凝胶电解质具有保水性, 有利于提升电解质的离子电导率^[28-29]。

图 3(a) 为使用不同电解质组装的 Zn-Zn 对称电池的恒电流充放电曲线。其中, 采用 Control 电解质

的对称电池很快出现极化电压增大现象; 使用 SiO_2 或 SA 电解质可以将对称电池的循环时间延长至 50 或 110 h; 采用 SA/ SiO_2 准凝胶电解质可将循环时间进一步延长到 175 h。在更高的电流密度和锌沉积量条件下(图 3(b)), SA/ SiO_2 准凝胶电解质提升锌电极循环稳定性的效果依然显著, 说明该电解质可以在很宽的充放电条件下使用。图 3(c~f) 是 50 次循环后锌电极的 SEM 照片。在 Control 电解质中循环后, 锌电极表面出现大量 2~8 μm 鳞片状锌枝晶(图 3(c))^[30-31]。在 SiO_2 或 SA 电解质中循环后, 锌电极表面仍然生成了大量锌枝晶, 表明单一添加剂难以抑制锌枝晶(图 3(d~e))。在 SA/ SiO_2 准凝胶电解质中循环后, 锌电极表面均匀光滑, 锌枝晶抑制效果明显。

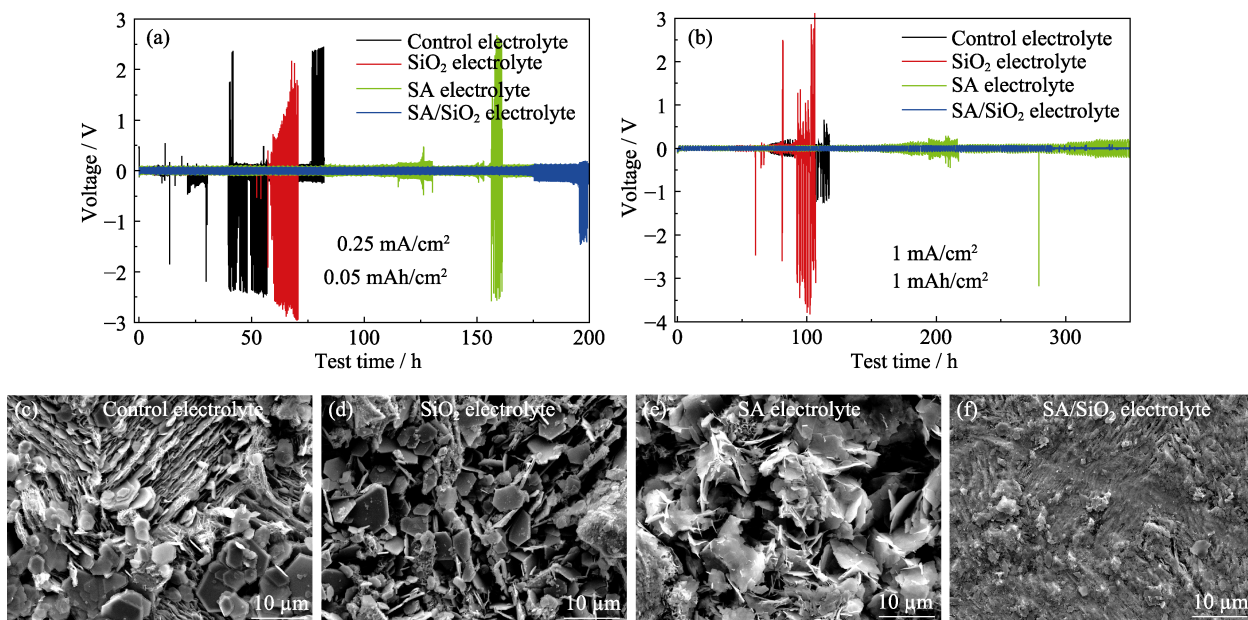


图 3 采用不同电解质的 Zn-Zn 对称电池的恒电流充放电曲线(a~b)以及在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环 50 圈后锌电极的 SEM 照片(c~f)

Fig. 3 Galvanostatic charge/discharge curves of Zn-Zn symmetric cells in different electrolytes (a-b), and SEM images of Zn electrodes after 50 cycles at $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c-f)

图 4 为使用不同电解质组装的 Zn- MnO_2 电池的第 2 圈循环伏安(CV)曲线和恒电流充放电曲线。在所有电池的 CV 曲线中均检测到两个还原峰(1.31 和 1.17 V)和两个氧化峰(1.66 和 1.60 V), 而在充放电曲线(图 4(b))中同样出现了两个放电和充电平台, 与 CV 曲线的氧化还原峰相对应。研究认为, 上述两个过程分别由 H^+ 和 Zn^{2+} 在 MnO_2 正极中嵌入/脱嵌引起^[32-33]。在加入添加剂后, 电池的第二个放电平台电压稍低, 这可能是由于添加剂引起电解质粘度增大, 进而影响了 Zn^{2+} 的迁移速率所造成的^[34]。值得注意的是, 采用 SiO_2 和 SA/ SiO_2 电解质的 Zn- MnO_2 电池的 CV 峰面积最大且充放电时间最长,

电荷存储容量最高。并且, 通过对 SA 和 SiO_2 添加剂单独进行 CV 测试证实, 这两种添加剂几乎没有电荷存储容量, 不参与电池的电化学反应(图 S1 和图 S2)。

图 5 为四种电池的循环稳定性曲线以及循环 100 次后负极的 SEM 照片。由图 5(a)可知, 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电时, 采用 Control 和 SiO_2 电解质的 Zn- MnO_2 电池循环寿命 < 100 圈; 使用 SA 电解质的 Zn- MnO_2 电池的循环寿命稍长, 但依然不到 300 圈。使用 SA/ SiO_2 准凝胶电解质的 Zn- MnO_2 电池在 1000 次循环后容量仍达 $\sim 100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环稳定性远优于其他样品。在更大的电流密度下($1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 图 5(b)),

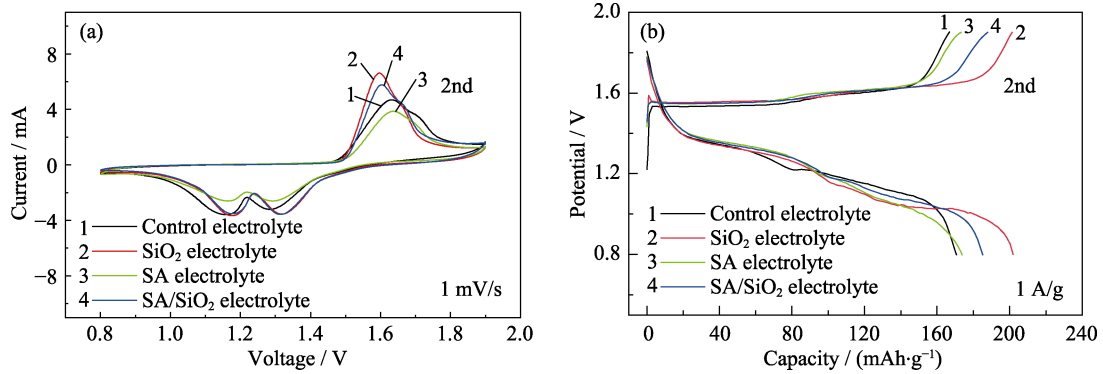


图 4 采用不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池的循环伏安曲线(a)和恒电流充放电曲线(b)

Fig. 4 CV (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) of Zn-MnO₂ batteries with different electrolytes

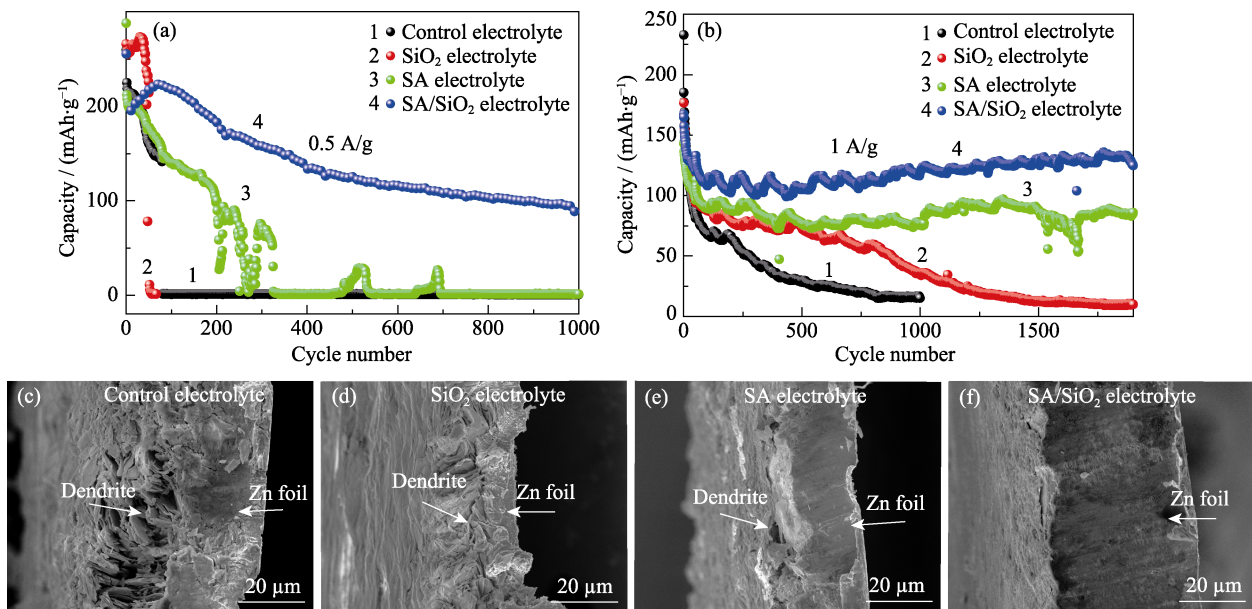


图 5 使用不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池在 0.5(a)和 1 A·g⁻¹(b)电流密度下循环稳定性曲线;

在 1 A·g⁻¹ 循环 100 次后锌负极的横截面 SEM 照片(c~f)

Fig. 5 Cycling performance of Zn-MnO₂ batteries using different electrolytes at 0.5 (a) and 1 A·g⁻¹ (b); Cross sectional SEM images of zinc electrodes after 100 cycles at 1 A·g⁻¹ (c-f)

SA/SiO₂ 准凝胶电解质对提升 Zn-MnO₂ 电池的循环稳定性依然有显著效果, 其经过 1800 次循环, 容量保持率高达 78%。由图 5(c~f)和图 S3 的 SEM 照片可知, 在 Control、SiO₂、SA 三种电解质中循环后的锌负极表面出现了大量的锌枝晶; 而在 SA/SiO₂ 准凝胶电解质中循环后的锌负极表面光滑, 说明该电解质确实具有抑制锌枝晶生长、提升 Zn-MnO₂ 电池循环稳定性的作用。采用 Control 电解质和滤纸、玻璃纤维隔膜组成 Zn-MnO₂ 电池进行循环稳定性测试。实验结果(图 S4)显示, 具有一定锌枝晶抑制效果的玻璃纤维隔膜制作的电池循环稳定性更优, 说明锌枝晶确实是造成电池性能衰减的关键因素^[14-15]。

为了探究凝胶电解质在不同电流密度下的适用性, 采用四种不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池依次在

0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0 和 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下充放电 10 圈, 观察其电化学性能(图 6, 图 S5)。经过 10 圈左右循环活化以后, 采用 SA/SiO₂ 准凝胶电解质的电池在所有的电流密度下都表现出比其他样品更高的比容量。循环初期容量增高是 Zn-MnO₂ 电池常见的实验现象, 可能与电池的正负极活化、电解质浸润性改善、以及电解质中 Mn²⁺ 向正极沉积有关^[35-36]。

在图 7(a)的 Zn-MnO₂ 电池电化学阻抗图谱中, 高频区的半圆弧反映了电池的电荷转移电阻。由图可知, 使用 SA/SiO₂ 准凝胶电解质的电池电荷转移电阻最小(半圆弧最小), 说明该电池的电化学反应动力学过程顺畅^[37]。这一结果应该与均匀的锌沉积行为有关^[14,17](见图 3(f)、图 5(f)和图 S6)。根据 Sun

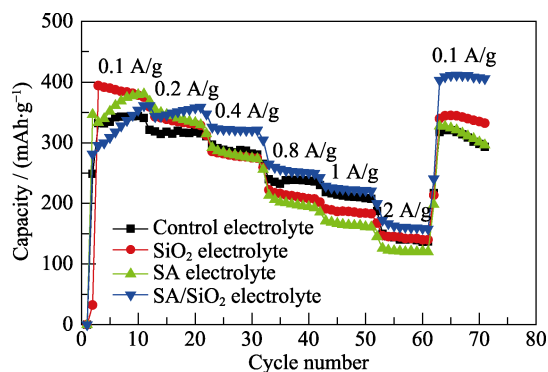


图 6 采用不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池的倍率性能
Fig. 6 Rate performance of Zn-MnO₂ batteries with different electrolytes

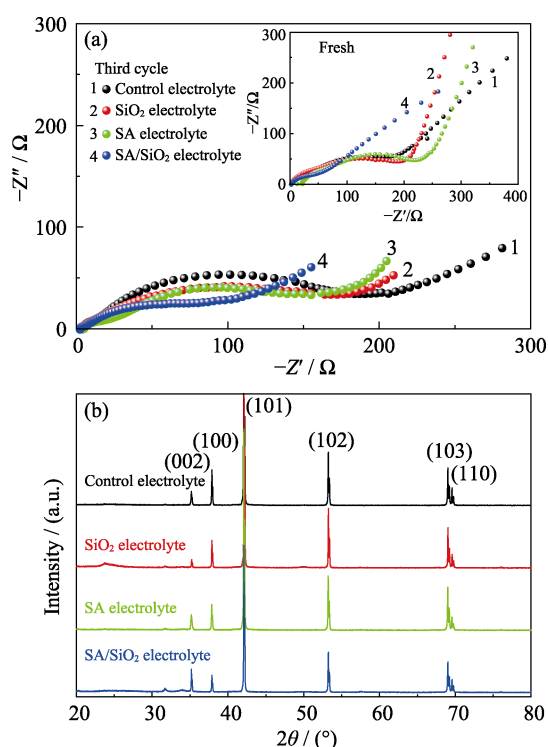


图 7 采用不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池的电化学阻抗图谱 (a) 以及 100 次循环后锌负极的 XRD 图谱 (b)
Fig. 7 EIS plots of Zn-MnO₂ battery with different electrolytes (a) and XRD patterns of Zn anode after 100 cycles (b)

等^[38]的研究结果, 金属锌的(002)、(103)、(105)晶面枝晶生长倾向最弱; (113)、(112)、(102)、(101)晶面次之; (100)、(110)晶面最强。由循环后锌负极的 XRD 图谱(图 7(b))可知, 在 SA/SiO₂ 准凝胶电解质中循环的锌负极(002)衍射峰强度较强, 而(100)、(101)、(110)、(102)晶面衍射峰强度较弱, 说明使用 SA/SiO₂ 电解质的锌负极枝晶生长趋势较弱。为进行定量比较, 将(002)与(100)衍射峰的强度比值定义为枝晶抑制指数 I 。计算结果表明, 四种电解质的枝晶抑制指数为 $I_{\text{Control}}=0.406$ 、 $I_{\text{SiO}_2}=0.312$ 、 $I_{\text{SA}}=0.610$ 、 $I_{\text{SA/SiO}_2}=1.350$, 准凝胶电解质的锌枝晶抑制指数最大。

综上分析, 本课题组提出了如图 8 所示的准凝胶电解质抑制锌枝晶生长的机理。在准凝胶电解质中, SA 和 SiO₂ 构成的三维网状骨架具有类似于多孔涂层^[14-15]或多孔纤维层^[7,39]的作用, 可以引导 Zn²⁺ 更加均匀地迁移, 避免 Zn²⁺ 向尖端处快速集中从而降低锌沉积过程中 Zn²⁺ 的浓差极化, 避免锌枝晶快速生长。与此同时, SA/SiO₂ 准凝胶电解质较强的电子绝缘性可以将锌沉积反应限域在锌负极表面, 实现自下而上的锌沉积过程^[11,14]。此外, 准凝胶电解质中的 SiO₂ 具有较高的模量, 也有利于限制锌枝晶生长^[40]。

3 结论

本研究开发了一种适用于 Zn-MnO₂ 电池的海藻酸钠(SA)和气相二氧化硅(SiO₂)改性准凝胶态电解质。该电解质可以有效抑制锌枝晶生长, 从而大幅度提升 Zn-MnO₂ 电池的循环稳定性。电化学测试结果表明, 使用准凝胶电解质的 Zn-MnO₂ 电池在 1 A·g⁻¹ 高电流密度下经过 1800 次循环, 容量保持率高达 78%。该电解质制备方法简单可靠、廉价环保, 为长寿命 Zn-MnO₂ 电池电解质开发提供了有效借鉴。

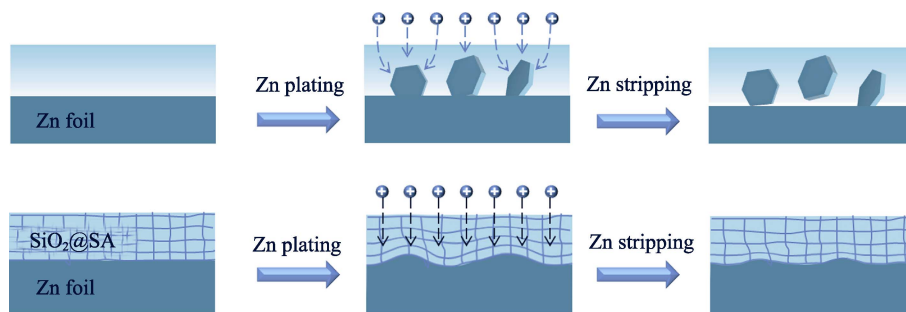


图 8 SA/SiO₂ 准凝胶电解质抑制锌枝晶生长机理示意图

Fig. 8 Schematic illustration showing the Zn dendrite depressing mechanism of the SA/SiO₂ quasi-gel electrolyte

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20190473> 查看。

参考文献:

- [1] PANG Q, SUN C, YUY, *et al.* H₂V₃O₈ nanowire/graphene electrodes for aqueous rechargeable zinc ion batteries with high rate capability and large capacity. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(19)**: 1800144.
- [2] HILDER M, WINTHER-JENSEN B, CLARK N B. The effect of binder and electrolyte on the performance of thin zinc-air battery. *Electrochimica Acta*, 2012, **69(3)**: 8–14.
- [3] DAI X, WAN F, ZHANG L, *et al.* Freestanding graphene/VO₂ composite films for highly stable aqueous Zn-ion batteries with superior rate performance. *Energy Storage Materials*, 2019, **17(1)**: 43–50.
- [4] ZHANG X, WU S, DENG S, *et al.* 3D CNTs networks enable MnO₂ cathodes with high capacity and superior rate capability for flexible rechargeable Zn–MnO₂ batteries. *Small Methods*, 2019, **3(12)**: 1900525.
- [5] ZHANG H, LIU Q, FANG Y, *et al.* Boosting Zn-ion energy storage capability of hierarchically porous carbon by promoting chemical adsorption. *Advanced Materials*, 2019, **31(44)**: 1904948.
- [6] GALLAWAY J W, DESAI D, GAIKWAD A, *et al.* A lateral microfluidic cell for imaging electrodeposited zinc near the shorting condition. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157(12)**: A1279–A1286.
- [7] CHENG X B, HOU T Z, ZHANG R, *et al.* Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries. *Advanced Materials*, 2016, **28(15)**: 2888–2895.
- [8] HIGASHI S, LEE S W, LEE J S, *et al.* Avoiding short circuits from zinc metal dendrites in anode by backside-plating configuration. *Nature Communications*, 2016, **7**: 11801.
- [9] PARKER J F, CHERVIN C N, PALA I R, *et al.* Rechargeable nickel–3D zinc batteries: an energy-dense, safer alternative to lithium-ion. *Science*, 2017, **356(6336)**: 415.
- [10] ZENG Y, ZHANG X, QIN R, *et al.* Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible Zn-ion batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31(36)**: 1903675.
- [11] WOOD K N, KAZYAK E, CHADWICK A F, *et al.* Dendrites and pits: untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy. *ACS Central Science*, 2016, **2(11)**: 790–801.
- [12] SLATER M D, KIM D, LEE E, *et al.* Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(8)**: 947–58.
- [13] XUE L, GAO H, ZHOU W, *et al.* Liquid K–Na alloy anode enables dendrite-free potassium batteries. *Advanced Materials*, 2016, **28(43)**: 9608–9612.
- [14] KANG L, CUI M, JIANG F, *et al.* Nanoporous CaCO₃ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(25)**: 1801090.
- [15] CHEN N, DAI Y, XING Y, *et al.* Biomimetic ant-nest ionogel electrolyte boosts the performance of dendrite-free lithium batteries. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10(7)**: 1660–1667.
- [16] ZHANG R, CHEN X R, CHEN X, *et al.* Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(27)**: 7764–7768.
- [17] CUI M, XIAO Y, KANG L, *et al.* Quasi-isolated Au particles as heterogeneous seeds to guide uniform Zn deposition for aqueous zinc-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(9)**: 6490–6496.
- [18] DING F, XU W, GRAFF G L, *et al.* Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135(11)**: 4450–4456.
- [19] WANG F, BORODIN O, GAO T, *et al.* Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries. *Nature Materials*, 2018, **17(6)**: 543–549.
- [20] XU W, ZHAO K, HUO W, *et al.* Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **62**: 275–281.
- [21] HUANG J, CHI X, HAN Q, *et al.* Thickening and homogenizing aqueous electrolyte towards highly efficient and stable Zn metal batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, **166(6)**: A1211–A1216.
- [22] MARTHA S K, HARIPRAKASH B, GAFFOOR S A, *et al.* Performance characteristics of a gelled-electrolyte valve-regulated lead-acid battery. *Bulletin of Materials Science*, 2003, **26(5)**: 465–469.
- [23] HOU X, XUE Z, XIA Y, *et al.* Effect of SiO₂ nanoparticle on the physical and chemical properties of eco-friendly agar/sodium alginate nanocomposite film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **125**: 1289–1298.
- [24] YADAV M, RHEE K Y, PARK S J. Synthesis and characterization of graphene oxide/carboxymethylcellulose/alginate composite blend films. *Carbohydrate Polymers*, 2014, **110**: 18–25.
- [25] GÓMEZ-ORDÓZ E, RUP REZ P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloids*, 2011, **25(6)**: 1514–1520.
- [26] DAEMI H, BARIKANI M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, 2012, **19(6)**: 2023–2028.
- [27] SUN J Y, ZHAO X, ILLEPERUMA W R, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, **489(7414)**: 133–136.
- [28] YANG M, XIA Y, WANG Y, *et al.* Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **133(22)**: 15–27.
- [29] YAN J, WANG J, LIU H, *et al.* Rechargeable hybrid aqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **216**: 222–226.
- [30] WEI X, DESAI D, YADAV G G, *et al.* Impact of anode substrates on electrodeposited zinc over cycling in zinc-anode rechargeable alkaline batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, **212**: 603–613.
- [31] WANG Z, HUANG J, GUO Z, *et al.* A metal-organic framework host for highly reversible dendrite-free zinc metal anodes. *Joule*, 2019, **3(5)**: 1289–1300.
- [32] SUN W, WANG F, HOU S, *et al.* Zn/MnO₂ Battery Chemistry with H⁺ and Zn²⁺ coinsertion. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139(29)**: 9775–9778.
- [33] HUANG J, WANG Z, HOU M, *et al.* Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery. *Nature Communications*, 2018, **9(1)**: 2906.
- [34] HOANG TUAN K A, DOAN T N L, LU C Y, *et al.* Performance of thixotropic gel electrolytes in the rechargeable aqueous Zn/LiMn₂O₄ battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **5(2)**: 1804–1811.
- [35] ZHANG N, CHENG F, LIU J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature Communications*, 2017, **8(1)**: 405.
- [36] ZENG K, LI X H, WANG Z, *et al.* Cave-embedded porous Mn₂O₃ hollow microsphere as anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2017, (**Supplement C**): 795–802.
- [37] CHEN W C, WEN T C. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2003, **117(1/2)**: 273–282.
- [38] SUN K E K, HOANG T K A, DOAN T N L, *et al.* Highly sustainable zinc anodes for a rechargeable hybrid aqueous battery. *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24(7)**: 1667–1673.
- [39] LI N, WEI W, XIE K, *et al.* Suppressing dendritic lithium formation using porous media in lithium metal-based batteries. *Nano Letters*, 2018, **18(3)**: 2067–2073.
- [40] LIU W, LI W, ZHUO D, *et al.* Core-shell nanoparticle coating as an interfacial layer for dendrite-free lithium metal anodes. *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3(2)**: 135–140.

补充材料:

一种用于长寿命锌锰电池的海藻酸钠/二氧化硅准凝胶复合电解质

李雪渊^{1,2}, 王宏刚^{1,3}, 田柱¹, 朱建辉², 刘影²,
贾兰¹, 尤东江², 李向明², 康利涛²

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 烟台大学 环境与材料工程学院, 烟台 264005; 3. 潍柴动力股份有限公司, 潍坊 261001)

为检验电解质中二氧化硅(SiO_2)和海藻酸钠(SA)是否会参与电池的电化学反应, 我们将 SiO_2 与 PVDF(粘结剂)以 7:1 的比例混合后, 涂覆在不锈钢上制成 SiO_2 电极; 而将 SA 粉末直接压制在两片泡沫镍中间制备成 SA 电极。由于 SA 在电解质中溶解较慢, 且测试速度较快, 在测试过程中 SA 可以较好地粘附在泡沫镍集流体上(图 S1)。

将制备的 SiO_2 、SA 电极在两电极体系下进行循环伏安测试, 以确定这两种添加剂在充放电过程中是否发生反应。循环伏安法测试条件: SiO_2 或 SA 电极为工作电极, Zn 为对电极和参比电极, 采用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cs}_2\text{SO}_4$ 为电解质, 以 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率, 在 $0.8\sim 1.9 \text{ V}$ 的电压窗口进行循环伏安测试(与 Zn- MnO_2 电池中 MnO_2 正极充放电电压窗口相同)。测试结果(图 S2)显示, 无论是 SiO_2 还是 SA 的循环伏安曲线中都没有明显的氧化还原峰, 计算可知其电荷存储容量分别为 1.91 和 $2.71 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 基本可以忽略不计, 说明 SiO_2 和 SA 添加剂并未参与电池的电化学反应。与此同时, 图 S5 中不同电解质的充放电曲线也佐证了同样的问题。

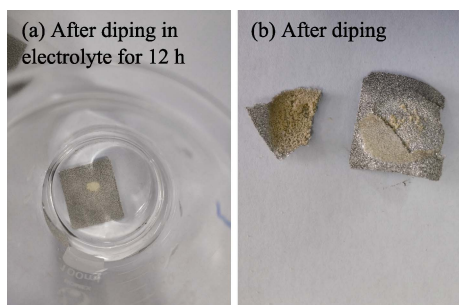


图 S1 压制在两片泡沫镍中间的海藻酸钠粉末在循环伏安测试前后的光学照片

Fig. S1 Optical image of sodium alginate powder pressed between two pieces of nickel foams before and after cyclic voltammetry test

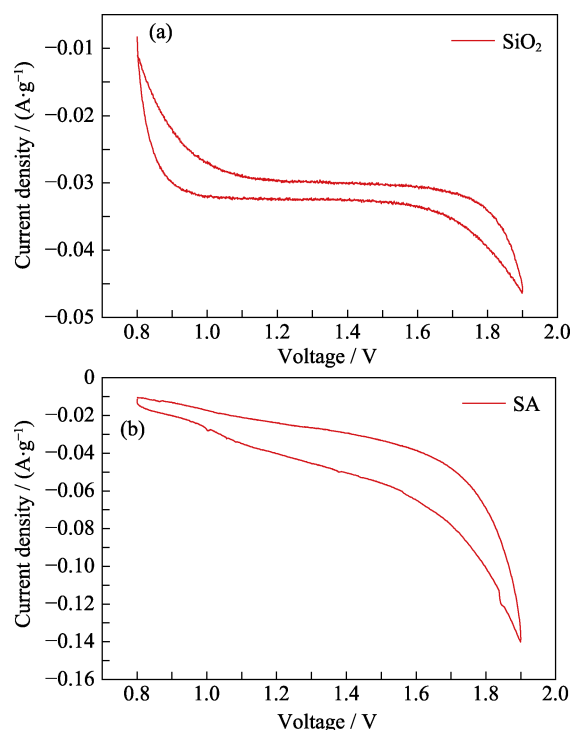


图 S2 SiO_2 和 SA 电极的循环伏安曲线

Fig. S2 Cyclic voltammetry curves of SiO_2 and SA electrodes

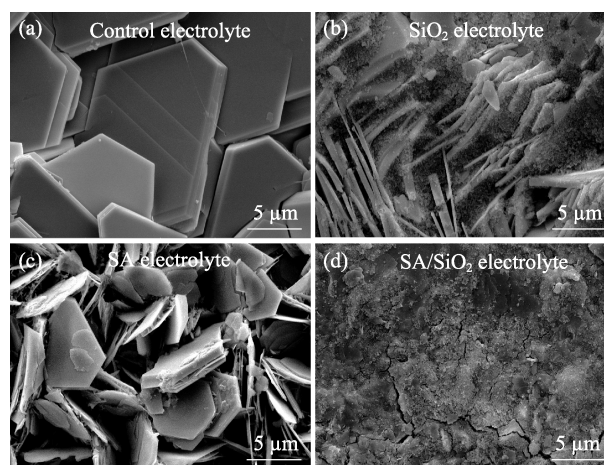


图 S3 使用不同电解质的 Zn- MnO_2 电池 100 次充放电循环后的锌负极 SEM 照片

Fig. S3 SEM images of zinc electrodes for Zn- MnO_2 batteries after 100 charge/discharge cycles in different electrolytes

如图 S4 所示, 为验证锌枝晶生长对电池性能衰减的影响, 作者分别采用滤纸、玻璃纤维隔膜同常

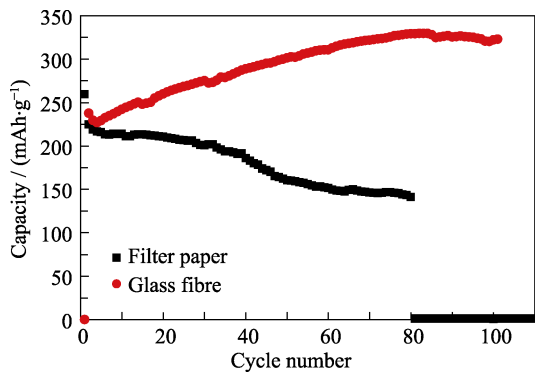


图 S4 采用滤纸隔膜和玻璃纤维隔膜的 Zn-MnO₂ 电池容量变化曲线

Fig. S4 Capacity evolution of Zn-MnO₂ batteries with a filter paper or glass fiber separator

规电解质组装了 Zn-MnO₂ 电池, 并测试了电池的循环稳定性, 采用具有延缓锌枝晶生长效果的玻璃纤维隔膜的 Zn-MnO₂ 表现出更好的循环稳定性, 而采用滤纸隔膜的电池容量迅速降低, 在 80 圈循环后电池突然短路失效。这个实验也可以说明锌负极的枝晶生长是引起电池性能衰减甚至失效的主要原因。

图 S5 展示了不同电解质在不同电流密度下的充放电曲线。可以看到, SA/SiO₂ 凝胶电解质在提升 Zn-MnO₂ 电池倍率特性的同时, 并没有改变电池的充放电电压, 说明电解质添加剂有效提升了电池的电化学性能, 但没有参与到电化学反应中。图 S6 为锌负极在不同电解质中沉积时的成核过电势测试结果。图 S6(a)所示, 金属锌在沉积时, 在开始阶段都会出现一个明显的过电位, 用于驱动金属锌晶粒的成核, 此处, 成核过电势是发生电压急剧下降时的

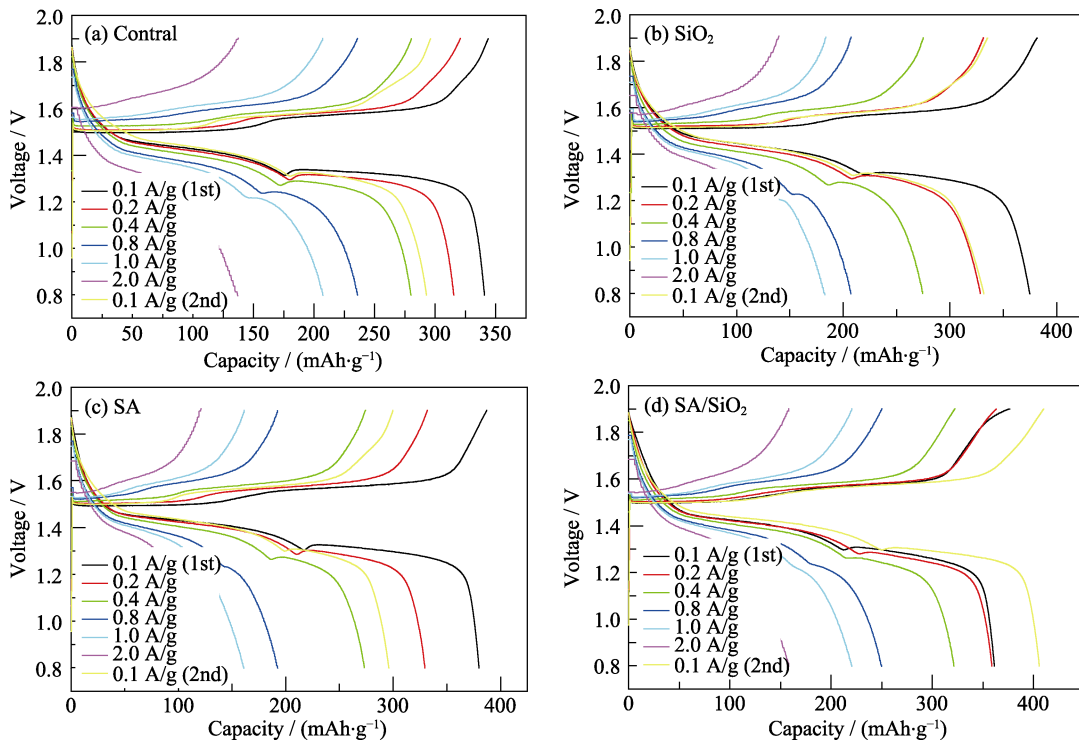


图 S5 采用不同电解质的 Zn-MnO₂ 电池的恒流充放电曲线

Fig. S5 Charge and discharge curves of Zn-MnO₂ batteries with different electrolytes

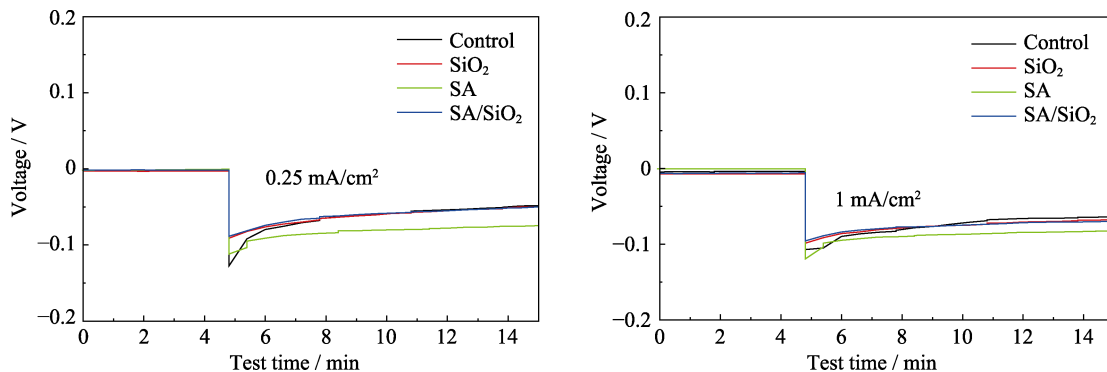


图 S6 在不同电解质中锌沉积过电位测试

Fig. S6 Overpotential measurement of electrodeposited zinc in different electrolytes

最低电压与恒电流负极极化中的平衡电势之间的电压差^[1], 当电流密度为 $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 金属锌在 Control 电解质、SA 电解质、 SiO_2 电解质、SA/ SiO_2 准凝胶电解质的成核过电势分别为 79, 41, 38 和 37 mV。图 S6(b)展示了在更高电流密度条件下($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 采用准凝胶电解质的对称电池的过电位依然最低, 表明该电解质可以优化锌沉积的动力学过程。多项研究表明^[2-3], 降低金属的沉积过电位, 也可以有效增加金属的成核位点, 从而提高金属沉积的均匀性, 减缓枝晶生长趋势及降低其带来的副作用。

参考文献:

- [1] ZENG Y, ZHANG X, QIN R, *et al.* Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible Zn-ion batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31**: 1903675.
- [2] OTANI T, FUKUNAKA Y, HOMMA T, *et al.* Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc. *Electrochimica Acta*, 2017, **(242)**: 364–372.
- [3] CUI M, XIAO Y, KANG L, *et al.* Quasi-isolated Au particles as heterogeneous seeds to guide uniform Zn deposition for aqueous zinc-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(9)**: 6490–6496.