

锌阳极原位固态电解质界面

陈立泉

北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190

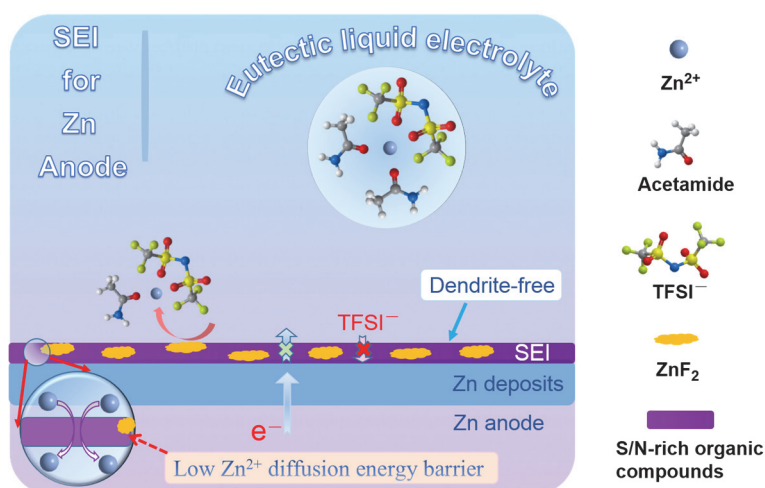
Zinc Anode-Compatible *in situ* Solid Electrolyte Interphase

Liquan Chen

Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China

Email: lqchen@iphy.ac.cn.

Published online: February 6, 2020.



金属锌阳极原位固体电解质界面形成机理示意图。

锌离子电池具有巨大的成本和原料储量优势, 有望突破铅酸电池的价格底线。此外, 高安全、绿色环保等特点也符合国家战略需求和无铅化的发展趋势, 有利于国家整体资源整合和利用, 应用价值巨大。然而, 阻碍其产业化的关键瓶颈主要在于锌阳极再充电过程中的不均匀沉积及枝晶现象, 严重制约锌电池的循环稳定性及效率。因此, 进一步有针对性地进行锌阳极-电解质界面的失效机理及反应行为调控的研究十分必要。

原位固态电解质界面(SEI)已成功引领了锂离子电池技术的发展, 且相应界面工程成为进一步提高电池循环寿命的关键。然而, 由于较高的氧化还原电位(-0.76 V vs SHE), 锌阳极在传统电解质体系中很难实现该原位修饰策略, 而往往是发生

表面钝化^{1,2}。探究新型电解质体系及界面过程十分关键。

中科院青岛生物能源与过程研究所崔光磊研究员团队在此方向展开了长期探索²⁻⁵。近日, 该团队借助乙酰胺/双三氟甲基磺酰亚胺锌(Zn(TFSI)₂)低共熔体电解质, 首次在锌阳极表面观察到了SEI保护层的原位形成, 并证实了其对改善锌沉积/溶解行为的可行性²。结合实验和理论模拟表明, 部分TFSI⁻阴离子以形成大型阳离子络合物([ZnTFSI_m(Ace)_n]^{(2-m)+}, $m = 1-2$, $n = 1-3$)的方式直接参与了Zn²⁺的配位。该特殊的溶剂化结构显著降低了TFSI⁻还原分解能, 在锌沉积之前引发阴离子的优先还原, 形成了以ZnF₂成分为主的有机-无机复合SEI界面层。

通过低 Zn^{2+} 扩散能垒($49.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)以及高机械强度的协同作用,这种界面调制使锌阳极实现在高容量($> 5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)下的可逆无枝晶循环。即便将已形成SEI保护的锌阳极移植到常规的水系电解液中,这种保护作用依然显著。此外,SEI保护的 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池具有高度的电化学可逆性(库仑效率接近100%)和循环耐久性($600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下800次循环后的容量保持率为92.8%)。这是在金属锌阳极上原位构建可靠SEI的首次成功尝试,为多价金属电极及相应多电子反应开辟了一条新的途径。

除了原位构筑锌阳极兼容保护层之外,崔光磊研究组还受镀锌工业光亮剂的启发,通过将聚酰胺和三氟甲基磺酸锌混溶于甲酸,并在锌阳极表面涂层,成功制备了一种运用于水系锌阳极的固态光亮剂层³。该人工修饰层通过与 Zn^{2+} 的配位作用,提高了锌沉积的成核极化电压,从而减小了成核晶粒。由于修饰层与锌阳极之间接触紧密,锌离子的表面二维扩散也被显著抑制,从而提高了锌沉积的成核密度。基于以上两种机理的协同,实

现了无枝晶的电沉积锌性能。此外,该功能界面还具有独特的防水、隔氧性能,可作为水系电解液和锌阳极之间的缓冲层,减弱了副反应的发生,从而对锌阳极进行了有效的保护。

上述相关研究成果近期分别在 *Nature Communications*、*Energy & Environmental Science*、*Nano Energy*等期刊上发表。

References

- (1) Yamada, Y.; Wang, J.; Ko, S.; Watanabe, E.; Yamada, A. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 269. doi: 10.1038/s41560-019-0336-z
- (2) Qiu, H.; Du, X.; Zhao, J.; Wang, Y.; Ju, J.; Chen, Z.; Cui, G. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5374. doi: 10.1038/s41467-019-13436-3
- (3) Zhao, Z.; Zhao, J.; Hu, Z.; Li, J.; Li, J.; Zhang, Y.; Cui, G. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1938. doi: 10.1039/c9ee00596j
- (4) Zhao, J.; Zhang, J.; Yang, W.; Chen, B.; Zhao, Z.; Qiu, H.; Chen, L. *Nano Energy* **2019**, *57*, 625. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.12.086
- (5) Zhang, J.; Zhao, J.; Du, H.; Zhang, Z.; Wang, S.; Cui, G. *Electrochim. Acta* **2018**, *280*, 108. doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.107