

苏州纳米所在水系锌基储能领域取得进展

水系锌基储能设备因其具有高能量密度、低成本、安全无毒的特点受到人们的广泛关注。其中锌负极作为其核心，有着较高的电极电位（标准电极电位为 -0.76 V ）和较高的比容量（ 820 mAh g^{-1} ）

的优势，然而锌负极的循环稳定性较差，利用率低，反应动力学迟缓，而且存在严重的枝晶问题以及副反应问题。这使得锌负极的循环寿命较短，难以支撑高倍率及高深度放电，制约了锌基储能的发展。

近日，中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员李清文团队针对上述问题提出了电容性的载流子富集的策略，采用简单的方式在锌负极表面构筑了碳纳米管保护层（CNTguard-Zn），利用具有电容特征的CNTs实现了载流子（锌离子、电子）的富集，大幅度提高了锌离子传质过程中的动力学，从而实现了超高倍率下稳定的锌沉积/溶解（图1）。CNTguard-Zn可以支撑高达97%DOD的放电深度以及 50 mA cm^{-2}

超高电流密度下1000次的稳定循环。进一步结合DFT计算结果，研究人员揭示了界面锌沉积行为的内在原因：锌离子在CNTs-Zn亲锌界面上的稳定吸附。最后，基于该策略组装的锌离子混合电容器在 50 mA cm^{-2}

下实现了10000次稳定循环（92%容量保持率），这项工作为推动高性能水性锌基储能的发展提供了一条可行的途径。

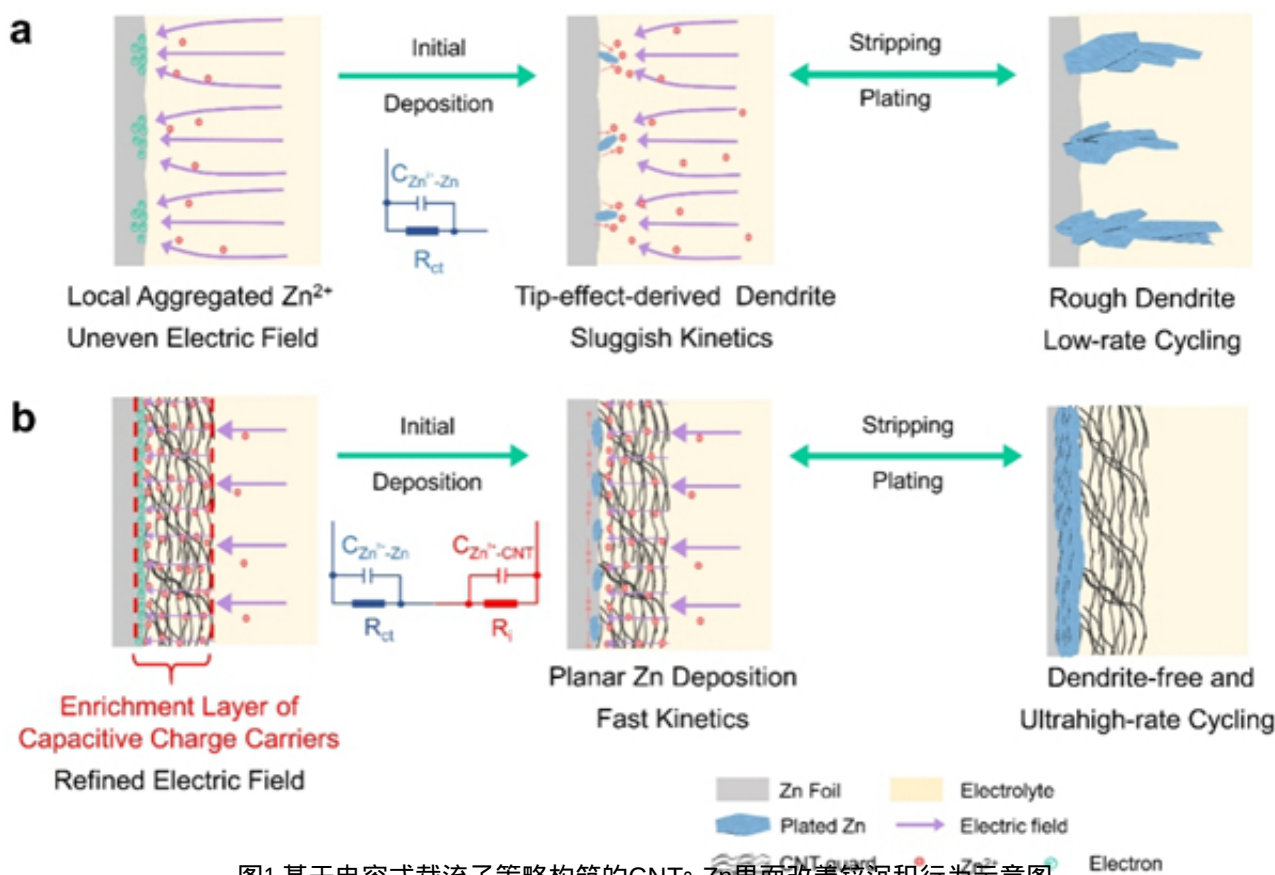


图1 基于电容式载流子策略构筑的CNTs-Zn界面改善锌沉积行为示意图

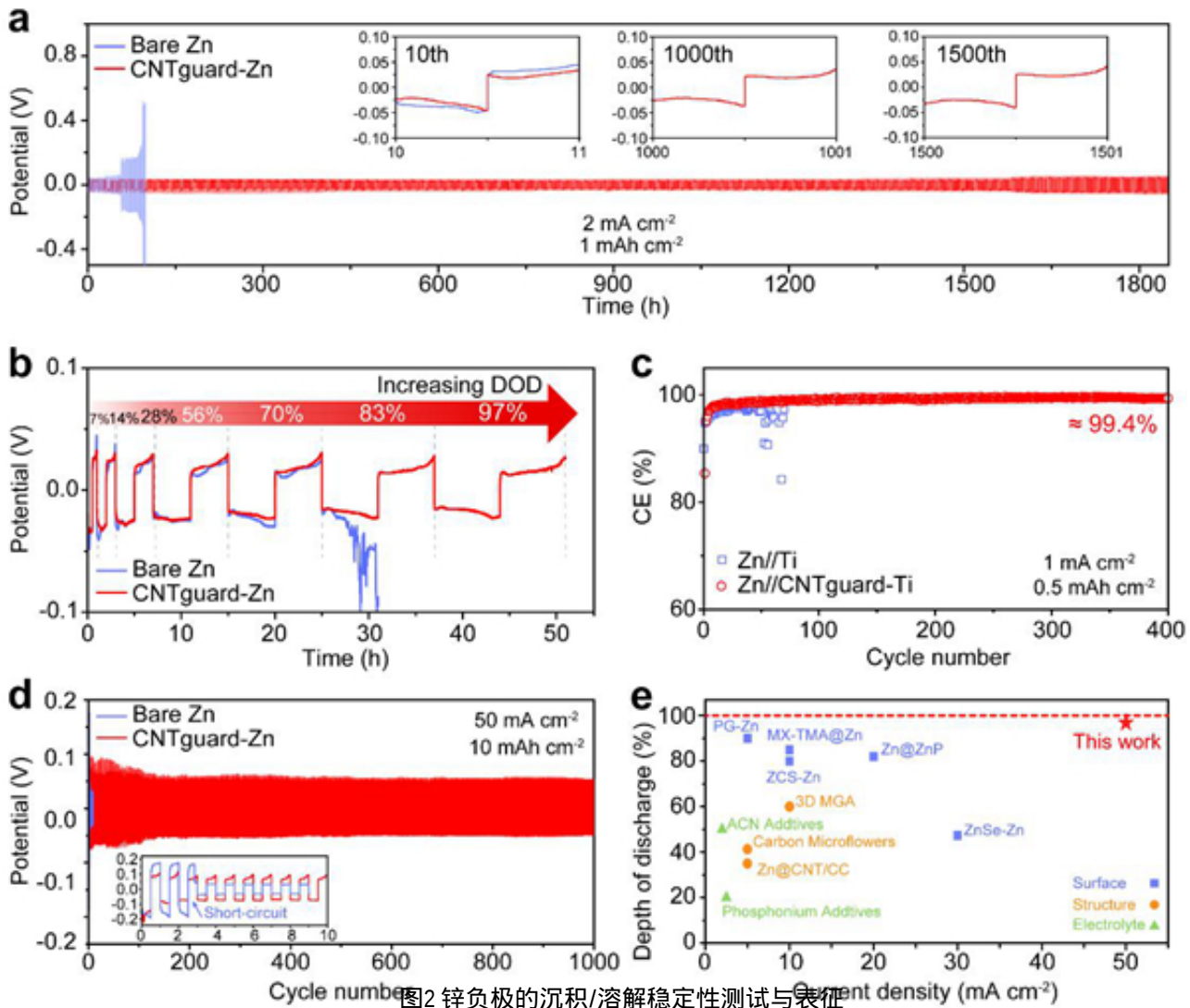


图2 锌负极的沉积/溶解稳定性测试与表征

对称电池测试表明,在 2 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 条件下, CNTguard-Zn可以稳定循环超过1800 h,同时可以支撑高达97%的可逆放电深度,然而裸锌负极最高只能支撑70%的可逆放电深度(图2a-b)。半电池测试表明, CNTguard-Zn有着高达99.4%的库伦效率。这表明CNTs界面层可以有效提高锌负极的循环可逆性以及循环寿命(图2c)。基于这样优异的性能, CNTguard-Zn可以支撑超高倍率 50 mA cm^{-2} ,大面容量 10 mAh cm^{-2}

下1000次的稳定循环(图2d)。与目前报道的基于界面策略、电极结构策略以及电解质策略的锌负极相比,该工作也处于领先地位(图2e)。

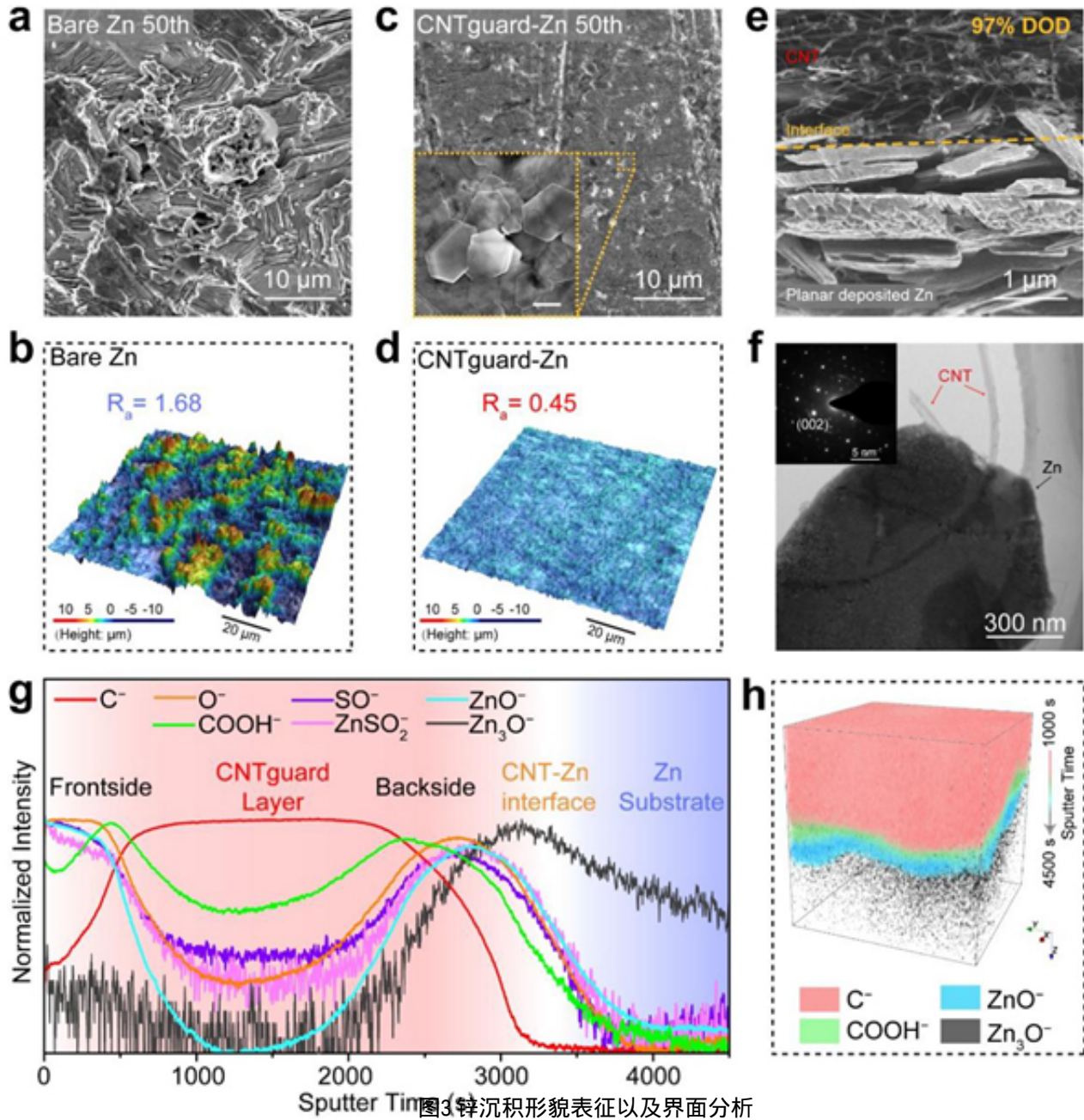


图3 锌沉积形貌表征以及界面分析

循环后的SEM照片表明,裸锌负极在循环后表面有着明显的枝晶突起及不平整表面(高粗糙度),而CNTguard-Zn在循环后表面则十分均匀且平整(低粗糙度),且表面被尺寸较小的类六边形锌晶平坦覆盖(图3a-d)。截面SEM图进一步证明了这种在CNTs保护层下的无枝晶沉积结果,TEM表征以及选区电子衍射也表明了这类织构具有(002)晶面取向的特征(图3e-f)。进一步地,研究人员采用飞行时间二次离子质谱仪(ToF-SIMS)对其循环后的界面结构进行分析,证明了锌在CNTs-Zn界面的沉积行为(图3g-h)。

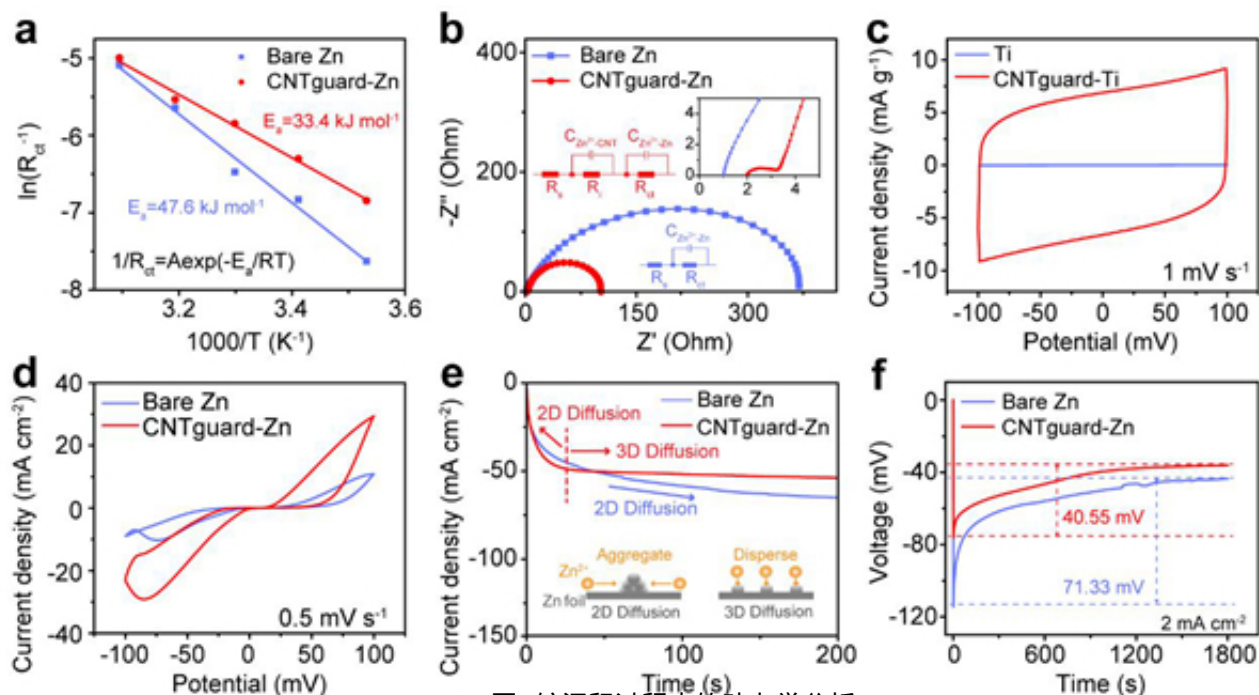


图4 锌沉积过程中的动力学分析

研究人员对CNTs-Zn界面的电化学过程进行表征,发现CNTs保护层可以有效降低反应能垒,促进锌沉积反应的进行(图4a)。同时在阻抗谱中,CNTguard-Zn在高频区域出现了额外的“半圆”,这通常被认为是一个界面过程的特征(图4b)。结合CNTs的电容特征,研究人员认为这是一个锌离子在CNTs上的非法拉第过程,即在锌沉积之前,锌离子先在CNTs保护层上像电容一样“充电”,形成双电层继而使得载流子得以富集(图4c-d)。此外,CNTs界面层改变了锌离子的扩散行为,从二维模式变为三维扩散模式,且CNTguard-Zn的形核过电势也被降低了(图4e-f)。

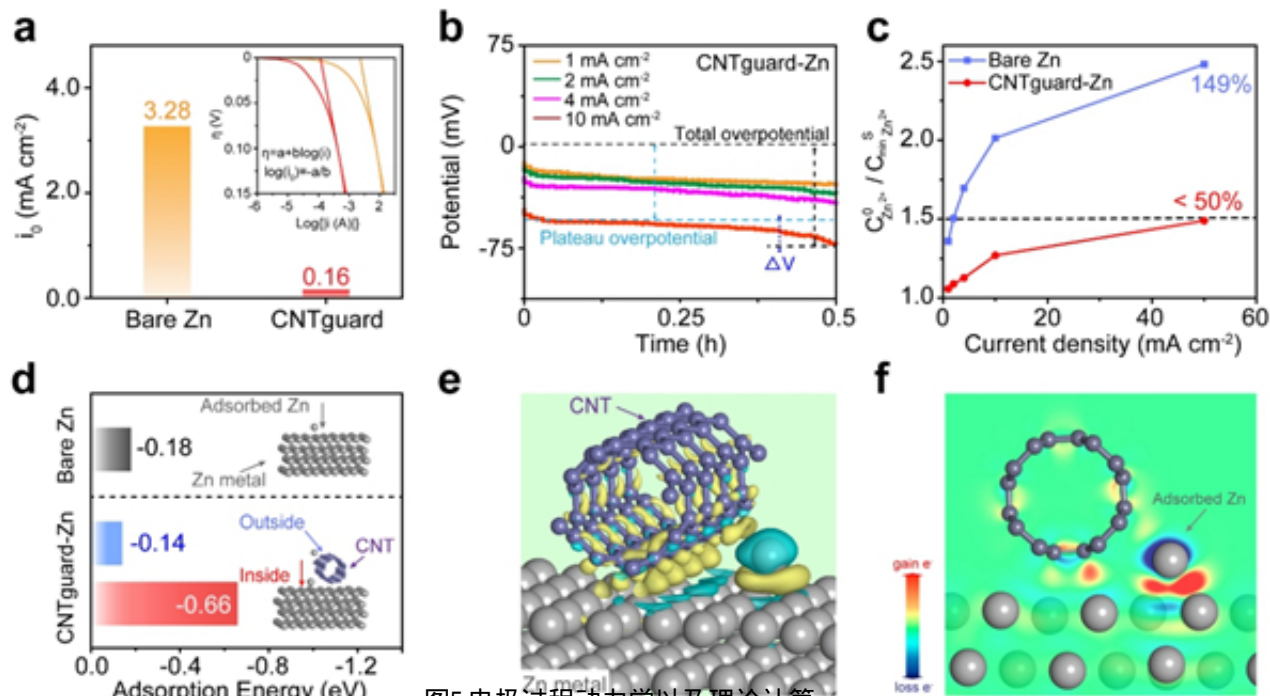


图5 电极过程动力学以及理论计算

为了进一步分析CNTs保护层对锌沉积过程的动力学影响,研究人员借助B-V方程对电极的极化进行量化。相比于裸Zn电极,CNTguard-Zn具有较低的交换电流密度以及在高倍率下<50%的体相/界面的锌离子浓度差(图5a-c),从而有着更小的电化学极化和浓差极化。这使得CNTguard-Zn在超高倍率、高面容量下的反应过程动力学更为快速。此外,DFT计算结果表明锌离子在CNTs-Zn的界面上具有最高的吸附能,这意味着CNTs-Zn界面有着良好的亲锌性,锌

离子在界面上会优先吸附继而沉积 (图5d-f)。这也为锌在CNTs-Zn界面沉积行为提供了理论佐证和微观证明。CNT guard-Zn负极与活性炭正极组装的锌离子混合超级电容器有着优异的倍率性能, 在50 mA cm⁻²的超高电流密度下可以稳定循环10000次 (图6)。

该研究为支持大容量、高倍率充放电的先进锌负极提供了解决途径以及机理分析, 对金属负极的设计具有启发意义。

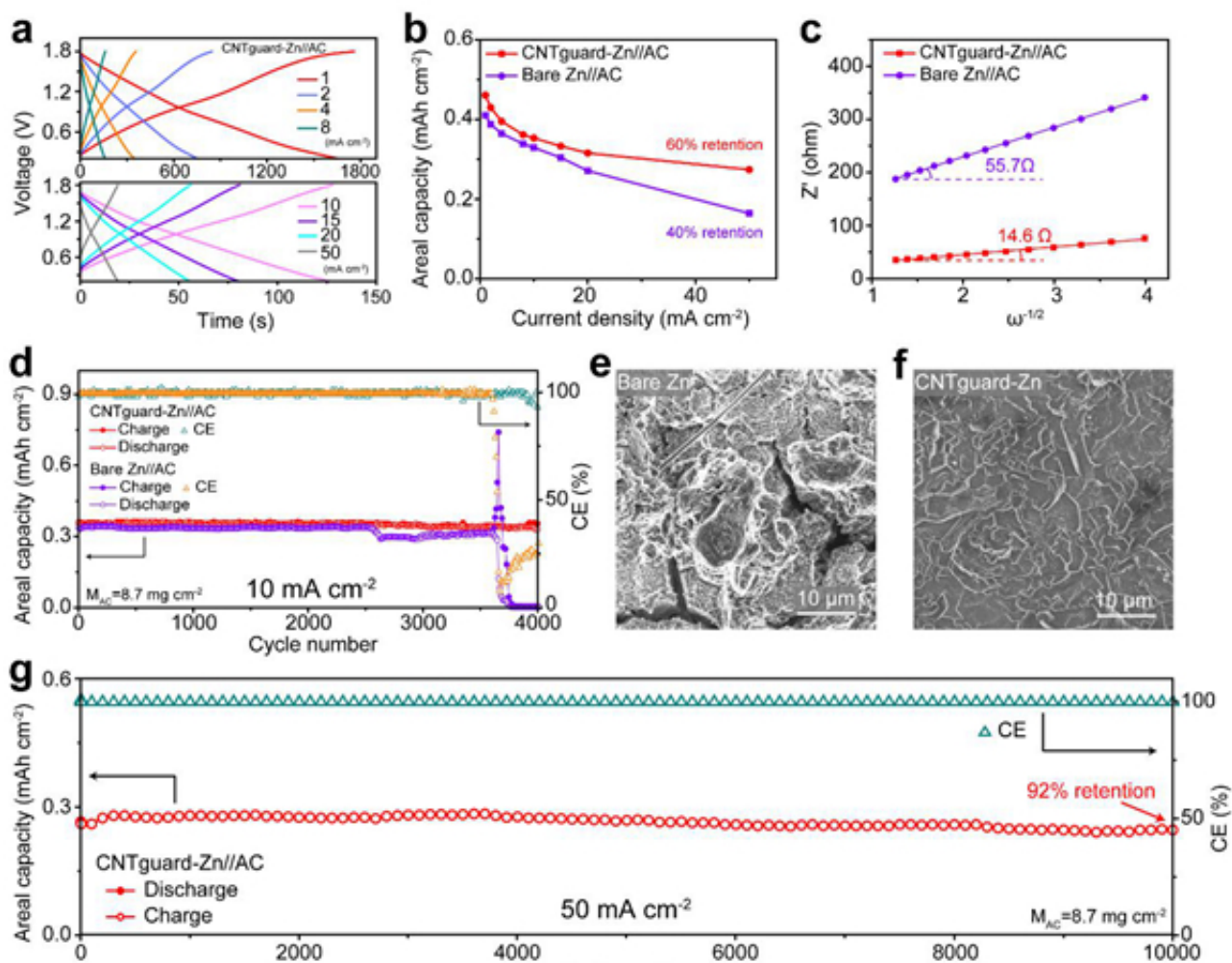


图6 锌离子混合电容器的应用

相关成果以Ultrahigh-Rate Zn Stripping and Plating by Capacitive Charge Carriers Enrichment Boosting Zn-based Energy Storage为题发表在Advanced Energy Materials上。研究工作得到江苏省自然科学基金的支持。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/194829.html>