

乳酸添加剂对水系锌离子电池性能的研究

段晓波*, 周 坚, 路碧柔, 刘心毅

(西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要:水系锌离子电池以其高的理论容量、安全性、低成本和环境友好性在未来储能设备中显示出巨大的应用前景。但是,枝晶的生长和副反应阻碍了它的进一步发展和应用。通过在 2 mol/L ZnSO₄ 电解液中加入微量的乳酸(LA)来优化电解液,从而提高水系锌离子电池的性能。结果表明,乳酸分子能够吸附在锌负极表面,降低界面阻抗,从而抑制锌负极上的寄生反应。Zn || Zn 对称电池在电流密度为 5 mA/cm²、容量为 1 mA·h/cm²的情况下表现出超过 2 300 h 的循环稳定性。Zn || Cu 电池在电流密度为 10 mA/cm²、容量为 1 mA·h/cm²时,在 4 800 次循环中显示出 99.93% 的库仑效率。此外,在 Zn || MnO₂ 的全电池中也表现出 77.73% 的高容量保持率。

关键词:水系锌离子电池;锌负极;电解液添加剂;电极界面;乳酸

中图分类号:TQ150

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0134-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.022

Study on effect of lactic acid additive on performance of aqueous zinc-ion battery

DUAN Xiao-bo*, ZHOU Jian, LU Bi-rou, LIU Xin-yi

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) exhibit significant potential for future energy storage devices due to their high theoretical capacity, safety, low cost, and environmental friendliness. However, the issues such as dendrite growth and side reactions hinder their further development and application. This study adds trace amount of lactic acid into 2 mol/L ZnSO₄ electrolyte to optimize the electrolyte and improve the performance of AZIBs. Results demonstrate that lactic acid molecules can be adsorbed on the surface of zinc anode, reducing interfacial impedance and therefore suppressing parasitic reactions on zinc anode. Zn || Zn symmetric battery with a lactic acid modified electrolyte shows over 2 300 hours of cycling stability at a current density of 5 mA/cm² and a capacity of 1 mA·h/cm². Zn || Cu battery with a lactic acid modified electrolyte exhibits a coulomb efficiency of 99.93% in 4 800 cycles at a current density of 10 mA/cm² and a capacity of 1 mA·h/cm². Moreover, in a Zn || MnO₂ full cell, a capacity retention rate of 77.73% is achieved.

Key words: aqueous zinc-ion battery; zinc anode; electrolyte additive; electrode interface; lactic acid

在大规模储能领域中,除了锂离子电池外,水系锌离子电池(AZIBs)因其具有较高的理论比容量(5 855 mA·h/cm³)和相对较低的氧化还原电位(-0.76 V vs. 标准氢电极),储量高(约为锂的 300 倍)和成本低,在水溶液和空气中具有高稳定性,而受到广泛关注^[1-3]。但是,锌负极表面的寄生反应,例如在反复的电镀/剥离过程中产生的枝晶生长、与电解液接触的锌负极不可避免的析氢反应(HER)、局部 pH 的升高产生的电化学惰性腐蚀产物,影响了水系锌离子电池负极的稳定性,导致了短路、库仑效率降低、电池膨胀、循环寿命缩短等现象^[4-6],解决这些问题的关键在于实现均匀的镀锌/剥离,保证电场的均匀分布,促进锌的均匀成核与生长来抑制枝晶,减少锌负极的比表面积,以减少副反应^[7-9]。因此通过提高锌负极的稳定性来提升水系锌离子电池的性能变得至关重要。

在各种改善锌负极界面稳定性的策略中,在水

系锌离子电池电解液中加入添加剂已经被证明是一种经济有效的方法。比较常见的是添加少量的有机添加剂,其可以吸附在锌负极表面,诱导锌离子均匀沉积,从而抑制副反应,实现锌离子电池的长期循环^[10]。近年来含有羟基的添加剂可以吸附在锌负极表面形成屏蔽缓冲层,促进 Zn²⁺ 的沉积和扩散^[11]。Shang 等^[12]使用丙二醇作为一种电解质添加剂,实现锌离子的稳定沉积减少枝晶,抑制 HER。但是,由于小分子量醇中羟基数量的缺乏,为了达到更好的改性效果,需要提高添加剂的含量,而这又会导致电解液的黏度增加、电解液中离子的运动减慢、润湿性变差及离子电导率变低。为此引入了多羟基分子来解决这个问题,羟基数量的增加可以减少添加剂的用量。Qiu 等^[13]将 0.5 mol/L 山梨醇(SBT)添加剂引入传统的 ZnSO₄ 电解质中,诱导优选的(002)取向生长和稳定可逆的 Zn 沉积,实现无枝晶的水系锌离子电池,虽然山梨糖醇添加剂在一定程

收稿日期:2025-01-24;修回日期:2025-08-10

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51602254);陕西省基础研究计划(2025JC-YBMS-634)

作者简介:段晓波(1986-),男,博士,副教授,研究方向为新能源材料与器件,通讯联系人,xiaobo12558@163.com。

度上提高了锌剥离/电镀的可逆性,但其保护效果仍不能满足水系锌离子电池的实际应用要求。羧基官能团可以有效稳定锌负极,防止水系锌离子电池中副反应的发生^[14]。Zhang等^[15]将0.1 mol/L琥珀酸(SA)作为电解液添加剂加入到2 mol/L硫酸锌电解液中,其优先吸附在锌负极表面,有效减轻副反应并促进锌的均匀沉积,提高了水系锌离子电池的可逆性和循环稳定性。那么一种既含有羟基又含有羧基,以诱导锌离子均匀沉积,减轻腐蚀、抑制枝晶、减少极化的添加剂有待开发来补充以往的研究。

在此,本文在硫酸锌电解液中引入了亲锌的电解液添加剂乳酸,由于乳酸分子中含有高电负性的羧基,易与锌原子发生强相互作用力,使得乳酸分子优先吸附在锌负极表面,降低了界面阻抗和成核过电位,抑制了副反应和枝晶生长,促进了锌的均匀沉积。Zn || Zn 对称电池在电流密度为5 mA/cm²、容量为1 mA·h/cm²的情况下,表现出超过2 300 h的超长循环稳定性。Zn || Cu 电池在电流密度为10 mA/cm²、容量为1 mA·h/cm²时,在4 800次循环中显示出99.93%的库仑效率(CE)。该研究对开发有机添加剂来实现高性能水系锌离子电池具有指导意义。

1 实验方法

1.1 电解液的制备

将ZnSO₄·H₂O溶解到去离子水中,制备2 mol/L的ZnSO₄溶液。将乳酸作为添加剂,分别将0.01、0.03、0.05 mol/L的乳酸加入到2 mol/L的ZnSO₄溶液中。这些溶液分别命名为10LA/ZS、30LA/ZS和50LA/ZS,作为水系锌离子电池的电解液。

1.2 二氧化锰及其电极的制备

具体的制备过程如下^[16]:在室温下,将乙酸锰(0.50 g)和乙二胺四乙酸二钠盐(1.5 g)溶解到50 mL去离子水中并搅拌均匀。然后加入50 mL的0.25 mol/L的NaOH溶液混合均匀。将溶液升温到40℃后滴入50 mL、浓度为0.12 mol/L的K₂S₂O₈溶液,然后将混合溶液此温度下保温10 h,离心过滤出沉淀物,在80℃下干燥10 h,获得纳米级δ-MnO₂。

将δ-MnO₂、Super-P和PVDF按质量比为7:2:1均匀混合。加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂调制浆料,然后将浆料涂在碳布上,将其置于120℃的真空干燥箱中,干燥12 h,制备的MnO₂极片的活性材料表面负载量约为1.2 mg/cm²,制成的二氧化锰极片直径为14 mm。

1.3 电池的组装

Zn || Zn 对称电池和Zn || Cu 电池的制备方法如下:在空气氛围中使用CR2025纽扣电池组装Zn || Zn 对称电池,对称电池使用的电极均为锌箔(厚度为100 μm),直径为16 mm。使用的电解液为ZS和30LA/ZS,电解液的用量为100 μL,使用玻璃纤维作为纽扣电池的隔膜。Zn || Cu 的结构是锌箔作负极,铜箔作阴极,直径为16 mm,其他规格与Zn || Zn 对称电池保持一致。

1.4 电化学测试

塔菲尔(TAFEL)测试、电化学阻抗谱(EIS)测试、循环伏安法(CV)测试、计时电流法(CA)测试均在CHI604E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行。其中TAFEL测试使用Zn作为工作电极、Pt作为对电极、饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,扫描速度为1 mV/s;EIS测试频率范围是10⁻²~10⁵ Hz,扰动幅度设置为5 mV;CV和CA测试条件依据具体的体系来确定。

循环性能和倍率性能在NEWARE电池测试系统(CT-4008T-5V50mA-164,中国新威)上测试。

1.5 材料的表征

使用接触角测试仪(上海中晨JC2000DM型)测量电解液与锌片的接触角,取5 μL电解质液滴测试电极润湿性。

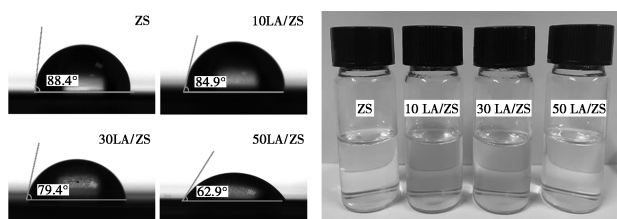
将循环后的电池在空气环境中直接拆解,取出锌负极,用去离子水冲洗,并干燥。采用扫描电子显微镜(SEM,捷克TESCAN MIRA4型)观察电极材料的微观形貌,利用X射线衍射仪(XRD,日本岛津7000型仪器)对材料的晶格结构进行了分析,扫描范围为5~80°(用Cu Kα辐射,扫描速率为5°/min)。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR,美国布鲁克VERTEX 70型)分析电极材料结构,测试的光谱范围为550~4 000 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 电解液的性质及配方优化

电解液对锌负极的润湿性影响着锌的初始成核和后续生长^[17]。如图1(a)所示,在2 mol/L ZnSO₄(ZS)电解液中,其接触角为88.4°,将乳酸(LA)添加剂引入到基础的ZS电解液中,其接触角随着浓度的增加而减小,10LA/ZS、30LA/ZS、50LA/ZS电解液的接触角分别是84.9°、79.4°、62.9°。这表明加入乳酸之后,由于极性基团—OH和—COOH的存在,电解液的亲锌能力增强,改善了锌金属表面的润湿

性,促进了锌离子的动力学传输,有利于促进锌的均匀沉积。



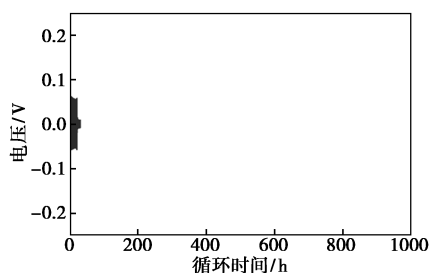
(a) 不同浓度的电解液对锌箔的接触角

(b) 不同浓度电解液静置一个月后的照片

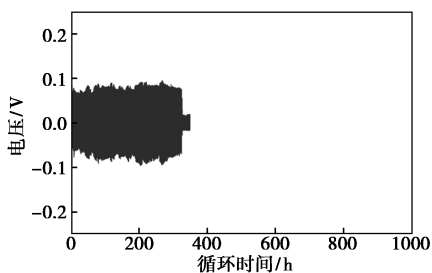
图 1 电解液的性质

为了系统地评估 LA 添加剂对 ZS 基础电解液稳定性的潜在影响,配制出不同浓度的 LA/ZS 电解液,静置一个月后观察电解液的状态,如图 1(b)所示,所有的 LA/ZS 电解液包括 ZS 都保持着澄清透明的状态,没有任何物质的析出,证明了此浓度范围内加入乳酸不会影响硫酸锌电解液的稳定性。

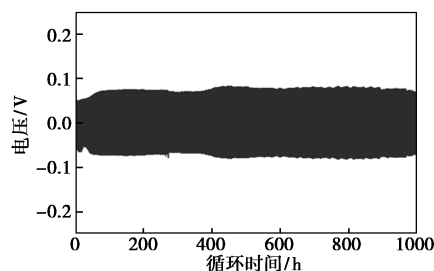
为了确定电解液的最优配方,使用 2 mol/L 硫酸锌电解液和含有不同浓度 LA 的硫酸锌电解液组装了 Zn || Zn 对称电池,进行恒流充放电测试。由图 2 中可知,在 2 mA/cm² 的电流密度以及 1 mA·h/cm² 的沉积容量下,不同电解液中 Zn || Zn 电池的循环稳定性。使用 2 mol/L ZnSO₄ 电解液组装的 Zn || Zn 对称电池,仅循环 30 h 左右就发生短路。当 LA 添加剂浓度为 0.01 mol/L 时,Zn || Zn 电池的循环寿命为 330 h 左右。当 LA 添加剂浓度为 0.03 mol/L 时,Zn || Zn 电池稳定循环 1 000 h。LA 添加剂浓度增加到 0.05 mol/L 时,Zn || Zn 电池仅循环了 780 h 左右,且随着循环时间的增加,电压变得不稳定,最



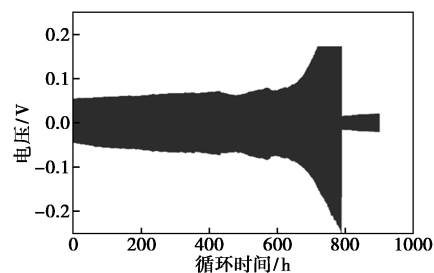
(a) 2 mol/L ZnSO₄



(b) 2 mol/L ZnSO₄+0.01 mol/L LA



(c) 2 mol/L ZnSO₄+0.03 mol/L LA



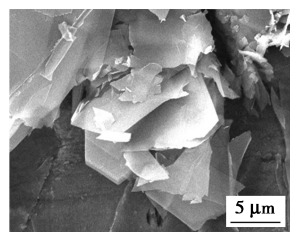
(d) 2 mol/L ZnSO₄+0.05 mol/L LA

图 2 在 2 mA/cm²、1 mA·h/cm² 的测试条件下 Zn || Zn 电池循环性能

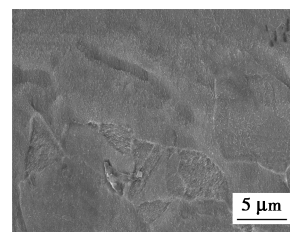
终导致短路。基于以上结果,确定 LA 的最佳浓度为 0.03 mol/L。

2.2 锌负极稳定性测试

将锌片分别浸泡到 ZS 和 30LA/ZS 电解液中,观察锌金属的自腐蚀行为。锌片在这 2 种不同电解液中浸泡 72 h 后的具体变化情况如图 3 所示。根据图 3(a)、(b)的 SEM 图像可以看出,浸泡在 ZS 电解液中的锌箔表面堆积了不规则的片状副产物,而浸泡在 30LA/ZS 电解液中的锌箔表面没有明显的形貌变化,通过图 3(c)的 XRD 图谱可以证实该副产物是 Zn₄SO₄(OH)₆·xH₂O,表明在 ZS 中,锌箔与电解液之间发生了严重的界面副反应,而在 30LA/ZS 中,副产物对应的峰明显减弱,表明锌箔表面的腐蚀行为明显被抑制,腐蚀反应的位点显著减少。此外,从图 3(d)中锌电极的线性极化曲线可知,与 ZS 电解液的腐蚀电流相比,锌箔在 30LA/ZS 的电解液中的腐蚀电流更低,腐蚀电位更高,同样表明锌箔在含有 LA 添加剂的水系电解液中的腐蚀反应被抑制。



(a) 在 ZS 电解液浸泡 72 h 后的锌箔



(b) 在 30LA/ZS 电解液浸泡 72 h 后的锌箔

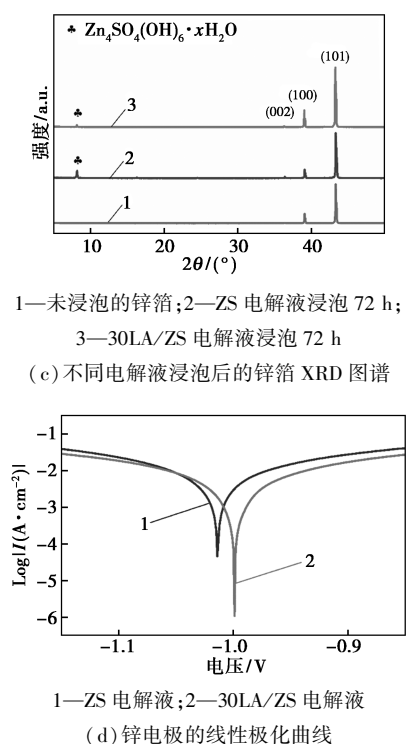


图 3 锌金属 ZS 和 30LA/ZS 电解液中的腐蚀行为表征

2.3 锌负极的表面吸附表征

为了研究锌金属能够抑制腐蚀的原因并确认添加剂对锌表面的吸附作用,对浸泡在 ZS 和 30LA/ZS 电解液中的锌金属表面进行了傅里叶红外光谱 (FT-IR) 表征和分析。

将 Zn 片分别浸入到 ZS 和 30LA/ZS 电解液中,3 h 后用 FT-IR 光谱对处理后的 Zn 片进行表征。从图 4 可以看出,1 103 cm^{-1} 处为 LA 分子上的 C—O 键的伸缩吸收峰,1 400~1 650 cm^{-1} 为 LA 分子中的 O—H 键弯曲振动与 C=O 键的伸缩振动相耦合所致,2 880 cm^{-1} 为 LA 分子上的 C—H 键伸缩振动吸收峰,3 100~3 500 cm^{-1} 为 LA 分子上羟基的伸缩振动峰,然而在 ZS 电解液中浸泡后的锌负极表面上

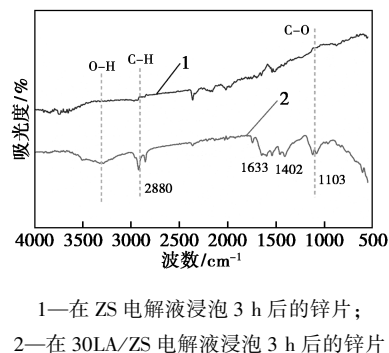


图 4 在不同电解液中浸泡后的锌片的 FT-IR 图

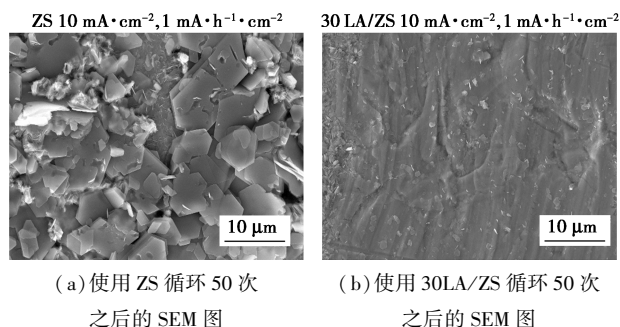
没有这些峰,表明了 LA 分子吸附在了锌负极表面。

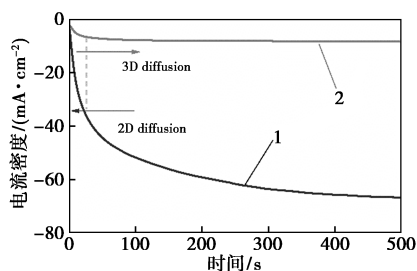
2.4 锌沉积行为表征

为了研究锌表面吸附的乳酸对锌沉积行为的影响,通过 SEM 表征了 Zn || Zn 扣式电池中循环后的锌沉积形貌,在 10 mA/cm^2 的电流密度和 1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的沉积容量条件下,如图 5(a) 所示,ZS 电解液中循环后的锌表面大量覆盖着混乱的片状枝晶簇和六方片副产物,反映了不可控的锌沉积行为和 Zn 与水系电解液之间连续的副反应。如图 5(b) 所示,在 30LA/ZS 电解液中循环之后的锌电极显示出具有致密锌片阵列形貌的平坦且均匀的表面,这种均匀致密的锌沉积显示出成核位点的均匀性。

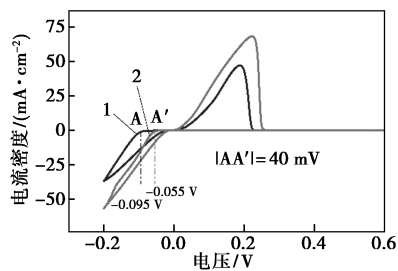
为了研究成核机制,对 Zn || Zn 对称电池采用计时电流法进行研究,对锌电极施加 -160 mV 的过电位,得到电流-时间曲线,用来表明电池的初始成核和表面的变化。如图 5(c) 所示,在 500 s 的测试时间中,ZS 电解液中的锌电极的电流密度保持着连续增加状态,这表明 Zn^{2+} 处于严重且漫长的二维扩散过程,其中吸附在锌金属表面的 Zn^{2+} 会进行横向的扩散,聚集在尖端形成锌枝晶^[18]。相比之下,使用 30LA/ZS 电解液的锌电极在短时间的二维扩散 (20 s 内) 后表现出稳定的电流密度,这是成核后恒定的三维扩散过程,这可以归因于吸附在锌负极表面的 LA 对 Zn^{2+} 扩散的调控作用,从而促进了锌的均匀沉积。同时制作了 Zn || Cu 半电池测试了在 ZS 和 30LA/ZS 电解液中的 CV 曲线,如图 5(d) 所示,使用 30LA/ZS 电解液的 Zn || Cu 半电池与 ZS 电解液相比,成核过电位减小了 40 mV,这降低了锌的成核能垒,有效均匀锌离子流并促进均匀成核。

对此测定了不同电解液下的 Zn || Zn 对称电池的成核过电位和 EIS 来进行验证。如图 5(e) 所示,使用 30LA/ZS 电解液的 Zn || Zn 对称电池,在 5 mA/cm^2 的电流密度下的成核过电位是 117 mV,小于使用 ZS 电解液的电池。图 5(f) 显示出,使用加入 LA 的对称电池的电荷转移阻抗普遍低于 ZS 电解液,说明了 LA 添加剂诱导了 Zn^{2+} 快速迁移,改

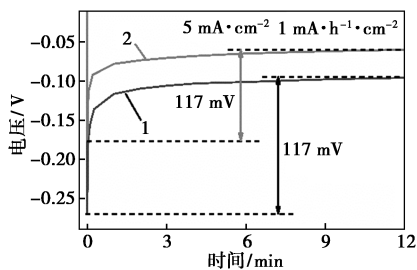




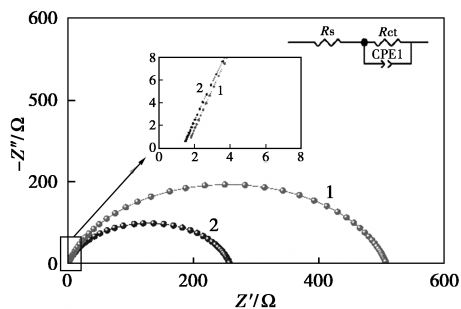
1—使用 ZS 的 Zn || Zn 对称电池;
2—使用 30LA/ZS 的 Zn || Zn 对称电池
(c) 在不同电解液中的时间-电流密度曲线



1—使用 ZS 的 Zn || Cu 半电池;
2—使用 30LA/ZS 的 Zn || Cu 半电池
(d) 锌在铜上沉积/溶解的循环伏安曲线



1—使用 ZS 的 Zn || Zn 对称电池;
2—使用 30LA/ZS 的 Zn || Zn 对称电池
(e) Zn || Zn 对称电池的成核过电位图



1—使用 ZS 的 Zn || Zn 对称电池;
2—使用 30LA/ZS 的 Zn || Zn 对称电池
(f) Zn || Zn 对称电池 EIS 图

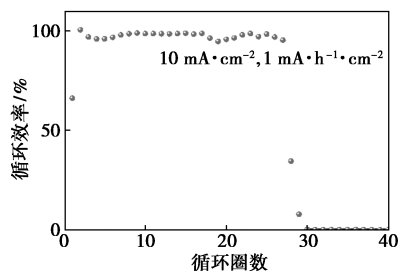
图 5 锌成核过程的表征

善了电解液的反应动力学,促进了 Zn^{2+} 的均匀扩散与沉积。

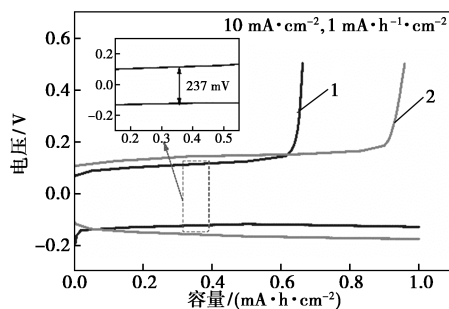
2.5 锌负极的电化学性能测试

通过库仑效率可以有效地判断锌沉积/溶解过

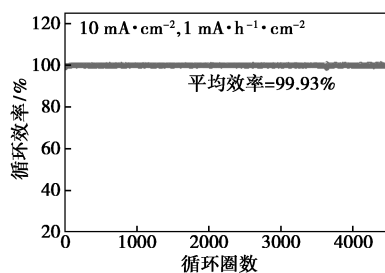
程的可逆性和稳定性^[19]。为了验证 LA 添加剂对锌沉积/溶解过程的可逆性和稳定性的积极影响,首先使用 Zn || Cu 半电池进行可逆的沉积/溶解测试,从图 6(a)中可以看出在 ZS 电解液中 Zn || Cu 半电池经过不到 30 次的沉积/溶解循环后迅速衰减,循环效率低 (<90%),图 6(b) 显示出在 ZS 电解液中 Zn || Cu 半电池具有较高的极化电压 (237 mV),在 20 次循环就产生了剧烈的电压波动,这是由于锌枝晶生长引发循环过程中的局部短路。相比之下,如图 6(c)、(d) 所示,电池在 30LA/ZS 电解液中的平



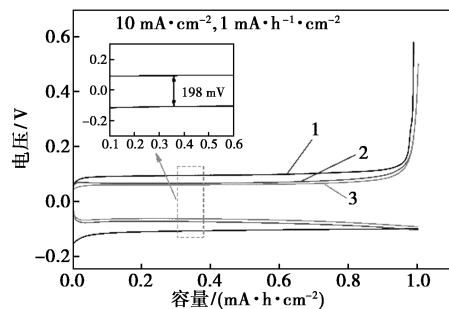
(a) Zn || Cu 半电池在 ZS 中的库仑效率



1—第 1 次;2—第 20 次
(b) Zn || Cu 在 ZS 中的恒流充放电曲线



(c) Zn || Cu 半电池在 30LA/ZS 中的库仑效率



1—第 1 次;2—第 2 000 次;3—第 4 800 次
(d) Zn || Cu 在 30LA/ZS 中的恒流充放电曲线

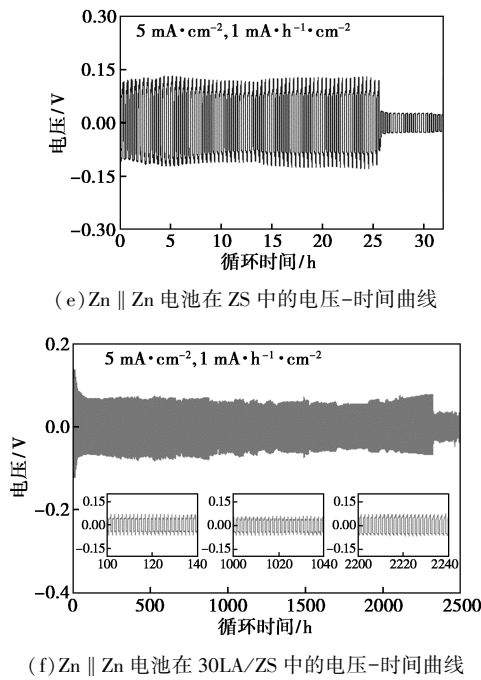


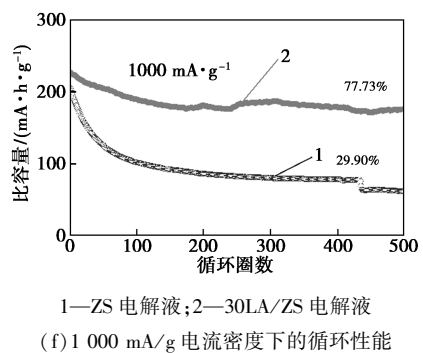
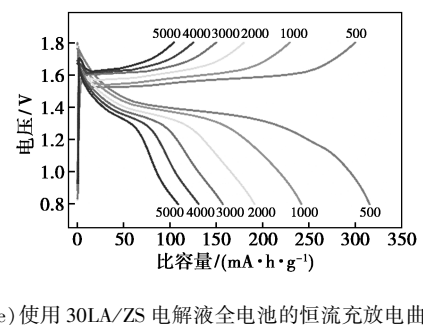
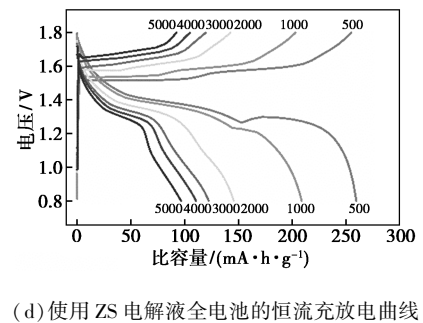
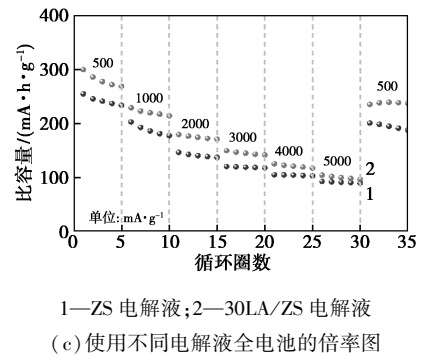
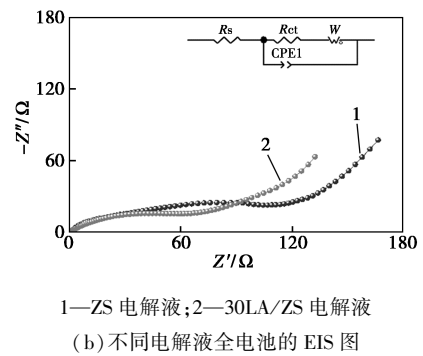
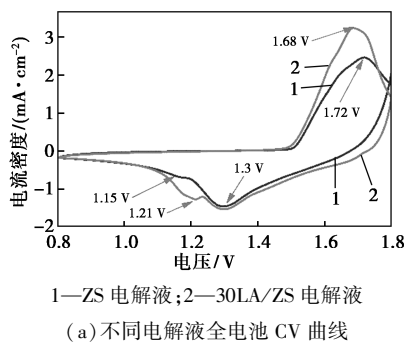
图 6 锌负极的电化学性能

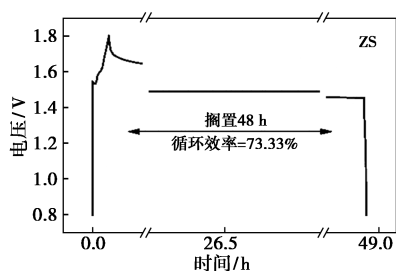
均库仑效率可以达到 99.93%,并稳定维持 4 800 次循环,且具有相对更低的极化电压(198 mV)。

为了进一步评估 LA 对锌负极稳定性的影响,测试了 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的沉积容量条件下 Zn || Zn 对称电池的恒电流充放电性能。如图 6(e)、(f) 所示,使用 ZS 电解液的电池在 25 h 后电压急剧下降,说明锌枝晶已经刺穿隔膜,电池内部发生了短路,而使用含 LA 的电解液的电池展现出 2 300 h 以上的超长稳定循环,没有发生剧烈的电压波动或者短路,插图为电池在不同时期的电压曲线,可以看到充放电曲线一直保持正常平稳,说明了使用 30LA/ZS 电解液的电池负极/电解液界面十分稳定。

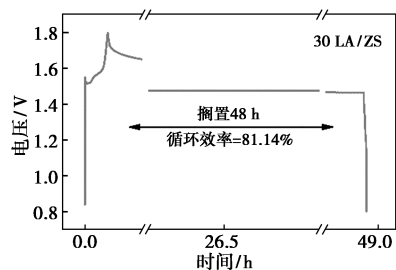
2.6 全电池测试

采用 MnO_2 为正极、锌金属作为负机组装了水系锌离子电池,用来研究 LA 添加剂对水系锌离子全电池电化学性能的影响(图 7)。





(g) 使用 ZS 电解液全电池自放电曲线



(h) 使用 30LA/ZS 电解液全电池自放电曲线

图 7 不同电解液 Zn || MnO₂ 全电池的
电化性能

如图 7(a) 所示,不同电解质下 Zn || MnO₂ 全电池的 CV 曲线呈现出两对相似的氧化还原峰,说明了全电池的电化学过程没有受到影响,在 1.2 V 和 1.3 V 对应的峰是 MnO₂ 在硫酸盐电解质下的特性^[20]。此外,加入 LA 添加剂后,氧化还原电流在 1.7 V 和 1.2 V 左右对应的峰有一定程度的增加,这表明电压极化更低且电荷转移电阻减小。

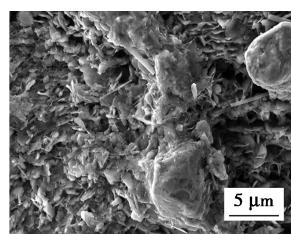
如图 7(b) 所示,测试的 EIS 曲线也证明了这一点,使用 30LA/ZS 电解液的 Zn || MnO₂ 全电池,其 EIS 曲线显示的阻抗相较于使用 ZS 电解液更低,表明了离子在电解液中的迁移和扩散速率的增强,这是因为乳酸分子发挥出对电解液/锌金属界面的调节作用,增强了电池的性能。如图 7(c) 所示,测试了使用不同电解质的全电池的倍率性能和图 7(d)、(e) 所示的恒流充放电曲线,使用 30LA/ZS 电解液的全电池表现出比使用 ZS 电解液更高的倍率性能,在不同的电流密度下,添加了 LA 的电解液都表现出更高的比容量和循环可逆性。

如图 7(f) 所示的不同电解液的全电池长循环测试图,使用 ZS 电解液的全电池初始容量仅有 204 mA·h/g,在 500 次循环的过程中不断衰减,容量保持率只有 29.9%。相比之下,使用 30LA/ZS 电解液的全电池初始容量为 226 mA·h/g,在 500 次循环后的容量保持率为 77.73%,表明了加入了 LA 添加剂减少了副产物和枝晶的生成,避免电池短路等

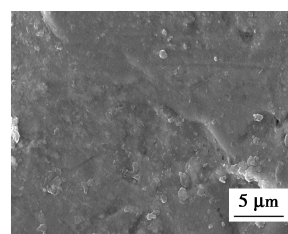
问题的出现,从而提升了全电池的性能。

此外,乳酸添加剂有效地抑制锌负极的寄生反应,从而改善了 Zn || MnO₂ 全电池的自放电行为。将电池充电至 1.8 V,静置 48 h 后,然后放电至 0.8 V。结果如图 7(g)、(h) 所示,使用 30LA/ZS 电解液的 Zn || MnO₂ 全电池的容量保持率为 81.14%,明显高于使用 ZS 电解液的全电池的 73.33%,说明了 LA 添加剂有利于电池的长期存储。

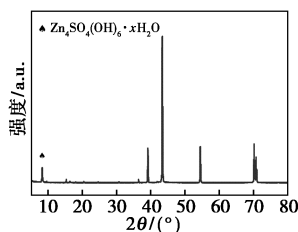
其中对循环后全电池中的锌负极表面状态也进行了 SEM 和 XRD 的表征,如图 8(a) 所示,使用了 ZS 的全电池在 500 次循环之后,锌负极表面显示出混乱的枝晶簇和明显的突起。如图 8(b) 所示,使用 30LA/ZS 电解液的全电池,在 500 次循环之后,锌负极保持着均匀平坦的表面,这表明了 LA 添加剂对锌负极表面状态的改善,进一步对锌负极进行 XRD 测试,结果如图 8(c)、(d) 所示,在 500 次循环之后,在使用 ZS 电解液的全电池表面检测出了明显的副产物 Zn₄SO₄(OH)₆·xH₂O,相对而言,对使用 30LA/ZS 电解液的全电池 500 次循环之后的表面的 XRD 检测结果显示副产物明显被抑制,由此可知 LA 添加剂有效地抑制了锌负极上的枝晶生长和副反应,改善 Zn || MnO₂ 全电池的性能。



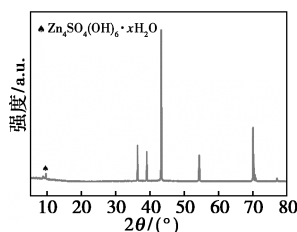
(a) 使用 ZS 全电池的
锌负极 SEM 图



(b) 使用 30LA/ZS 全电池的
锌负极 SEM 图



(c) 使用 ZS 全电池的锌负极
XRD 图



(d) 使用 30LA/ZS 全电池的
锌负极 XRD 图

图 8 对 500 次循环之后全电池锌负极
界面表征

因此,这种含有羟基又含有羧基的添加剂可以通过改善电解液/电极的界面状态,诱导锌离子均匀沉积,抑制锌负极上的寄生反应,从而提高了 MnO₂ 正极材料的电化学性能。

3 结论

将 LA 分子作为添加剂引入到硫酸锌电解液中, LA 分子能够吸附在锌负极表面, 降低界面阻抗, 促进了锌离子的扩散, 抑制锌负极上的枝晶和腐蚀等副反应, 提高了 Zn 金属负极的稳定性和可逆性。当电解液为 30LA/ZS 时, Zn || Zn 对称电池在电流密度为 5 mA/cm²、容量为 1 mA·h/cm²的情况下表现出超过 2 300 h 的超长循环稳定性, 在电流密度为 1 000 mA/g 下, Zn || MnO₂ 的全电池在 500 次循环后的容量保持率远高于使用 ZS 电解液的电池。这项工作为开发有机添加剂来实现高性能水系锌离子电池提供了一条新的途径。

参考文献

- [1] Liu Y, An Y, Wu L, *et al.* Interfacial chemistry modulation via amphoteric glycine for a highly reversible zinc anode[J]. *ACS Nano*, 2022, 17(1): 552-560.
- [2] Miao Z, Liu Q, Wei W, *et al.* Unveiling unique steric effect of threonine additive for highly reversible Zn anode[J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107145.
- [3] Wang Y, Zhao R, Liu M, *et al.* Suppressed water reactivity by zirconophilic-hydrophobic electrolyte additive for superior aqueous Zn metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(43): 2302707.
- [4] Ye T, Ma H, Tang S, *et al.* Suppression of zinc dendrites by bamboo-inspired additive for aqueous zinc battery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(48): 17468-17478.
- [5] Xu J, Lv W, Yang W, *et al.* In situ construction of protective films on Zn metal anodes via natural protein additives enabling high-performance zinc ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 11392-11404.
- [6] Lu H, Zhang X, Luo M, *et al.* Amino acid-induced interface charge engineering enables highly reversible Zn anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2103514.
- [7] Liang Z, Li C, Zuo D, *et al.* Achieving stable Zn metal anode through novel interface design with multifunctional electrolyte additive[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 102980.
- [8] 时文超, 刘宇, 张博冕, 等. 电解液添加剂稳定水系电池锌负极界面的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(5): 1589-1603.
- [9] 孙晴, 高筠. 水系锌离子电池的最新研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(17): 5-11.
- [10] Jiang R, Naren T, Chen Y, *et al.* Enhanced hydrogen bonding through strong water-locking additives for long-term cycling of zinc ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(49): 2411477.
- [11] Bu F, Gao Y, Zhao W, *et al.* Bio-inspired trace hydroxyl-rich electrolyte additives for high-rate and stable Zn-ion batteries at low temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(9): e202318496.
- [12] Shang Y, Kumar P, Musso T, *et al.* Long-life Zn anode enabled by low volume concentration of a benign electrolyte additive[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(26): 2200606.
- [13] Qiu M, Sun P, Qin A, *et al.* Metal-coordination chemistry guiding preferred crystallographic orientation for reversible zinc anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 463-470.
- [14] Dong H, Yan S, Li T, *et al.* Chelating dicarboxylic acid as a multifunctional electrolyte additive for advanced Zn anode in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 585: 233593.
- [15] Zhang Y, Yu F, Liu H, *et al.* Regulation of the solvation structure and electrode interface using a succinic acid additive for highly stable aqueous Zn batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(21): 12795-12802.
- [16] Liu H, Xin Z, Cao B, *et al.* Polyhydroxylated organic molecular additives for durable aqueous zinc battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(4): 2309840.
- [17] Niu B, Li Z, Luo D, *et al.* Nano-scaled hydrophobic confinement of aqueous electrolyte by a nonionic amphiphilic polymer for long-lasting and wide-temperature Zn-based energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1662-1675.
- [18] Wang H, Wang H, Zhang W, *et al.* Nicotinic acid additive with a double regulating mechanism for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(11): 6376-6386.
- [19] Meng H, Ran Q, Dai T Y, *et al.* Surface-alloyed nanoporous zinc as reversible and stable anodes for high-performance aqueous zinc-ion battery[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 128.
- [20] Chen H, Dai C, Xiao F, *et al.* Reunderstanding the reaction mechanism of aqueous Zn-Mn batteries with sulfate electrolytes: Role of the zinc sulfate hydroxide[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): e2109092. ■