Janus 隔膜助力高安全长续航锌电池

李超, 孙靖宇*

苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 江苏省先进碳材料与可穿戴能源技术重点实验室, 苏州 215006

* 联系人, E-mail: sunjy86@suda.edu.cn

Janus separator toward high safety and long life Zn batteries

Chao Li & Jingyu Sun*

Soochow Institute for Energy and Materials InnovationS (SIEMIS), Jiangsu Provincial Key Laboratory for Advanced Carbon Materials and Wearable Energy Technologies, College of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China

* Corresponding author, E-mail: sunjy86@suda.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0898

雅努斯(Janus)是古罗马神话中最原始的神灵之一, 据说古罗马的一种钱币上, 就铸有这位尊神的形象: 一手拿着开门的钥匙, 一手握着警卫的手杖. 传说中他具有两幅面孔, 每个面象征着对立的状态, 开始和结束, 过去和未来. 穿过雅努斯之门, 意味着状态的转变. 古罗马人在开始一件重要的事情的时候都会祈求雅努斯庇护, 这样事情就会顺顺利利. 而在现代材料科学的发展中, Janus 多用来指代具有两相结构和功能的设计, 科学家期待 Janus 设计能顺利地实现预期的目标.

例如在二次电池隔膜材料的发展中, 就经常用到 Janus 的设计理念. 隔膜在电池中的主要作用是避免正极和负极之间的物理接触, 防止电池发生短路引起的过热及爆炸. 为设计 Janus 隔膜, 研究人员通常的做法是在隔膜表面涂覆一层陶瓷材料或者碳材料, 以此提升二次电池的安全性, 但显然这样会增加电池的整体质量和体积, 进而牺牲能量密度, 无法满足目前可穿戴器件轻量化、柔性化的要求^[1]. 基于此问题, 我们根据前期研究基础, 在商用玻璃纤维隔膜上借助化学气相沉积技术, 实现了超薄层的垂直石墨烯的直接生长, 在不增加器件整体质量和体积的前提下构筑了 Janus 隔膜, 并将其应用于柔性水系锌电池中, 阻碍了锌负极枝晶的形成, 延长了电池寿命. 相关的研究成果发表在 *Advanced Materials* 上^[2].

近年来, 可穿戴设备市场发展迅猛, 这项结合了人工智能技术、柔性新材料技术和便携式能源技术于一体的新兴领域成为科学技术发展的高地. 其中, 储能设备作为可穿戴设备的主要部件, 对其发展有着关键作用. 水系锌电由于采用水作为电解液, 避免了有机电解液的毒性、易燃等缺点, 其在可穿戴设备电源应用方面具有广阔前景.

目前阻碍水系锌电大规模应用的瓶颈主要在于其电化学稳定性差和循环寿命不足, 这些问题主要来自锌金属负极在循环充放电过程中, 尤其是在较大电流下, 容易生长出凸起的锌枝晶, 从而刺穿原本起到阻隔作用的玻璃纤维隔膜, 造成电池短路; 此外还伴随着水分解产生的副产物和表面钝化的现象. 隔膜在电池中虽然常常被视为非活性组分, 不参与电池反应, 但又在方方面面影响着水系锌电的性能. 总的来说, 目前锌电领域隔膜改性方面的研究方兴未艾.

如何通过玻璃纤维隔膜的优化设计来提升电池的安全性? 我们团队前期在玻璃衬底上制备石墨烯方面做了大量的探索, 成功实现了在较低温度下玻璃纤维上石墨烯的直接生长^[3-5]. 结合这些前期基础, 我们设计在玻璃纤维的一面原位生长薄层的石墨烯作为三维导电骨架结构, 而另一面仍然绝缘起到隔绝正负极的作用, 这样就通过石墨烯修饰制备了 Janus 隔膜. 此设计可期实现两方面的作用: 一是其可视为锌金属负极的延伸, 可以为锌金属的沉积提供三维空间; 二是可降低局部电流密度和实现电场的均匀分布, 从而抑制了枝晶生长. 为了验证这一猜想, 我们通过常规的电化学测试手段对比了 Janus 隔膜和普通隔膜对电池性能的影响, 发现使用 Janus 隔膜的电池具有更好的循环寿命. 而利用电子显微镜和原子力显微镜观察也可以直观地发现使用 Janus 隔膜获得了更好的锌表面平整度.

为了更好地实现 Janus 隔膜在锌基电池中的应用, 其可控制备是关键. Janus 隔膜的制备主要涉及两个步骤: 第一步通过化学气相沉积(PeCVD)的方法原位制备了 Fresh 石墨烯隔膜, 第二步是通过表面等离子体(plasma)处理制备得到了最终的 Janus 隔膜. 为什么有这样两步处理呢?

首先,在 PECVD 的过程中以 CH_4 为碳源,会在隔膜的表面产生一些烃基污染,从而导致水系电解液难以浸润,所以通过 plasma 处理将这些污染物去除掉,可以很好地实现电解液的浸润;注意到这里是在 Janus 膜的绝缘面进行 plasma 处理,因此不会破坏薄层石墨烯的结构。其次,结合 Raman 和 X 射线光电子能谱(XPS)数据可以看到经过 plasma 处理后产生了更多的缺陷,同时也实现了石墨烯上 O 元素和 N 元素的掺杂。从有限元模拟分析的结果来看,相比于二维平面电极,垂直生长的石墨烯三维骨架结构可以有效地降低局部电流密度,进而减缓枝晶的生成,同时石墨烯骨架可以提供均匀分布的电场,因此可以实现均匀的锌沉积/剥离。再次,从对锌的原子结合能角度出发,通过密度泛函理论计算(DFT)分析了本征石墨烯以及不同杂原子掺杂石墨烯对锌的结合能,计算结果表明完美的石墨烯与锌的结合能较差,而通过 O、N 元素的掺杂使锌的亲合力得到了明显的提升,其中吡咯氮具有最高的亲锌结合能,这也与实验中元素分析表征吡咯氮的存在实现了相互佐证。

为了验证 Janus 隔膜在锌基储能体系中的效果,我们以商用活性炭作为正极材料,硫酸锌溶液为水系电解液,组装了锌离子混合电容器,这种储能器件有望实现高能量和高功率密度的协同。对比发现,采用 Janus 隔膜构建的锌

离子混合电容器相较于常规隔膜具有优异的倍率性能和循环性能,通过电化学阻抗分析进一步证实了 Zn/垂直石墨烯界面的建立降低了电荷转移电阻和离子扩散电阻,改善了 Zn 的沉积动力学。在 5 A g^{-1} 电流密度下,5000 个循环后仍然具有 93% 的容量保持率,远远高于常规隔膜 53% 的容量保持率。同时我们也构建了以电池材料 V_2O_5 为正极的锌离子电池,实现了 182 Wh kg^{-1} 的高能量密度,在 1000 个循环后仍有 75% 的容量保持率。为了测试其柔性性能,利用 Janus 隔膜组装了柔性器件并收集了在 30° 、 60° 、 90° 等各种弯曲角度下恒电流充放电情况。结果显示,在 90° 弯曲时仍具 97.8% 的容量保持率,表现出优异的机械柔韧性。而组装完成的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zn}$ 软包电池,通过串联可点亮 LED,显示了其可以作为便携式电子设备的可穿戴电源的应用潜力。

综上,本工作通过直接化学气相沉积技术及 plasma 处理制备了薄层石墨烯修饰的 Janus 隔膜,通过对电池非活性组分结构修饰实现了锌金属负极循环稳定性的提升,进而构建了具有更优异电化学性能的柔性水系锌离子电池,为未来高性能、低成本的锌电池的应用带来了广阔前景。同时,这种原位修饰隔膜的策略也对其他碱金属电池(Li、Na、K)具有一定的借鉴意义。随着电池安全性的提高,可穿戴设备也必将越来越多地走入我们的日常生活中。

推荐阅读文献

- 1 Zhao Z M, Zhao J W, Hu Z L, et al. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brighter-inspired interphase. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1938–1949
- 2 Li C, Sun Z T, Yang T, et al. Directly grown vertical graphene carpets as Janus separators toward stabilized Zn metal anodes. *Adv Mater*, 2020, doi: 10.1002/adma.202003425
- 3 Sun J Y, Chen Y B, Priyadarshi M K, et al. Direct chemical vapor deposition-derived graphene glasses targeting wide ranged applications. *Nano Lett*, 2015, 15: 5846–5854
- 4 Chen Y B, Sun J Y, Gao J F, et al. Growing uniform graphene disks and films on molten glass for heating devices and cell culture. *Adv Mater*, 2015, 27: 7839–7846
- 5 Wei N, Li Q C, Cong S, et al. Direct synthesis of flexible graphene glass with macroscopic uniformity enabled by copper-foam-assisted PECVD. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4813–4822