



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115004447 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(21) 申请号 202080076564.7

(22) 申请日 2020.09.03

(30) 优先权数据

62/895,455 2019.09.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/049142 2020.09.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/080694 EN 2021.04.29

(71) 申请人 佐治亚科技研究公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 N.刘 Y.吴 Y.张

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.

H01M 10/48 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

权利要求书4页 说明书34页 附图119页

(54) 发明名称

可深度充电的电池系统和方法

(57) 摘要

一种可深度充电的电池系统和方法,其中核/壳纳米级结构提供可深度充电阳极,其克服了涉及可溶性中间体或绝缘放电产物的传统电池材料的固有限制。可深度充电的电池系统和方法同时克服了钝化和溶解的困境。离子筛分概念应用于锌阳极,限制较大的锌酸盐离子并允许较小的氢氧根离子渗透,可以限制/防止ZnO溶解和电极形状变化。

1. 一种电极, 包括:

阳极核元件, 包括核材, 该核材具有核材钝化界面尺寸、核材固有溶解速率和核材析氢反应 (HER) 速率; 以及

形成核/壳结构的阳极核元件外表面上的保形壳涂层;

其中阳极核元件包括小于核材钝化界面尺寸的特征尺寸;

其中核材从核/壳结构中的溶解速率小于核材固有溶解速率; 以及

其中壳的HER速率小于核材的HER速率。

2. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 电极可深度充电。

3. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 电极具有大于50%的放电深度 (DOD)。

4. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 核材选自金属、金属氧化物、金属硫化物及其组合。

5. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 核材选自Zn、Li、Na、Mg、Ca、ZnO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、CaO、ZnS、Li<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>S、MgS、CaS及其组合。

6. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 保形壳涂层包括金属陶瓷。

7. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 保形壳涂层包含碳。

8. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 核/壳结构具有至少为核材放电比容量的理论极限的70%的放电比容量。

9. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 该电极的库仑效率大于约93.5%。

10. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 阳极核/壳结构通过在沉积循环系列上的保形壳涂层的层的沉积技术形成; 以及

其中, 在沉积循环系列之前的阳极核元件的形态与在沉积循环系列之后的核/壳结构的形态基本相同。

11. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 阳极核/壳结构通过原子层沉积 (ALD) 技术在ALD循环系列上的保形壳涂层的层形成; 以及

其中, 在ALD循环系列之前的阳极核元件的形态与ALD循环系列之后的核/壳结构的形态基本相同。

12. 根据权利要求1所述的电极, 其中:

阳极核元件为纳米棒结构;

核材包含ZnO; 以及

保形壳涂层包含TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>。

13. 根据权利要求12所述的电极, 其中, 特征尺寸是纳米棒结构的直径; 以及其中直径小于约2μm。

14. 根据权利要求13所述的电极, 其中, 直径小于约500nm。

15. 根据权利要求12所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度小于10nm。

16. 根据权利要求15所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度约为6nm。

17. 根据权利要求12所述的电极, 其中, 核/壳结构的放电比容量超过500mAh/g。

18. 根据权利要求1所述的电极, 其中:

阳极核元件是纳米颗粒;

核材包含ZnO; 以及

保形壳涂层包含碳。

19. 根据权利要求18所述的电极, 其中, 保形壳涂层包含无定形、微孔和导电碳。

20. 根据权利要求19所述的电极, 其中, 核/壳结构的组装形成Zn-pome微球(石榴状纳米多孔碳涂层ZnO簇)。

21. 根据权利要求20所述的电极, 其中, 每个Zn-pome微球的直径约为 $6\mu\text{m}$ 。

22. 根据权利要求20所述的电极, 其中, 每个Zn-pome微球包含大约 $10^5$ 个核/壳结构。

23. 根据权利要求18所述的电极, 其中, 特征尺寸是纳米颗粒的直径; 以及其中直径小于约 $2\mu\text{m}$ 。

24. 根据权利要求23所述的电极, 其中, 直径小于约 $100\text{nm}$ 。

25. 根据权利要求18所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度小于约 $15\text{nm}$ 。

26. 根据权利要求18所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度约为 $10\text{nm}$ 。

27. 根据权利要求20所述的电极, 其中, Zn-pome微球的放电比容量超过 $400\text{mAh/g}$ 。

28. 根据权利要求1所述的电极, 其中:

阳极核元件是纳米颗粒;

核材包含ZnO; 以及

保形壳涂层包含碳。

29. 根据权利要求28所述的电极, 其中, 保形壳涂层包括离子筛分碳壳。

30. 根据权利要求28所述的电极, 其中, 特征尺寸是纳米颗粒的直径; 以及其中直径小于 $2\mu\text{m}$ 。

31. 根据权利要求30所述的电极, 其中, 直径小于约 $100\text{nm}$ 。

32. 根据权利要求28所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度小于 $30\text{nm}$ 。

33. 根据权利要求28所述的电极, 其中, 保形壳涂层的厚度约为 $20\text{nm}$ 。

34. 一种可充电的电池系统, 包括:

阳极核/壳结构, 包括涂有 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 壳层的ZnO核;

水性电解质; 以及

阴极。

35. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 可充电的电池系统是可深度充电的。

36. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 可充电的电池系统就有大于50%的放电深度(DOD)。

37. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 每个核/壳结构都用作电通路并且具有电化学活性; 以及

其中, 锌从阳极核/壳结构中的溶解速率小于ZnO的固有溶解速率。

38. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 阳极核/壳结构包括纳米棒结构。

39. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 阴极包含 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

40. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 阳极核/壳结构由 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 的原子层沉积(ALD)技术在ALD循环系列上形成核; 以及

其中在ALD循环系列之前的核的形态与ALD循环系列之后的核/壳结构的形态基本保持相同。

41. 根据权利要求40所述的可充电的电池系统, 其中, ALD循环系列包括至少100个循环。

42. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 在电池的电化学循环系列中, 在电化学循环系列之后的核/壳结构的形态与电化学循环系列之前的核/壳结构的形态基本相同。

43. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 阳极核/壳结构的质量负载大于约 $1.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

44. 根据权利要求34所述的可充电的电池系统, 其中, 核具有核放电比容量;

其中核/壳结构具有核/壳放电比容量;

其中, 如果电池具有核电化学循环系列, 其定义为直到核放电比容量衰减到50%的循环次数;

则核/壳电化学循环系列定义为直到核/壳放电比容量衰减到50%的循环次数比核电化学循环系列长至少150%。

45. 一种可充电的电池系统, 包括:

阳极Zn-pome微球, 每个微球都包含一个石榴状组件, 由单个ZnO纳米颗粒组成, 该纳米颗粒涂有碳壳层;

水性电解质; 以及

阴极。

46. 根据权利要求45所述的可充电的电池系统, 其中, 可充电的电池系统是可深度充电的。

47. 根据权利要求45所述的可充电的电池系统, 其中, 由于碳壳层和Zn-pome微球的微观结构, Zn-pome微球被配置为具有离子筛分能力; 以及

其中Zn-pome微球中锌的溶解速率小于ZnO的固有溶解速率。

48. 根据权利要求45所述的可充电的电池系统, 其中, 阴极包含 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

49. 根据权利要求45所述的可充电的电池系统, 其中, Zn-pome微球是通过自下而上的微乳液方法形成的。

50. 一种可充电的电池系统, 包括:

阳极核/壳纳米颗粒, 包括涂有碳壳层的ZnO核;

水性电解质; 以及

阴极。

51. 根据权利要求50所述的可充电的电池系统, 其中, 可充电的电池系统是深度充电的。

52. 根据权利要求50所述的可充电的电池系统, 其中, 保形壳涂层包括离子筛分碳壳。

53. 根据权利要求50所述的可充电的电池系统, 其中, 核/壳纳米颗粒的直径小于约 $2\mu\text{m}$ 。

54. 根据权利要求50所述的可充电的电池系统, 其中, 核/壳纳米颗粒的直径小于约 $100\text{nm}$ 。

55. 根据权利要求52所述的可充电的电池系统, 其中, 保形壳涂层的厚度小于约 $30\text{nm}$ 。

56. 根据权利要求52所述的可充电的电池系统, 其中, 保形壳涂层的厚度约为 $20\text{nm}$ 。

57. 根据权利要求50所述的可充电的电池系统,其中,阴极包含 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

## 可深度充电的电池系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年9月3日提交的美国临时专利申请第62/895,455号的优先权，其全部内容和内容通过引用并入本文，如同在下文中完整阐述一样。

[0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0004] 不适用

[0005] 联合研究协议各方的名称

[0006] 不适用

[0007] 序列表

[0008] 不适用

[0009] 关于发明人或联合发明人先前披露的声明

[0010] 不适用

### 背景技术

#### 1. 技术领域

[0011] 本公开的各种示例性实施例总体上涉及能量承载的过程、方法和系统。它特别涉及可深度充电的电池系统和方法。

#### [0012] 2. 背景

[0013] 由于化石燃料的缓慢再生和气候变化、空气和水污染等环境问题，替代能源载体已受到追捧。事实上，化石燃料资源的枯竭导致能源需求稳步增长。

[0014] 正在寻求低成本、可靠和环保的可持续电化学能量存储(EES)系统。近年来对EES的广泛研究促进了便携式装置、电动汽车(EV)和电网规模储能系统应用技术的出现。

[0015] 当携带来自太阳能或风能的清洁电力时，电池有望缓解当前的能源和环境问题。多种电化学电池或“电池”是已知的，并且通常是通过电化学氧化还原反应将化学能转化为电能的装置。

[0016] 电池通常可以描述为包括三个组件：阳极，包含在电池放电期间(即在提供电力时)被氧化(产生电子)的材料，阴极，包含在电池放电期间被还原(接受电子)的材料，以及在阴极和阳极之间提供离子转移的电解质。放电时，阳极是电池的负极，阴极是正极。

[0017] 电池通常也可以分为“初级”电池，其中电化学反应基本上是不可逆的，因此电池一旦放电就无法使用，“次级”电池，其中电化学反应至少部分可逆，因此电池可以“充电”并多次使用。次级电池越来越多地用于许多应用中，因为它们方便(特别是在更换电池可能很困难的应用中)、降低成本(通过减少更换的需要)和环境效益(通过减少电池处理的浪费)。

[0018] 利用法拉第储能机制的次级电池是EES技术中最突出的系统。毫无疑问，锂离子电池(LIB)由于其高能量密度、重量轻和低自放电率，在便携式装置和电动汽车领域取得了巨大成功。由于这些原因，LIB仍然受到广泛关注。

[0019] 然而，LIB继续面临与安全性(使用易燃有机电解质)、能量密度、寿命以及对材料

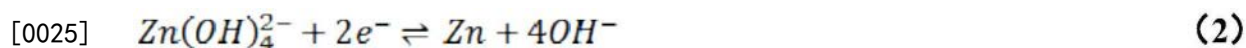
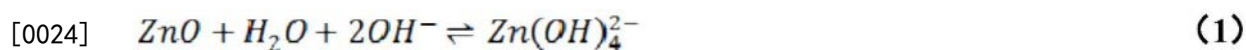
可用性(例如锂和钴金属)的担忧相关的挑战。特别是,电池安全是电动汽车应用中日益重要的问题。这些问题严重制约了电动汽车的普及和电网储能的发展。

[0020] 解决这些限制的一种方法包括研究氟化有机电解质和固态电解质作为易燃有机溶剂的替代品。实现超安全电池的另一种方法是开发与水性电解质兼容的电池化学成分。使用水性电解质的电池具有更高的安全性、离子传导性和成本效益。然而,成功的水性电池的一个主要障碍包括其狭窄的稳定电压窗口以及在电解水时发生的氢气和氧气的释放。

[0021] 中性和碱性电解质是锌阳极的两大类水性电解质。已经研究了中性电解质(例如“盐包水”电解质和熔融水合物电解质)中的可充电锌阳极。尽管如此,由于锌物质的化学和物理形式的急剧变化以及循环过程中严重的析氢副反应,在碱性电解质中深度循环锌阳极仍然具有挑战性。尽管存在挑战,但重要的是在碱性电解质中启用高度可充电的锌阳极以推动可充电锌空气电池的发展,因为空气阴极在动力学上更倾向于碱性电解质而不是中性电解质。

[0022] 尽管已经研究了用于锌-空气电池的非碱性电解质,但它们在空气阴极处的氧还原反应(ORR)和它们的析氧反应(OER)动力学是缓慢的。在碱性电解液中,有两个连续的锌转化反应(络合,方程式(1)和阳极,方程式(2))。

[0023] 这种固-溶-固机制本身就会导致锌阳极的钝化和溶解问题。

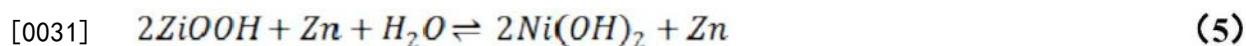
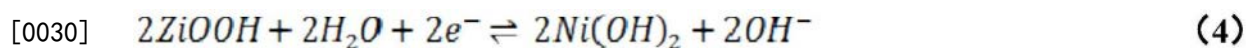


[0026] 这些问题是由于以下过程造成的:(i) 绝缘放电产物ZnO钝化了锌阳极的表面,阻止了后者进一步放电或再充电回金属锌,以及(ii) 中间体锌酸盐  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  可溶于碱性电解质,导致活性材料损失、电极上随机的ZnO沉淀以及电极在循环过程中的形貌变化。

[0027] 另外,析氢反应(HER)方程式(3)是锌阳极上的副反应。在pH值为14的碱性电解液中,Zn/ZnO标准还原电位(-1.26V vs标准氢电极(SHE))低于HER(-0.83V vs SHE)。因此,在充电过程中,HER在热力学上是有利的,这会导致库仑效率低、电解质干燥、气泡积聚,并最终导致电池失效。



[0029] 本文使用电池-气相色谱(GC)定量分析方法来确定HER对锌阳极容量损失的影响。阴极和总反应分别为:



[0032] 考虑到锌阳极,抑制HER的锌阳极应具有高库仑效率(放电容量/充电容量)。因此,对超安全、高能量和低成本EES装置的需求促使人们寻找新的储能技术。

[0033] 在水的稳定性窗口内,锌是一种有吸引力的阳极材料,因为它是最活泼的金属,对水是稳定的。可充电的锌基水性电池在大规模储能系统中具有巨大的潜力,因为它们具有每克820毫安时( $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ;以下简称“mAh/g”或类似单位)的高重量容量(比容量)和高体积容量为5854毫安时/立方厘米( $\text{mA} \cdot \text{h/cm}^3$ ;以下简称“mAh/cm<sup>3</sup>”、“mAh/mL”或类似单位)、成本效益以及在空气和水溶液中的高化学稳定性。因此,作为阳极,锌的体积容量大约是Li的三

倍(2062mAh/cm<sup>3</sup>)。由于不需要易燃的有机电解质,水性锌基电池不需要锂基电池所需的相对复杂的子系统,包括热管理、复杂的电子控制和结构保护来管理任何灾难性事件。

[0034] 通过使用水性电解质,锌基电池不仅更安全,而且可以在环境空气中制造,而不是在干燥的房间中制造,并且在运行过程中对水分和空气的耐受性要高得多。锌金属具有两个价电子且密度高,其体积容量是锂金属的三倍。在各种锌基电池中,锌-空气的理论体积能量密度(energy density)为4400瓦时/升(W·h/L;以下简称“Wh/L”或类似单位),即是传统锂离子电池(1400Wh/L)的三倍以上,接近锂硫电池(5200Wh/L)。初级锌空气电池已经成为助听器的首选电池,助听器需要极高的能量密度和安全性。最后,锌含量丰富、成本低廉且对环境无害,使其适合大规模应用。

[0035] 与经历嵌入和脱嵌的LIB石墨主体阳极相比,锌阳极在含水电解质中的充电/放电过程期间经历溶解/沉淀、络合和还原/氧化重复过程。锌阳极上的总体反应是:

[0036] 由于这种溶解/沉淀循环,阻碍在下一代电池中大规模应用锌的长限制是由于枝晶生长、形状变化等原因造成的可充电性差,和钝化。

[0037] 由于固-溶-固机制、放电产物(ZnO)的绝缘性质和水稳定性窗口,水性电池的可充电锌阳极面临的主要挑战包括:(1) ZnO(可溶性绝缘放电产物)钝化未反应的锌表面,导致活性材料利用率低,可充电性差;(2) ZnO溶解导致锌在随机位置发生沉积,导致连续循环后电极形态发生变化和枝晶生长。在贫电解质配置中,锌枝晶可以穿透隔膜使电池短路;以及(3) 锌阳极上的H<sub>2</sub>释放会影响库仑效率。尤其是在电解液量有限的密封电池(而不是常用的饱和氧化锌的烧杯电池)中,析氢会使电解液变干,提高电池的内部压力,气泡会阻塞离子通路,从而导致库仑效率低(≈60%),甚至电池突然失效。

[0038] 当 $Zn(OH)_4^{2-}$ 和/或Zn<sup>2+</sup>离子不均匀沉积时,在充电过程(即锌金属的电沉积)中形成锌枝晶,沿能量有利的结晶方向发生更快的生长,导致内部电路短路。此外,在充电过程中,锌酸盐离子的不完全还原以及锌电极材料的不均匀重新分布会导致电极在许多充电/放电循环中特定区域的致密化,从而导致可用容量的损失。

[0039] 除了锌电极的枝晶形成和形状变化外,大块锌阳极上的钝化层缩短了循环寿命,因为活性锌转化为相对绝缘的ZnO,增加了锌电极的内阻。这种钝化抑制了放电过程,因为锌表面上的绝缘ZnO膜阻止了放电产物和/或氢氧根离子的迁移,导致充电/放电循环的能量效率显着损失。虽然已经研究了锌阳极在碱性电解质中的钝化机理,但尚未提出解决该问题的有效方法。

[0040] 过去已经尝试克服钝化、溶解和HER的挑战中的一个或两个。例如,最近尝试通过改变锌电极设计来减轻锌电极的枝晶形成和形状变化。一方面,制备了一种3D锌海绵阳极,以提高锌基电池的可充电性。尽管这种设计提高了锌电池的性能,但问题仍然存在:(1) 钝化仍然存在于3D锌阳极中,尤其是在高放电深度(DOD)的情况下;(2) 更大的电极-电解质接触面积加速了锌的溶解,导致形状变化和容量衰减;以及(3) 由于海绵锌的多孔性和放电深度低,体积容量降低。

[0041] 在另一项研究中,使用具有碳涂层的锌阳极来提高防腐性能。然而,这些研究中的大多数不能同时克服溶解和钝化问题。在这些研究中,尽管纳米级碳包覆的氧化锌颗粒被用作可充电锌电池的阳极材料,但在缓解溶解问题方面仍有相当大的改进空间。通过复杂的共沉淀法或球磨法合成了由微米级ZnO球组成的阳极,提高了电极的振实密度,但钝化问

题仍有待解决。

[0042] 此外,一些使用温和电解质的锌电池系统,如 $\text{ZnSO}_4\text{-MSO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ )、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2\text{-LiTFSI}$ ,其中昂贵的TFSI盐应用成本较低的盐代替,以有效地减轻锌枝晶的生长。然而,锌阳极在碱性电解质中的可逆性是开发一些具有高比能量密度( $5200\text{Wh/kg}$ )的高度可充电锌空气电池的一个重要问题。

[0043] 在电池测试方案方面,大多数先前的锌阳极性能结果是使用烧杯电池而不是封闭电池(圆柱形电池或纽扣电池)获得的。在这些烧杯电池中,丰富的电解质显著降低了电池的整体比容量。此外,由于在这些烧杯电池中使用了饱和 $\text{ZnO}$ 的电解液,由于电解液中 $\text{ZnO}$ 的外包不可避免地减少了锌酸盐,因此很难归因于活性材料的贡献并计算电池的性能。这些电池的性能不能反映实际商业电池中的实际情况,其中合理的电解质含量是高体积和重量容量的关键因素。

[0044] 这些有问题的常规电池测试方案引发了几个问题:(1)电解质的量超过电极材料的量 $\approx 1000$ 倍,这降低了整体能量密度并涵盖了电解质副反应的问题;(2)开孔结构涵盖了气体逸出和孔膨胀的问题;(3)电解液通常用 $\text{ZnO}$ 饱和以延长循环寿命。然而,溶解在电解液中的 $\text{ZnO}$ 的容量是所用活性材料的250倍(例如,假设 $10\text{mL}$ 电解液和通过电感耦合等离子体测量的 $\text{ZnO}$ 溶解度约为 $0.256\text{mol/L}$ ),计算比容量时不计算溶解的 $\text{ZnO}$ 的质量。未能评估活性材料的真实性能;(4) $\text{Zn}$ 的利用率通常较低( $<50\%$ ),延长了循环寿命,但降低了整体能量密度。

[0045] 如上所述,与 $\text{Li-S}$ 电池相比, $\text{Zn-空气}$ 电池的优势在于 $\text{Zn}$ 比 $\text{Li}$ 更经济,并且由于不存在易燃有机液体,电池更安全,这使得 $\text{Zn}$ 基电池成为电动汽车和大规模储能的有吸引力的候选者。最近在中性或弱酸性条件下的可充电锌阳极材料方面取得了进展,消除了 $\text{ZnO}$ 钝化 $\text{Zn}$ 表面的担忧。

[0046] 然而,为了使 $\text{Zn}$ 基水性电池具有比现有技术 $\text{LIB}$ 更高的比能量,必须使用氧阴极,这有利于碱性电解质(例如 $\text{KOH}$ )以促进 $\text{ORR}$ 和 $\text{OER}$ 。尽管开发高效的 $\text{ORR}$ 和 $\text{OER}$ 电催化剂可以降低极化并提高锌空气电池的往返能量效率,但它们的可逆性主要受到锌阳极的限制,而锌阳极却很少受到关注。

[0047] 从以上所述,显然需要对电池技术进行改进。电池可以通过构成阳极、阴极和电解质这三个主要组件中的每一个的特定材料来表征。选择这些组件可以产生具有特定电压和放电特性的电池,这些特性可以针对特定应用进行优化。

[0048] 尽管已经证明了锌阳极在弱酸性电解液中的稳定循环,但碱性电解液对于锌-空气电池来说是理想的,因为氧阴极在碱性电解液中具有最小的过电势。然而,由于多重挑战,仍然缺乏在贫碱性电解液(电解液与电极的质量比 $<100:1$ )中可深度充电( $>50\%\text{DOD}$ )的锌阳极。

[0049] 增加益处的特别丰富的途径涉及通过限制与阳极、阴极和电解质的选择相关的钝化和溶解问题来改进可充电性和比容量。虽然上面讨论了 $\text{Zn}$ 与 $\text{Li}$ ,但各种化学物质可以提供所寻求的改进。示例性电极将包括阳极核元件,该阳极核元件包含核材,该核材具有钝化界面尺寸和固有溶解速率,以及在阳极核元件外表面上形成核/壳结构的保形壳涂层,其中阳极核元件包括小于核材钝化界面尺寸的特征尺寸,并且其中核材从核/壳结构的溶解速率小于固有溶解速率。此外,壳应该由对 $\text{HER}$ 作为副反应将水还原成氢的活性低的材料制

成。

## 发明内容

[0050] 在本发明的示例性实施例中,核/壳纳米级结构提供可深度充电的阳极,并且可以克服涉及可溶性中间体或绝缘放电产物的其他电池材料的固有限制。

[0051] 从具有高表面积的材料开始可以避免钝化层问题。然而,溶解问题更为严重。另一方面,无孔涂层可以防止ZnO溶解,但也会阻止锌氧化还原反应发生所必需的OH<sup>-</sup>传输。因此,同时解决钝化和溶解的困境是一个答案。

[0052] 虽然具体的示例性实施例公开了特定的金属、涂层、厚度,但本发明包括无数核材/涂层,其通过从孔径、孔隙率和表面电荷方面优化核和壳材料,导致各种阳极性能和稳定性的提高。本文考虑了许多具有受控离子筛分和HER抑制特性的材料。设计原则可以应用于大规模生产的起始材料的其他形态(例如颗粒)。机械理解和设计原则涵盖了许多类型的可充电高能水性电池。

[0053] 使用选择性膜按大小分离离子和分子的概念是已知的。具有可控孔径和渗透性的各种材料,例如石墨烯、氧化石墨烯、聚合物和金属碳化物膜,已被证明在各种应用中具有离子筛分能力。将离子筛分概念应用于锌阳极,以限制较大的锌酸盐离子并允许较小的氢氧根离子渗透,可以限制/防止ZnO溶解和电极形状变化。

[0054] 在本发明的示例性实施例中,电极包括阳极核元件,该阳极核元件包含锌核材,该核材具有大约2 $\mu$ m的核材钝化界面尺寸、核材固有溶解速率和核材析氢反应(HER)速率。

[0055] 电极还包括在阳极核元件外表面上的TiO<sub>2</sub>保形壳涂层,从而形成ZnO@TiO<sub>2</sub>核/壳结构。电极可以是用抑制析氢反应的离子筛分涂层密封的亚微米锌阳极。ZnO纳米棒涂有TiO<sub>2</sub>,同时克服了钝化、溶解和析氢问题。当在贫电解液中以100%的放电深度循环时,它实现了卓越的可逆深度循环性能,具有约616mAh/g的高放电容量和约93.5%的库仑效率。它还可以在烧杯电池中深度循环约350次。

[0056] 在一个示例性实施例中,电极还包括在阳极核元件外表面上的TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>保形壳涂层,从而形成ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>核/壳结构。阳极核元件是纳米级的,以包括小于锌钝化界面尺寸的特征尺寸。阳极核元件可以是直径小于约2 $\mu$ m,更优选小于约500nm的纳米棒。

[0057] 来自核/壳结构的锌的溶解速率小于Zn固有溶解速率,因为相对薄(具有小于约10nm的厚度)和保形TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>涂层减轻了Zn在碱性电解质中的溶解。

[0058] ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>核/壳纳米棒结构提供可深度充电的Zn阳极。ZnO的小直径限制了完全防止钝化,并允许接近充分利用活性材料,而相对薄且保形的TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>涂层不仅减轻了Zn的溶解,而且机械地保持了纳米结构的形态,并将电子传递到纳米棒。因此,与块状锌箔和未涂覆的ZnO纳米棒阳极相比,ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>核/壳纳米棒阳极具有优异的比容量和循环寿命。

[0059] ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>核/壳纳米棒阳极的放电容量大约是未涂覆的ZnO纳米棒阳极的两倍。令人惊讶的是,ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的比放电容量比传统锌阳极高得多,约为508mAh/g。此外,它可以在烧杯电池中深度循环超过约640次(超过64天),并且在启停条件下循环时可以提供出色的长期电化学性能(超过大约7500次循环)。

[0060] 在本发明的另一个示例性实施例中,电极包含阳极核初级元素,该阳极核初级元素包含锌的核材,该核材具有大约2 $\mu$ m的核材钝化界面尺寸、核材固有溶解速率和核材HER

率。

[0061] 电极还包括在阳极核初级元件外表面上的碳保形壳涂层,从而形成ZnO@C核/壳结构。阳极核初级元件是纳米级的,以包括小于锌钝化界面尺寸的特征尺寸。阳极核初级元件可以是直径小于约2 $\mu$ m的颗粒,更优选直径小于约100nm的纳米颗粒(NP)。

[0062] 锌从核/壳结构中的溶解速率小于Zn固有溶解速率,因为相对薄(具有小于约15nm的厚度)和保形无定形、微孔和导电碳涂层减轻了Zn溶于碱性电解液。

[0063] 这些核/壳结构的集合体(次级簇)形成了Zn-pome微球(石榴状纳米多孔碳涂层ZnO簇)。每个次级簇/Zn-pome微球的大小可以约为6 $\mu$ m,并且包含大约 $10^5$ 个ZnO NP,它们分别由无定形、微孔和导电碳壳包裹,在循环过程中减缓锌酸盐中间物质的溶解。壳通过减少电极-电解质接触面积进一步抑制锌溶解。

[0064] 纳米级石榴结构的Zn阳极可以经由自下而上的微乳液方法制造。如所公开的,在Zn-pome中,初级ZnO NP组装成次级簇,之后它们被单独地封装在导电的微孔碳框架中。ZnO NP的小尺寸克服了钝化的问题,而次级结构和离子筛分碳壳缓解了溶解问题。

[0065] 电感耦合等离子体(ICP)分析证实,Zn从Zn-pome阳极溶解得到有效抑制,与碱性水性电解质中的常规ZnO阳极相比,循环寿命显著延长。Zn-pome阳极在长期静止后仍能保持其容量。这种性能是在恶劣但实用的条件下实现的:有限量的电解质、密封的纽扣电池和大约100%的DOD。

[0066] 在本发明的另一个示例性实施例中,电极包含阳极核初级元件,该阳极核初级元件包含锌的核材,该核材具有约2 $\mu$ m的核材钝化界面尺寸、核材固有溶解速率和核材HER率。

[0067] 电极还包括在阳极核元件外表面上的离子筛分碳的保形壳涂层,从而形成ZnO@C核/壳结构。阳极核初级元件是纳米级的,以包括小于锌钝化界面尺寸的特征尺寸。阳极核初级元件可以是直径小于约2 $\mu$ m的颗粒,更优选直径小于约100nm的纳米颗粒(NP)。

[0068] 锌从核/壳结构中的溶解速率小于Zn固有溶解速率,因为相对薄(具有小于约30nm的厚度)和保形离子筛分碳涂层可减轻碱性电解质中的锌溶解。

[0069] 离子筛分碳纳米壳涂覆的ZnO纳米颗粒阳极可以以可扩展的方式合成,具有可控的壳厚度。纳米级ZnO可防止钝化,而微孔碳壳可减缓Zn物质的溶解。在极其苛刻的测试条件下(封闭电池、贫电解质、无ZnO饱和),与锌箔和裸ZnO纳米颗粒相比,这种锌阳极表现出显著提高的性能。离子筛分纳米壳可以有利于其他电极,例如锂硫电池的硫阴极。

[0070] 在本发明的另一个示例性实施方案中,电极包括包含核材的阳极核元件,该核材具有核材钝化界面尺寸、核材固有溶解速率和核材析氢反应(HER)速率,形成核/壳结构的阳极核元件外表面上的保形壳涂层,其中阳极核元件包括小于核材钝化界面尺寸的特征尺寸,其中核材从核/壳结构中的溶解速率小于核材固有溶解速率;并且其中壳的HER速率小于核材HER速率。

[0071] 电极可以是可深度充电的。

[0072] 电极可以具有大于50%的DOD。

[0073] 核材可选自金属、金属氧化物、金属硫化物及其组合。

[0074] 核材可以选自Zn、Li、Na、Mg、Ca、ZnO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、CaO、ZnS、Li<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>S、MgS、CaS及其组合。

[0075] 保形壳涂层可以包括金属陶瓷。保形壳涂层可以包含碳。

- [0076] 核/壳结构可以具有至少为核材放电比容量的理论极限的70%的放电比容量。
- [0077] 电极可以具有大于约93.5%的库仑效率。
- [0078] 阳极核/壳结构可以通过在沉积循环系列上的保形壳涂层的层的沉积技术形成,并且其中在沉积循环系列之前阳极核元件的形态与沉积循环系列之后核/壳结构的形态基本相同。
- [0079] 阳极核/壳结构可以通过原子层沉积 (ALD) 技术在ALD循环系列上的保形壳涂层的层形成;以及其中,在ALD循环系列之前的阳极核元件的形态与ALD循环系列之后的核/壳结构的形态基本相同。
- [0080] 在本发明的另一个示例性实施例中,阳极核元件是纳米棒结构,核材包括ZnO,并且保形壳涂层包括 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 。
- [0081] 纳米棒的直径可以小于约2 $\mu\text{m}$ 。纳米棒的直径可以小于约500nm。
- [0082] 保形壳涂层可以具有小于10nm的厚度。保形壳涂层可以具有小于约6nm的厚度。
- [0083] 在本发明的另一个示例性实施例中,阳极核元件是纳米颗粒,核材包括ZnO,并且保形壳涂包括碳。
- [0084] 保形壳涂层可以包括无定形的、微孔的和导电的碳。
- [0085] 核/壳结构的组装可以形成Zn-pome微球(石榴状纳米多孔碳涂层ZnO簇)。每个Zn-pome微球的直径约为6 $\mu\text{m}$ 。每个Zn-pome微球可以包含大约 $10^5$ 个核/壳结构。
- [0086] 纳米颗粒的直径可以小于约2 $\mu\text{m}$ 。纳米颗粒的直径可以小于约100nm。
- [0087] 保形壳涂层可以具有小于15nm的厚度。保形壳涂层可具有小于约10nm的厚度。
- [0088] 在本发明的另一个示例性实施例中,阳极核元件是纳米颗粒,核材包括ZnO,并且保形壳涂层包括离子筛分碳壳。
- [0089] 在本发明的另一个示例性实施例中,可充电的电池系统包括阳极核/壳结构,该阳极核/壳结构包括涂有 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 壳层的ZnO核、水性电解质和阴极。
- [0090] 在本发明的另一个示例性实施例中,可充电的电池系统包括阳极Zn-pome微球,每个微球包括涂有碳壳层的单个ZnO纳米颗粒的石榴状组件、水性电解质和阴极。
- [0091] 在本发明的另一个示例性实施例中,可充电的电池系统包括阳极核/壳纳米颗粒,该阳极核/壳纳米颗粒包括涂覆有离子筛分碳的壳层的ZnO核、水性电解质和阴极。
- [0092] 在每个可充电的电池系统中,可充电的电池系统可以是可深度充电的。
- [0093] 在每个可充电的电池系统中,可充电的电池系统以具有大于50%的DOD。
- [0094] 在每个可充电的电池系统中,阴极可以包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。
- [0095] 在每个可充电的电池系统中,阳极核/壳结构可以通过在沉积循环系列上的核上的保形壳的沉积技术形成,并且其中在沉积循环系列之前的核的形态可以与沉积循环系列之后的核/壳结构的形态基本保持相同。
- [0096] 在结合所附描述、权利要求和附图阅读以下说明书时,本公开的这些和其他目的、特征和优点将变得更加明显。

## 附图说明

- [0097] 并入并构成本说明书一部分的附图说明了以下描述的几个方面。
- [0098] 图1说明了碱性电解液中锌阳极的典型问题以及通过克服这些问题设计的高性能

锌阳极,并且包括锌阳极的钝化(图1A)和溶解(图1B)问题的示意图。图1C是电池-GC定量分析方法的示意图,该方法通过测量锌阳极充放电1个循环后反应器中放出的 $H_2$ 来定量鉴定HER对锌阳极的库仑效率的影响。图1D说明了在Zn-Ni电池中锌阳极上的充电容量分布。锌阳极的容量损失几乎完全由HER引起。因此,抑制HER的锌阳极应具有高库仑效率。

[0099] 图2A-C表示用于定量鉴定HER对锌阳极的库仑效率的影响的电池-GC定量分析方法的示意图(图2A)、实验装置(图2B)和反应器设计(图2C)。PRR:减压调节器;MFC:质量流量控制器;GC:气相色谱。

[0100] 图3A-B包括图1C和2A-C的Zn-Ni电池系统在充电期间发生的电极反应的曲线图(图3A)和示意图(图3B)。

[0101] 图4是本发明的HER抑制密封纳米棒(HSSN)锌阳极设计原理的示意图:密封亚微米尺寸阳极具有HER抑制离子筛分涂层以在碱性电解质中同时克服钝化、溶解和析氢问题。

[0102] 图5A-C说明HSSN阳极的制造。碳纸(图5A)、ZnO纳米棒阳极(图5B)和HSSN阳极(图5C)的示意图和扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0103] 图6A-C是未涂覆的ZnO纳米棒阳极的SEM图像,其中ZnO纳米棒的质量负载范围为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0104] 图7A是 $TiO_2$ 涂覆过程的示意图。图7B-C是在 $TiO_2$ 涂覆之前(图7B)和之后(图7C)的ZnO纳米棒的SEM图像。图7D是目前的HSSN阳极的SEM图像和元素映射。

[0105] 图8-11是从目前的HSSN阳极收集的单个 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的表征。图8A-8C包括 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的扫描透射电子显微镜(STEM)图像和元素映射。

[0106] 图9A-B显示了Zn和Ti元素的空间分布以及核和壳区域中的能量色散X射线(EDX)光谱。

[0107] 图10是 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的透射电子显微镜(TEM)衍射图像,显示了六方ZnO的衍射图案。 $A[002]$ ;  $B[110]$ ;  $C[112]$ 。

[0108] 图11是 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的TEM图像,显示了 $TiO_2$ 涂层的厚度( $\sim 30\text{nm}$ )。

[0109] 图12A-C是在蚀刻掉ZnO之后本发明的HSSN阳极的变化幅度的SEM图像。

[0110] 图13呈现ICP结果,显示在将本发明的HSSN和未涂覆的ZnO阳极浸泡在4M KOH溶液中之后溶解的Zn浓度。HSSN阳极中90%的ZnO溶解被抑制,这意味着 $TiO_2$ 涂层有效地阻挡了锌酸盐离子。

[0111] 图14A-B是未涂覆的ZnO(图14A)和HSSN(图14B)阳极在4M KOH溶液中浸泡后的变化幅度SEM图像和元素映射。HSSN阳极中Zn的保留支持了 $TiO_2$ 涂层可以有效阻挡锌酸盐离子的假设。

[0112] 图15是充电前后未涂覆的ZnO和HSSN阳极的X射线衍射(XRD)图谱。充电后HSSN阳极的弱ZnO峰值来自残留的未反应ZnO。

[0113] 图16-17是未涂覆的ZnO阳极(图16)和HSSN阳极(图17)充电之前和之后的SEM图像。

[0114] 图18-19是未涂覆的ZnO纳米棒阳极(图18)和HSSN阳极(图19)在使用 $25\mu\text{L}$ 电解质进行五次恒电流循环后的SEM图像。它们在约 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 下循环充电2小时,然后以约 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流放电至1.5V。两个阳极上ZnO纳米棒的质量负载为 $\sim 3.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0115] 图20是充电后 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的STEM图像。

[0116] 图21是充电后 $\text{ZnO@TiO}_2$ 纳米棒的STEM图像和元素映射。在图17和20-21中使用了相同的阳极样品。

[0117] 图22是充电后目前的HSSN阳极的SEM图像和元素映射。

[0118] 图23A-B是图解未涂覆的 $\text{ZnO}$ 和HSSN阳极的比表面积(BET)孔宽分布(图23A)和表面积(图23B)的图。在 $\text{TiO}_2$ 涂层之后,测量纳米孔,这表明 $\text{TiO}_2$ 涂层是纳米多孔的。

[0119] 图24是 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极的X射线光电子能谱(XPS)调查。在 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层中O与N的原子比约为6.66。

[0120] 图25是在4M KOH电解质中的三电极电池的示意图,其中 $\text{TiO}_2$ 或 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 电极作为工作电极,Hg/HgO电极作为参比电极,并且Pt箔作为对电极。

[0121] 图26是TiN ALD配方的示意图。

[0122] 图27显示了 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 和 $\text{TiO}_2$ 电极的IR校正极化曲线。在任何固定电位下, $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 电极上的析氢都比 $\text{TiO}_2$ 电极严重。扫描速率:2mV/s。

[0123] 图28显示了CP基材、 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 和 $\text{TiO}_2$ 电极的IR校正极化曲线。HER可以随着 $\text{TiO}_2$ 的存在而被抑制。CP:碳纸。扫描速率:2mV/s。

[0124] 图29A是 $\text{TiO}_2$ 涂层的XPS测量光谱。图29B是 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层的XPS测量光谱。图29C是显示使用四点探针系统测量的 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 和 $\text{TiO}_2$ 涂层的薄层电阻和电阻率的表格。

[0125] 图30A显示了 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -1和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -2簇的基本模型,图30B显示了每个簇的吸附自由能图。

[0126] 图31A显示了 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -3和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -4簇的基本模型,图31B显示了每个簇的吸附自由能图。

[0127] 图32是簇(M)和吸附H的簇(M-H)的模拟能量、结合能和自由能的汇总表。簇中的原子:最小的“原子”,N;较大,H;更大,Ti;最大,O。

[0128] 图33说明了ICP结果,显示了在将未涂覆的 $\text{ZnO}$ 、HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极浸泡在4M KOH溶液中之后溶解的Zn浓度。在HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极中抑制了90%的 $\text{ZnO}$ 溶解。这表明HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极具有非常相似的离子筛分能力。

[0129] 图34包含 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极在4M KOH溶液中浸泡后的SEM图像和元素映射。 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极中Zn的保留支持 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层可以有效阻挡锌酸盐离子。

[0130] 图35A显示了袋式电池的电池组件,而图35B显示了组装的袋式电池。隔膜直径为1.5cm。阳极直径为1cm。

[0131] 图36显示了以HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 作为阳极的Zn-Ni电池的电压曲线。本发明HSSN阳极的库仑效率更高,HER抑制能力更好。

[0132] 图37A显示了 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 和HSSN阳极在100%DOD的贫电解质中的循环性能。图37B显示了HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极在各种C速率下的循环性能。充电状态:20%。

[0133] 图38A-B是图解HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极的BET孔宽分布(图38A)和表面积(图38B)的图示。

[0134] 图39是显示本申请HSSN阳极与常规锌基阳极(100%DOD)在碱性电解质中的库仑效率比较的表格。

[0135] 图40显示了目前的HSSN阳极在40%DOD的贫电解质中的循环性能。

[0136] 图41说明了目前的HSSN阳极在40%DOD的贫电解质中的充电-放电曲线。

[0137] 图42是CP-TiO<sub>2</sub>和HSSN电极的CV曲线。在电化学反应过程中,TiO<sub>2</sub>对容量没有贡献。扫描速率:10mV/s。

[0138] 图43是HSSN阳极在电池故障之前和之后的光学显微镜图像。

[0139] 图44显示了目前的HSSN阳极在具有大量电解质的烧杯电池中的循环性能,DOD为100%。

[0140] 图45A-B是在40%DOD的贫电解质(图45A)和在100%DOD下具有大量电解质的烧杯电池(图45B)中循环的HSSN阳极的电压曲线(从第50次循环到第70次)。

[0141] 图46是在碱性电解质中的电解质-放电容量(E/DC)比和库仑效率方面比较目前的HSSN阳极与常规锌基阳极的表格。0号阳极的DOD为40%。剩余的1-22号阳极的DOD为100%。

[0142] 图47经由图表说明了HSSN阳极和传统阳极(具有100%DOD)在E/DC比和库仑效率方面的比较。

[0143] 图48是另一个类似于图1A的锌电极在电化学循环期间的形态变化的示意图,其中现有技术的Zn箔由于ZnO钝化层而显示出非常低的利用率(<1%)。临界钝化尺寸约为2μm,如箔片上方所示。

[0144] 图49是Zn箔在10mA下的1次循环充放电测试图,表明Zn箔只能提供约1.7mAh容量(1%利用率),充电容量仅为放电容量的1/5。

[0145] 图50是Zn网(Dexmet)上的ZnO钝化层的SEM图像,其通过在1mA下用10μL电解质对Zn网放电而形成。使用的隔膜是Celgard 3501。

[0146] 图51是锌电极在电化学循环过程中的形态变化示意图,其中现有技术的未涂覆的ZnO纳米棒的特征尺寸小于临界钝化尺寸,然而,大的电极-电解质表面积加速了阳极溶解并促进电极形状变化。

[0147] 图52是锌电极在电化学循环过程中的形态变化示意图,其中本发明的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的形状在使用本发明的密封纳米棒结构的循环过程中保持不变。

[0148] 图53是TiN ALD配方的示意图。

[0149] 图54A-54C是烧杯电池(图54A)、纽扣电池(图54B)和Zn-Ni单纽扣电池(图54C)的可扩展性的图片。顶部和底部外壳的直径约为2厘米。隔膜的直径约为1.5厘米。工作电极(WE)的直径约为1cm。

[0150] 图55是袋式电池的光学图片。

[0151] 图56是本发明的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>核/壳纳米棒阳极的制造过程的示意图。

[0152] 图57是ZnO纳米棒阳极的低放大率SEM图像。

[0153] 图58A-58C是具有不同质量负载的三个ZnO纳米棒阳极的高放大率SEM图像。

[0154] 图59是ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的SEM图像。

[0155] 图60是ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的TEM图像。

[0156] 图61是ZnO@100TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像,显示了TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>涂层的厚度(~6.1nm)。

[0157] 图62是ZnO@100TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的HRTEM图像,显示了ZnO的晶格,[002], $d \approx 0.26\text{nm}$ 。

[0158] 图63是ZnO@100TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的电子衍射图,显示了ZnO的衍射图。A[002];B[200];C[202]。

[0159] 图64是ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的SEM图像和元素映射。

[0160] 图65-67是ZnO纳米棒和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的XPS调查图(图65);Zn 2p峰的高分辨率XPS光谱(图66);以及Ti 2p峰的高分辨率XPS光谱(图67)。图59-67中所示的样品均通过ALD沉积100个循环。

[0161] 图68-69是具有200次循环ALD的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的XPS测量光谱(图68)和高分辨率Zn 2p和Ti 2p光谱(图69)。

[0162] 图70说明了ICP结果和图像(插图),显示了将ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>和未涂覆的ZnO阳极浸泡在4M KOH溶液中之后的溶解Zn浓度。

[0163] 图71-72是未涂覆的ZnO纳米棒阳极(图71)和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极(图72)在用25  $\mu$ L电解质充电2小时之前和之后的SEM图像。

[0164] 图74是约0.5mg/cm<sup>2</sup> ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在25  $\mu$ L电解质以1C速率恒流充电1小时后具有200个循环ALD的SEM图像。锡用作阳极集电器。

[0165] 图74是充电2小时后ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的SEM图像和元素映射。

[0166] 图75是充电2小时后ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的TEM图像。图72和74-75来自具有100个循环ALD的相同阳极样品。

[0167] 图76是ZnO纳米棒和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在充电前后的XRD结果。ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在充电200次ALD循环后的弱ZnO峰来自残留的未反应ZnO。锡箔用作阳极集电器。

[0168] 图77是未涂覆的ZnO阳极和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的电化学阻抗谱(EIS)结果和等效电路。 $Z_w$ :Warburg阻抗; $R_{ct}$ :电荷转移电阻;CPE:双层容量; $R_e$ :总欧姆电阻。

[0169] 图78-80是具有200次循环ALD的原始ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极(图78)在0.33C下使用25  $\mu$ L电解质恒流充电3小时后(图79),以及在0.33C(0.7小时)下用25  $\mu$ L电解液进一步恒流放电至1.5V(图80)的SEM图像。所有SEM图像均来自质量密度约为1.7mg/cm<sup>2</sup>的同一样品。该结果表明在充电和放电步骤期间几乎没有形状变化。

[0170] 图81-82原始未涂覆的ZnO纳米棒阳极(图81)和在0.33C下用25  $\mu$ L电解质恒流充电3小时后的SEM图像(图82)。所有SEM图像均来自质量密度约为1.7mg/cm<sup>2</sup>的同一样品。如图81所示,由于转移期间的外部机械力,一些纳米棒从一开始就被分离。充电后,大多数生长在碳纤维顶层上的ZnO纳米棒脱落。由于电解液的量少,生长在内部碳纤维上的ZnO纳米棒在第一次充电时没有与电解液接触,而被保留下来。

[0171] 图83是烧杯电池和纽扣电池的示意图。

[0172] 图84显示了烧杯电池和纽扣电池中纯集电器的循环性能。真:计数电解液中的所有锌。伪:计数不计算电解液中的锌。每四个数据点一个点。

[0173] 图85显示了在具有无ZnO电解质的纽扣电池中,在0.5C速率下,未涂覆的ZnO纳米棒和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的前32个恒电流循环的放电容量 $\sim$ 2.1mg/cm<sup>2</sup>。将50  $\mu$ L电解液滴到隔膜上,将10  $\mu$ L电解质滴到阴极上。插图:纽扣电池的光学图像。

[0174] 图86是ZnO和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极的充电电压曲线图。

[0175] 图86说明了纽扣电池中未涂覆的ZnO纳米棒和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在0.25C速率下的放电容量保持率,约1.5mg/cm<sup>2</sup>。将25  $\mu$ L电解液滴到隔膜上。截止电压约为 $\sim$ 1.5/1.9V。未涂覆的ZnO纳米棒和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的最大放电容量(相当于约100%)分别约为235.2mAh/g和约153.5mAh/g。

[0176] 图88显示了分别具有ZnO饱和电解质和无ZnO电解质的袋式电池中约1.1mg/cm<sup>2</sup>

ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的循环性能。它们在1C充电和5C放电下循环,截止电压约为1.4/2V。

[0177] 图89是当前阳极与先前报告的阳极之间的比放电容量的比较。电极和电解质中的锌都被计算在内。

[0178] 图90显示了ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极( $\sim 2\text{mg}/\text{cm}^2$ )在具有10mL ZnO饱和4M KOH电解质的烧杯电池中以0.5C充电和2C放电速率进行200次循环的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒的循环性能。截止电压约为1.4/2V。每五个数据点一个点。

[0179] 图91是纽扣电池中ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极在大约0.1mV/s扫描速率下的循环伏安图(CV)。CV是在无ZnO电解液中使用具有ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极和Ni(OH)<sub>2</sub>阴极的两个电极完成的。

[0180] 图92-93是袋式电池(图92)和烧杯电池(图93)中ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极在大约0.1mV/s扫描速率下的CV。袋式电池中阳极的CV使用两个电极完成,ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极和Ni(OH)<sub>2</sub>阴极在ZnO饱和电解质中。烧杯电池中阳极的CV是在ZnO饱和的4M KOH电解液中使用ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极、Hg/HgO参比电极和石墨对电极这三个电极进行的。

[0181] 图94是在纽扣电池中在启停条件下循环的电流密度曲线。

[0182] 图95显示了Zn箔和ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在使用100 $\mu\text{L}$ 电解质的启停条件下循环时的长期放电容量保持率。具有大约0.02%DOD的Zn箔和具有大约1%DOD的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在相同的电流密度下循环,如图94所示。锡箔用作阳极集电器。电池在大约0和2V之间循环。

[0183] 图96是在启停条件下第2000和第4000次循环的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的电压曲线。

[0184] 图97-98是电池的照片,分别以ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极(图97)和Zn箔(图98)作为阳极,在相同电流密度下的长期启停条件下(如图94所示)。

[0185] 图99显示了ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在速率测试条件下的放电容量,显示了几个活化循环后在不同速率下的电化学稳定性。

[0186] 图100A说明在碱性水溶液中具有快速溶解速率的ZnO NPs;(图100B)说明了涂有碳的ZnO NP;(图100C)说明本发明的石榴状Zn-pome,其中填充到ZnO簇的自由空间中的碳在电极的离子筛分、导电性和结构稳定中起重要作用;以及(图100D)显示了计算的与电解质接触的表面积和一个石榴锌簇中初级纳米颗粒的数量与其直径的关系。与电解液的接触面越小,容量衰减越小。

[0187] 图101是在1mA下用包含2M KF、2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和4M KOH的100 $\mu\text{L}$ 电解质对Zn网进行放电后,在其上形成ZnO钝化层的Zn网的横截面SEM图像。钝化层约为2 $\mu\text{m}$ 。

[0188] 图102说明了Zn-pome的合成。图102A显示了通过自下而上的微乳液方法制备的Zn-pome。图102B是ZnO NPs的图片。图102C是图片并且图102F是从以大约1500rpm离心5分钟收集的ZnO簇的SEM图像。大小不均匀。图102D是图片并且图102G是通过首先以400rpm离心1分钟以去除大的簇,然后以大约1500rpm离心5分钟而获得的ZnO簇的SEM图像。图102E是图片,图102H是使用图102D和102G中所示的Zn簇合成的Zn-pome的SEM图像。

[0189] 图103A-C是经由微乳液方法组装的ZnO纳米颗粒簇的SEM图像。图103D-F是Zn-pome(纳米多孔碳涂覆的ZnO簇)的SEM图像。图103G是Zn-pome的TEM图像。图103H是在1M HCl中蚀刻掉ZnO 24小时后Zn-pome的碳骨架的TEM图像。图103I是通过聚焦离子束(FIB)分析获得的一种Zn-pome微粒的横截面SEM图像。

[0190] 图104A是Zn-pome的TEM图像。图104B是蚀刻ZnO的示意图。图104C-F是在1M HCl中蚀刻掉ZnO之后的Zn-pome的TEM图像。

[0191] 图105-106是Zn-pome的FIB研磨。图105是FIB研磨后的Zn-pome的俯视图。图106是FIB研磨后的Zn-pome的横截面图像。

[0192] 图107A说明了ZnO NPs、ZnO@C NPs和Zn-pome的XRD图案和图107B XPS光谱。图107C是ZnO NPs和Zn-pome的高分辨率XPS光谱。图107D是TGA重量损失曲线,图107E是Zn-pome的BET孔径分布。图107F显示了对于ZnO NPs、ZnO@C NPs和Zn-pome在4M KOH电解液中溶解和未溶解的锌部分;嵌入的图片显示了ZnO NPs、ZnO@C NPs和Zn-pome的电子显微镜图像。

[0193] 图108包括CR2032纽扣电池盒的图片(左)和纽扣电池组件及其使用的布置的示意图(右)。

[0194] 图109A是ZnO NPs和Zn-pome的比容量图。图109B是Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>的电压曲线。图109C是ZnO NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>和Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>在5C放电速率下的比容量图。图109D说明了在0.5C下循环一个循环、静置24小时、然后在1C下循环的Zn-pome电池的自放电测试。图109E是循环之前(图109F和G)和两个循环之后的Zn-pome阳极的SEM图像。

[0195] 图110A是Zn-pome、ZnO NPs@C和ZnO NPs的比容量图。图110B显示了裸ZnO和Zn-pome阳极的附加电池循环数据(1C速率)。

[0196] 图111说明了裸ZnO和Zn-pome阳极在5C放电速率下的性能。

[0197] 图112显示了裸ZnO和Zn-pome阳极(在1C充电,在5C放电)在静置24小时之后在0.5C进行第一次循环之后的循环性能。

[0198] 图113A-F是在1C循环之后的Zn-pome阳极的SEM图像。图113A-D是循环10个循环后。图113E-L是循环20个循环后。

[0199] 图114A是具有短棒状形状的商业化ZnO纳米颗粒的SEM图像。图114B是ZnO@C纳米颗粒的TEM图像。图114C是用于确定ZnO@C纳米颗粒中碳含量的TGA结果。图114D是碳包覆的ZnO纳米颗粒(ZnO@C)的SEM图像。图114E是HCl蚀刻的ZnO@C颗粒的TEM图像,得到均匀的中空碳纳米壳。图114F是裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒的XRD结果。

[0200] 图115是5.0kV下纳米颗粒ZnO@C的SEM图像。ZnO@C核壳结构是可见的。

[0201] 图116包含使用不同质量的多巴胺盐酸盐合成的具有不同碳壳厚度的ZnO@C颗粒的SEM图像。盐酸多巴胺的质量为100mg (1:1)、200mg (2:1)和300mg (3:1)。

[0202] 图117显示了在Ar环境下ZnO@聚多巴胺纳米颗粒的TGA数据。高于约680℃,样品重量显着下降,表明ZnO被碳还原并从碳壳中逸出。

[0203] 图118A说明了通过DFT计算的氢氧根离子和锌酸盐离子的结构和尺寸。图118B是裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒的XPS光谱。图118C是裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒的XPS高分辨率Zn光谱。图118D是ZnO和ZnO@C纳米颗粒的N<sub>2</sub>吸附/解吸等温线图。图118E是ZnO和ZnO@C纳米颗粒的BET孔宽分布图。图118F是从裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒在KOH电解液中溶解5分钟、1天和10天的ZnO的ICP-AES量化图。裸露的ZnO比ZnO@C溶解得快得多。

[0204] 图119说明了在放电过程中裸ZnO(1.03mg)、ZnO@C(0.94mg)和块状Zn箔阳极的比容量和库仑效率,插图显示了在实验期间制造的典型2032纽扣电池。

[0205] 图120是裸ZnO和ZnO@C阳极的第二组循环数据。裸露的ZnO和ZnO@C的质量负载为

~0.941mg和~0.98mg。循环性能类似于图119中提供的数据。

[0206] 图121是裸ZnO和ZnO@C之间在第一次充电过程中的电压曲线比较,ZnO@C颗粒显示出较低的过电势。

[0207] 图122是裸ZnO和ZnO@C之间所有循环的电压曲线比较,ZnO@C颗粒在每个循环中显示出较低的过电势。

[0208] 图123显示了具有ZnO@C阳极的电池在第1、10、20、30、40次循环时的电压曲线。

[0209] 图124A是循环之前裸ZnO阳极的SEM图像。图124B是裸ZnO阳极在三个循环后的SEM图像,显示出剧烈的形状变化。孔用黄色箭头表示。图124C是循环前ZnO@C阳极的SEM图像。图124D是ZnO@C阳极在三个循环后的SEM图像,纳米颗粒与循环前一样保持球形。

[0210] 图125是充电后ZnO@C颗粒的TEM图像,活性材料仍然很好地限制在纳米壳内。

[0211] 图126说明了具有不同厚度的纳米壳涂层的ZnO@C电池的性能。活性材料的质量约为1mg,电池在1C速率和100%DOD下进行测试。正文中显示的ZnO@C 2:1表现出优异的性能。

[0212] 图127显示了在1C和100%DOD下具有ZnO饱和和电解质的ZnO@C袋式电池的库仑效率。

[0213] 图128显示了ZnO@C袋式电池的库仑效率,其库仑效率>95%,500次循环保持约100%,实际速率为12C。

## 具体实施方式

[0214] 尽管详细解释了本公开的优选示例性实施例,但是应当理解,其他示例性实施例也是可以预期的。因此,并不旨在将本公开的范围限制为在以下描述中阐述或在附图中示出的部件的构造和布置的细节。本公开能够具有其他示例性实施例并且能够以各种方式实践或执行。此外,在描述优选示例性实施例时,为了清楚起见将使用特定术语。

[0215] 如在说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“a”、“an”和“the”包括复数指示物,除非上下文另有明确规定。

[0216] 此外,在描述优选示例性实施例时,为了清楚起见将使用术语。旨在每个术语考虑其如本领域技术人员所理解的最广泛含义并且包括以类似方式操作以实现类似目的的所有技术等同物。

[0217] 范围在本文中可以表示为从“大约”或“大致”一个特定值和/或到“大约”或“大致”另一个特定值。当表达这样的范围时,另一示例性实施例包括从一个特定值和/或到另一个特定值。

[0218] 使用“包含”或“包括”或类似术语是指至少指定的化合物、元素、粒子或方法步骤存在于组合物或制品或方法中,但不排除存在其他化合物、材料,粒子,方法步骤,即使其他这样的化合物,材料,粒子,方法步骤与所命名的功能相同。

[0219] 提及一个或多个方法步骤并不排除在明确标识的那些步骤之间存在额外的方法步骤或中间方法步骤。类似地,还应理解,在装置或系统中提及一个或多个组件并不排除在明确标识的那些组件之间存在附加组件或介入组件。

[0220] 本发明的示例性实施例包括可深度充电的电池系统的创新组件,以及可充电电池的创新系统和方法。核/壳纳米级结构提供了可深度充电的阳极,克服了涉及可溶性中间体或绝缘放电产物的传统电池材料的固有限制。本发明同时克服了钝化和溶解的困境。离子

筛分概念应用于Zn阳极,限制较大的锌酸盐离子并允许较小的氢氧根离子渗透,可以限制/防止ZnO溶解和电极形状变化。

[0221] 本发明的实例包括用于可深度充电的高能水性电池阳极的密封ZnO纳米棒、用于高能水性电池的具有石榴启发纳米结构的可深度充电的锌阳极、用于可深度充电的Zn基水性电池的离子筛分碳纳米壳,以及在碱性水性电解质中可深度充电和抑制析氢的锌阳极。

[0222] 碱性水电解质中可深度充电且抑制析氢的锌阳极

[0223] 图1A说明了钝化问题,其中图1B说明了溶解问题。如上所述,这些问题是由于以下过程造成的:(i) 绝缘放电产物ZnO钝化了锌阳极的表面,防止后者进一步放电或再充电回金属锌,以及(ii) 中间体锌酸盐  $Zn(OH)_4^{2-}$  可溶于碱性电解液,导致活性材料损失、ZnO在电极上的随机沉淀以及电极在循环过程中的形貌变化。

[0224] 本文使用GC定量分析方法(图1C和2A-C)来确定HER对锌阳极容量损失的影响。这是通过在碱性电解质(ZnO-饱和的4M KOH)中对锌阳极充电/放电一个循环后使用GC测量放出的 $H_2$ 来实现的(图3A-B)。

[0225] NiOOH的量是过量的,这可以保证在放电步骤中Zn的完全耗尽。换言之,锌阳极的容量损失(充电容量-放电容量)归因于锌阳极的副反应。如图2D所示,Zn阳极的容量损失几乎完全由HER引起(约99.47% $\approx$ 87.34%/87.81%)。其他约0.46%的容量损失可能是由于Zn通过与 $O_2$ 反应而氧化造成的。考虑到锌阳极,抑制HER的锌阳极应具有高库仑效率(放电容量/充电容量)。

[0226] 在一个示例性实施例中,本发明包括密封的亚微米尺寸的阳极,其涂有HER抑制离子筛分层以同时解决钝化、溶解和HER问题(图4)。这种设计至少具有以下优点:(i) 亚微米尺寸的ZnO避免钝化并允许完全利用活性材料;(ii) 离子筛分镀层将锌酸盐限制在内部并减轻电极的形状变化;(iii) 涂层由抑制副反应的HER抑制材料制成。结果表明,抑制HER的密封纳米棒(HSSN)锌阳极具有长循环寿命、高库仑效率和高比放电容量

[0227] 当锌金属阳极完全钝化时,ZnO钝化层的临界厚度先前已量化为约2 $\mu$ m。因此,亚微米尺寸的锌阳极被认为能够克服钝化问题。然而,由于电极-电解质接触面积的增加,将特征尺寸减小到纳米级会加剧溶解和HER问题。因此,开发了通过均匀涂覆HER抑制离子筛分层来密封亚微米级阳极,这可以抑制HER并选择性地阻挡涂层内较大的锌酸盐离子,同时实现 $OH^-/H_2O$ 传输(图4)。

[0228] 涂层技术很重要,因为使用非均匀涂层的常规尝试产生的结构仍然遭受溶解和HER问题,这可能是这些先前结果具有短循环寿命(<20个循环)和低比放电容量的原因。在本发明的这个实施方案中,研究了 $TiO_2$ 涂层材料以证明它对碱性电解质稳定并且具有低HER活性。

[0229] 如图5A-C所示,成功地制造了本发明的HSSN阳极。ZnO纳米棒首先在碳纸上水热生长。碳纸上ZnO纳米棒的质量负载可以从0.5mg/cm<sup>2</sup>调整到5.5mg/cm<sup>2</sup>。

[0230] 未涂覆的ZnO纳米棒阳极的合成

[0231] ZnO纳米棒通过水热法在碳纸( $\sim$ 8.4mg/cm<sup>2</sup>)上生长。碳纸(Fuel Cell Store)首先在500 $^{\circ}$ C的空气中加热1小时以增加其润湿性。然后,将碳纸在0.1M  $KMnO_4$  (Sigma Aldrich)水溶液中浸泡1小时以形成种子层。通过混合50mL六水合硝酸锌(30mM, Alfa Aesar)、50mL六亚甲基四胺(30mM, Sigma Aldrich)和氨(基于28.0-30.0%  $NH_3$ , Sigma

Aldrich) 来制备ZnO前体溶液。

[0232] 将种子碳纸置于溶液中,随后在烘箱中在90℃加热。DI-H<sub>2</sub>O洗涤并在80℃下干燥3小时后,得到碳纸上的白色产物。通过调节反应条件,在碳纸上实现不同质量负载(0.5~5.5mg/cm<sup>2</sup>)的ZnO纳米棒,如表1中总结和图6A-C所示。具体而言,“重复”列是指将来自第一反应的载有ZnO纳米棒的碳纸放入新的前体溶液中以重复反应。

|        |                       |                             |                    |          |    |
|--------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|----------|----|
| [0233] | 质量负载                  | 每批碳纸面积                      | NH <sub>3</sub> 的量 | 总热液时间    | 重复 |
|        | 0.5mg/cm <sup>2</sup> | 2 × (2.1*6) cm <sup>2</sup> | 2mL                | 13h      | 否  |
|        | 0.9mg/cm <sup>2</sup> | 1 × (2.1*6) cm <sup>2</sup> | 4mL                | 22h      | 否  |
|        | 5.5mg/cm <sup>2</sup> | 1 × (2.1*6) cm <sup>2</sup> | 4mL                | 2*20=40h | 一次 |

[0234] 表1-不同质量负载的ZnO纳米棒的实验条件

[0235] HER抑制密封纳米尺寸(HSSN) 锌阳极的合成

[0236] HSSN锌阳极(ZnO核/TiO<sub>2</sub>壳结构) 是使用溶液法合成的。将具有生长的ZnO纳米棒的碳纸在室温下浸入0.075M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>和0.2M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的溶液中10分钟。沉积了约30nm厚的TiO<sub>2</sub>层。

[0237] ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极的合成

[0238] 为了实现ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>阳极,通过ALD将TiN沉积到未涂覆的ZnO纳米棒阳极上。ALD在Cambridge FIJI Plasma ALD系统中进行。详细的ALD配方如图26所示。TiN的前体是TDMAT和N<sub>2</sub>。在TiN ALD过程中,配方在250℃下运行200个循环(每个循环1Å)。然后,当ZnO@TiN纳米棒暴露在空气中时,TiN被部分氧化为TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(图24)。

[0239] 使用四点探针系统测量TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>和TiO<sub>2</sub>涂层的薄层电阻

[0240] 为了测量TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>和TiO<sub>2</sub>涂层的薄层电阻,将TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>和TiO<sub>2</sub>分别沉积在载玻片上。通过在丙酮/乙醇中进行超声处理来清洁载玻片,然后进行紫外线-臭氧(UVO)处理。TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>是通过在载玻片上对TiN进行ALD,然后在空气中进行氧化步骤获得的。

[0241] TiN的前体是TDMAT和N<sub>2</sub>。详细的ALD配方如图26所示。在ALD过程中,配方在250℃下运行400个循环(每个循环1 Å)。通过在25℃下将载玻片浸入0.1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+0.2M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液中11小时,在载玻片上沉积约1μm厚的TiO<sub>2</sub>层。使用四点探针测量系统(2000万用表,Keithley)测量薄层电阻。

[0242] 材料表征和测量

[0243] 使用SEM(Hitachi SU 8230)、TEM(Hitachi HT7700、FEI Tecnai F30和JEOL 100CX-II)和STEM(Hitachi HD-2700)进行形态和组成分析。XRD图案(Panalytical XPert PRO Alpha-1)是用Cu K-Alpha辐射进行的。XPS使用Thermo Scientific K-Alpha系统测量。通过物理吸附(BELSORP-max, MicrotracBEL Corp.)测定比BET表面积和孔径分布。样品在4M KOH电解液中溶解的Zn浓度通过ICP测量来测量。使用VSP系统(BioLogic)进行循环伏安法、线性扫描伏安法和电化学阻抗谱法。使用以恒电流模式运行的LANHE进行电池循环测试。

[0244] 在电池-气相色谱定量分析测量中,气密电池系统(图2A-C)连接到气相色谱(MG#5, SRI Instruments)。测量前用Ar吹扫系统。不锈钢棒用作阳极。ZnO-饱和的4M KOH(Sigma Aldrich)用作电解质。从商用Ni-Zn AA电池(PowerGenix)中取出一个4cm<sup>2</sup>的阴极,它是

NiOOH(约8mAh/cm<sup>2</sup>)/Ni(OH)<sub>2</sub>(约32mAh/cm<sup>2</sup>)的混合物,用于与阳极配对。

[0245] 电池以20mA充电15分钟,然后完全放电(20mA)至0.8V,持续1个循环。然后使用热导检测器进行H<sub>2</sub>测量。Ar是气相色谱的载气。锌阳极的容量损失几乎完全由HER(99.47%)引起。

[0246] 容量损失=充电容量-放电容量=容量(HER)+容量(其他) (6)

[0247] 电化学

[0248] 将锌阳极切割成直径为1cm的圆盘。收集来自商用Ni-Zn AA电池(PowerGenix)的阴极,它是NiOOH(~8mAh/cm<sup>2</sup>)/Ni(OH)<sub>2</sub>(~32mAh/cm<sup>2</sup>)的混合物,用于与阳极配对。

[0249] 纽扣电池

[0250] CR2032外壳(MTI Corporation)用于制造纽扣电池。水性电解质由4MKOH(Sigma Aldrich,99.99%)、2M KF(Alfa Aesar,99.99%)和2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Alfa Aesar,99.997%)组成。使用25μL电解液。玻璃纤维(GE Healthcare,WhatmanTM10370003)用作隔膜。

[0251] 袋式电池

[0252] 袋型电池(图35A-B)使用Ampac的SealPAK组装。阳极上活性材料(ZnO)的质量负载为1.5mg/cm<sup>2</sup>。水性电解质包含4M KOH(Sigma Aldrich,99.99%)、2M KF(Alfa Aesar,99.99%)和2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Alfa Aesar,99.997%)与饱和ZnO。使用100μL电解液。玻璃纤维(GE Healthcare,WhatmanTM10370003)用作隔膜。Ti线用作电极端子。

[0253] 电池以1C的充电速率和5C的放电速率在1.4和1.9V之间进行恒电流循环。对于以100%DOD循环的阳极,通过在袋式电池中预循环6个循环来激活阳极。充电容量极限截止值为658mAh/g(ZnO的理论比容量)。对于以40%DOD循环的阳极,通过以100%的活性材料利用率预循环1个循环然后充满电来激活阳极。

[0254] 烧杯电池

[0255] 在烧杯电池中,阳极上的活性材料(ZnO)的质量负载为1.6mg/cm<sup>2</sup>。使用10mL ZnO饱和的4M KOH(Sigma Aldrich)作为电解质。电池在100%DOD下以1C的充电速率和5C的放电速率在1.4和1.9V之间进行恒电流循环。通过在烧杯电池中预循环50个循环来激活阳极。充电容量限制截止值为658mAh/g。Ag线用作阳极端子。不锈钢丝用作阴极端子。

[0256] 如所讨论的,充电容量限于ZnO的理论容量(大约658mAh/g)。理论比容量(充电容量)由下式计算:

$$[0257] \quad C_T(\text{mAh/g}) = \frac{1}{MW} * \frac{nF}{3.6} \quad (7)$$

[0258] 其中MW是活性材料的摩尔重量,n是相关反应中转移的电子数,F是法拉第常数。在这项工作中,ZnO的MW=81.38g/mol;n=2;F=96485C/mol。

[0259] 电极的比放电容量由下式计算:

$$[0260] \quad C = It/m \quad (8)$$

[0261] 其中I是放电电流,t是每个循环的放电时间,m是活性材料的质量(ZnO)。

[0262] mC的速率对应于1/m小时内的完全充电/放电。电解液与放电容量(E/DC)的比率为:

$$[0263] \quad E/C \text{ 比率} = \text{电解液体积/实测放电容量} \quad (9)$$

[0264] 因此,Zn金属的理论重量容量为:

$$[0265] \quad C_g(\text{mAh/g}) = \frac{1}{MW_{Zn}} * \frac{nF}{3.6} = \frac{1}{65.38} * \frac{2*96485}{3.6} = 820 \quad (10)$$

[0266] Zn金属的理论体积容量为:

$$[0267] \quad C_v(\text{mAh/cm}^3) = C_g * \rho_{Zn} = 5854 \quad (11)$$

[0268] 其中 $\rho_{Zn}$ 是Zn的密度:

$$[0269] \quad \rho_{Zn} = 7.14 \text{g/cm}^3 \quad (12)$$

[0270] Zn-空气电池的理论重量能量密度(基于放电状态,ZnO计算)为:

$$[0271] \quad E_g(\text{Wh/kg}) = \frac{1}{MW_{ZnO}} * \frac{nF}{3.6} * V = \frac{1}{81.38} * \frac{2*96485}{3.6} = 1093 \quad (13)$$

[0272] 其中V是电池电压。 $V=1.66\text{V}$ 。

[0273] Zn-空气电池的理论体积能量密度为:

$$[0274] \quad E_v(\text{Wh/L}) = E_g * \rho_{ZnO} = 6134 \quad (14)$$

[0275] 其中 $\rho_{ZnO}$ 是ZnO的密度。

$$[0276] \quad \rho_{ZnO} = 5.61 \text{g/cm}^3 \quad (15)$$

[0277] 在室温下通过温和的溶液法将 $\text{TiO}_2$ 层涂覆在ZnO纳米棒上。将ZnO纳米棒浸入包含 $0.075\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 $0.2\text{M H}_3\text{BO}_3$ 的水溶液中。在 $\text{TiO}_2$ 涂层之后,ZnO纳米棒结构被很好地保持(图7A-D)。

[0278] 本发明的HSSN阳极的STEM图像和元素映射(图8A-C)证实 $\text{TiO}_2$ 涂层是均匀的。Zn和Ti的空间分布通过在核和壳区域进行EDX光谱获得(图9A-B)。核区域显示出比壳区域高得多的Zn强度,这进一步证实了ZnO核/ $\text{TiO}_2$ 壳结构。

[0279] 在合成过程中, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 在ZnO表面水解成 $\text{TiO}_2$ ,而ZnO表面微溶于由 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水解产生的酸溶液中。因此,在合成过程中似乎有一些Zn物质进入了 $\text{TiO}_2$ 涂层,这可以解释 $\text{TiO}_2$ 壳上的Zn信号。

[0280] 如图10所示,核中的ZnO具有六方密堆积晶体结构,并且 $\text{TiO}_2$ 涂层是无定形的。 $\text{TiO}_2$ 层的厚度约为 $31.7\text{nm}$ (图11)。 $\text{TiO}_2$ 的质量负载量约为 $0.35\text{mg/cm}^2$ ,仅占目前HSSN阳极(约 $3\text{mg/cm}^2$  ZnO纳米棒)的 $10.4\text{wt}\%$ 。在蚀刻掉ZnO后,中空纳米阵列保持在原位(图12A-C),表明 $\text{TiO}_2$ 涂层虽然只有约 $30\text{nm}$ 厚,但机械强度高并牢固地支撑着ZnO纳米棒。

[0281] 为了评估 $\text{TiO}_2$ 壳抑制锌酸盐溶解的能力,将HSSN和未涂覆的ZnO阳极都浸泡在不含ZnO的 $4\text{M KOH}$ 溶液中15分钟。ZnO活性物质质量与溶液体积之比为 $0.02\text{mg}/\mu\text{L}$ 。然后使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)在两种溶液中测量溶解的Zn浓度。如图13所示,HSSN阳极的溶解Zn( $1.9\%$ )远低于未涂覆的ZnO阳极( $\sim 16.9\%$ )。HSSN阳极中约 $90\%$ 的ZnO溶解被抑制,这表明 $\text{TiO}_2$ 壳有效地阻挡了锌酸盐离子。两个阳极均在浸泡在 $4\text{M KOH}$ 溶液后成像(图14A-B),这也支持了 $\text{TiO}_2$ 涂层可以有效地将锌酸盐限制在壳内。

[0282] 还在纽扣电池中单次充电之前和之后表征锌基阳极。如图15所示,XRD图证实了带电产物金属Zn的存在。在以 $0.25\text{mA/cm}^2$ 充电1.5小时后,未涂覆的ZnO纳米棒阳极显示出严重的结构退化。纳米棒从碳纸上分离(图16)。相比之下,HSSN阳极没有明显的形状变化(图17)。此外,HSSN阳极在五个循环后几乎保持不变(图18-19)。

[0283] 充电后目前的HSSN阳极的STEM图像和元素映射在图20-22中呈现。这些结果表明,在循环过程中, $\text{TiO}_2$ 壳将锌活性材料限制在内部,这可归因于 $\text{TiO}_2$ 壳的离子筛分效应。如 $\text{N}_2$

吸收光谱(图23)所示, $\text{TiO}_2$ 层具有纳米级孔隙,可阻挡壳内较大的锌酸盐离子,并使 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 能够通过壳传输。 $\text{TiO}_2$ 的孔隙率可以进一步设计以优化其离子筛分性能。

[0284] 如上所述,离子筛分涂层对于有效抑制活性材料溶解的纳米结构化Zn阳极是重要的。考虑到HER,这种离子筛分涂层应该是HER抑制的。为了评估 $\text{TiO}_2$ 壳的HER抑制能力及其对库仑效率的影响,研究了 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 的HER活性。

[0285] 选择 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ (图24)作为对照材料,因为已实现其均匀的涂层和离子筛分特性。为了最好地代表阳极,从HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极上蚀刻掉ZnO,分别在碳纸基材上得到 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 中空纳米棒涂层(图24)。然后在4M KOH电解质中组装三电极电池,其中 $\text{TiO}_2$ 或 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 电极作为工作电极,Hg/HgO电极作为参比电极,Pt箔作为对电极(图25-26)。

[0286] 如IR校正极化曲线(图27)所示, $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 电极上的HER比 $\text{TiO}_2$ 上的更严重(在固定HER电势下的电流密度更高)。这些实验结果表明, $\text{TiO}_2$ 比 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 更能抑制氢。此外,还比较了 $\text{TiO}_2$ 电极与碳纸基材的HER活性,实验表明 $\text{TiO}_2$ 涂层的存在可以抑制HER(图28)。为了了解 $\text{TiO}_2$ 的氢抑制特性,使用四点探针系统测量了 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 的薄层电阻(图29A-C)。

[0287]  $\text{TiO}_2$ 具有较低的电导率,这可能是其较低的HER活性和较好的HER抑制能力的部分原因。还进行了基于力场模型的模拟,以确认 $\text{TiO}_2$ 的氢抑制性能。选择簇而不是板模型是因为它适用于表示无定形材料(图30A)。在三态图(图30B)中, $\Delta G_{\text{H}}^*$ 表示H吸附的自由能。 $|\Delta G_{\text{H}}^*|$ 较高的材料值具有较低的催化活性和较好的抑氢能力。 $\text{TiO}_2$ 的自由能为0.495eV,高于 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 簇的自由能(图31A-波段32)。该结果说明 $\text{TiO}_2$ 抑制氢的能力最强。

[0288] 进行基于力场模型的模拟以研究 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 的氢抑制特性。蒙特卡洛和最小二乘技术被用来最小化能量。 $\text{Ti}_5\text{O}_{10}$ 簇用于代表无定形 $\text{TiO}_2$ 。对于 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ,O与N的总原子比(O/N)经实验确定为约6.66,如XPS所证明的(图24)。

[0289] 从非晶 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 的许多可能结构中,选择了四个代表性模型(表示为 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -n,n=1、2、3、4),并以9和4的O/N原子比构建,以模拟实际壳材料。构建了 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -1和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -2的 $\text{Ti}_5\text{O}_9\text{N}$ 簇(O/N=9),以及 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -3和 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -4的 $\text{Ti}_5\text{O}_8\text{N}_2$ 簇(O/N=4)。 $\Delta G_{\text{H}}^*$ 代表H吸附的自由能。

[0290] 在三态图中,包括初始 $\text{H}^+$ 态、中间 $\text{H}^*$ 态和 $1/2\text{H}_2$ 作为最终产物,具有较高 $|\Delta G_{\text{H}}^*|$ 值的材料具有较低的催化活性,因此具有更好的氢抑制能力。 $\Delta G_{\text{H}}^*$ 由 $\Delta G_{\text{H}} = \Delta E_{\text{H}} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T \Delta S_{\text{H}}$ 获得,其中 $\Delta E_{\text{H}}$ 是H物种的结合能, $\Delta E_{\text{ZPE}}$ 和 $\Delta S_{\text{H}}$ 分别是吸附H的零点能量变化和熵变化。获得了熵和ZPE对 $\Delta G_{\text{H}}^*$ 的贡献,其中最终 $\Delta G_{\text{H}}^* = \Delta E_{\text{H}} + 0.24\text{eV}$ 。 $\Delta E_{\text{H}}$ 由 $\Delta E_{\text{H}} = E_{\text{M-H}} - E_{\text{M}} - 1/2 * E_{\text{H}_2}$ 获得。 $E_{\text{H}_2}$ 被计算为-3.040eV。这些值的总结列于图32的表中。

[0291] 如图33和34所示,HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极具有非常相似的离子筛分能力。与 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 对应物相比,目前的HSSN阳极具有氢抑制能力,表现出更高的库仑效率。为了特别关注锌阳极,对于下面显示的所有电池,收集了容量过剩的阴极以与锌阳极配对。如无特别说明,锌阳极比容量的计算以ZnO的质量为基础(理论容量:658mAh/g)。电池以1C的充电速率和5C的放电速率进行恒电流循环。阳极在袋式电池(图35A-B)而不是纽扣电池中循环,以避免不锈钢纽扣电池外壳上的HER。它们以100%DOD循环。因此,它们的副反应程度可以直接通过电池库仑效率来表示。更高的“清洁”库仑效率意味着更少的副反应。

[0292] 在贫电解质(100 $\mu\text{L}$ )中循环的HSSN和 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极的充电/放电曲线绘制在图36

中。它们的循环性能和倍率能力测试可以在图37A和37B中找到。目前HSSN阳极在前12个恒电流循环中的平均库仑效率( $\sim 93.50\%$ )远高于 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极( $\sim 84.96\%$ )。尽管 $\text{TiO}_2$ 的电导率低于 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ,但HSSN阳极的速率性能略好于 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极,这可能是因为目前的HSSN阳极上有更多的孔,因此可以实现更快的通过 $\text{TiO}_2$ 壳的 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 传输(图38A和38B)。与 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 阳极( $\sim 88.07\%$ )相比,HSSN阳极的库仑效率高达93.09%。在具有100%DOD的类似碱性电解质中,常规研究显示库仑效率低于 $\sim 90\%$ (图39)。

[0293] 如图40和41所示,当在贫电解质中以40%DOD循环时,目前的HSSN阳极(具有 $1.05\text{mg}/\text{cm}^2$  ZnO)表现出超过170个循环的长期稳定循环。在电化学反应期间, $\text{TiO}_2$ 壳没有容量贡献(图42)。当在贫电解质中以100%的DOD循环时,目前的HSSN阳极(具有 $\sim 1.5\text{mg}/\text{cm}^2$  ZnO)在前12个恒电流循环中实现了93.5%的平均库仑效率和616mAh/g的平均放电容量(图37A)。

[0294] 容量衰减发生在33个循环之后。电池故障可归因于(1)由于壳内Zn/ZnO的形状和体积变化导致HSSN阳极的结构坍塌(图43),以及(2)由电解质分解和氢积累引起的Zn物质的有限传质。还在具有大量ZnO饱和电解质的烧杯电池中对阳极进行了评估。如图44所示,本发明的HSSN阳极(含约 $1.6\text{mg}/\text{cm}^2$  ZnO)循环超过350次,库仑效率为94.3%,放电容量为621mAh/g。

[0295] 图40和44中所示的电池的电压曲线可以在图45A-45B中找到。从上述循环结果来看,锌阳极在贫电解液中的循环寿命比在大量ZnO饱和电解液中的循环寿命短得多。这可以通过碱性锌阳极的电化学来解释。在大量的ZnO饱和电解液中,少量电解液分解的影响可以通过过量的水来最小化。此外,电解质中存在过量的锌酸盐,它是锌阳极的活性材料。由于电解液提供的锌酸盐对容量的贡献很大,可以实现锌阳极的长循环寿命,但这是不真实的。在贫电解液(100 $\mu\text{L}$ )中,由于电解液分解和有限的锌物质传质导致复杂的协同效应,电池会更快地失效。然而,仍然有必要在贫电解液中循环阳极以评估其真实性能,这可以代表实际情况,尽管它们的循环寿命很短。

[0296] 电解质与放电容量(E/DC)的比率对于装置级能量密度也是至关重要的,并且对于实际应用也是至关重要的。测试的碱性锌阳极的库仑效率与E/DC比高度相关。因此,有必要提供E/DC比,以便公平比较不同Zn阳极材料的库仑效率。然而,只有少数先前的工作(总结在图46的表格中)报告了这个比率或提供了计算所需的信息。

[0297] 总结了先前的结果,并且在图47中将阳极与它们在库仑效率和E/DC比方面进行了比较。值得注意的是,为了比较不同Zn阳极的“清洁”库仑效率,仅列出了具有100%DOD的深度循环锌阳极。部分使用(DOD<100%)的金属锌阳极不包括在比较中,因为它们的库仑效率不能表明锌阳极上发生的副反应的程度。

[0298] 相比之下,目前的阳极在低E/DC比(0.14mL/mAh)下实现了优异的库仑效率(93.5%),这表明设计的功能性涂层Zn阳极的进步(图37A)。凭借特色的HER抑制核/壳锌阳极:(1)锌物质被限制在壳内,因此活性材料损失最小化;以及(2)HER抑制性能可以实现最小化HER和更少的电解质分解。这些使本发明的阳极能够在贫电解质中实现高库仑效率。考虑到集电器的质量,目前的HSSN阳极的整体实际放电容量和比放电容量分别为 $\sim 0.9\text{mAh}/\text{cm}^2$ 和 $\sim 91\text{mAh}/\text{g}$ 。由于其特殊的核/壳纳米棒结构,其总容量无法满足实际锌阳极的设计参数(11.7mAh/ $\text{cm}^2$ ),但目前的设计原理实现了实际高能量密度的锌阳极。

[0299] 公开了本发明的锌阳极设计,即用HER抑制和离子筛分层密封亚微米尺寸的ZnO,以同时克服碱性电解质中的钝化、溶解和析氢问题。选择了ZnO纳米棒阳极和TiO<sub>2</sub>壳来证明这一概念。制造的HSSN阳极在贫电解质下实现了优异的可逆深循环性能。虽然目前的HSSN阳极的库仑效率高于大多数先前报告的锌阳极,但它将被改进以接近LIB的效率(99.9%)。

[0300] 从孔径、孔隙率和表面电荷方面优化壳材料导致阳极性能和稳定性的改进。其他具有可控离子筛分和HER抑制特性的材料有可能用作壳材料。这种设计原则可以潜在地应用于大规模生产的起始材料的其他形态(例如颗粒)。本文的机理理解和设计原则也将指导其他可充电高能水性电池的未来设计。

[0301] 用于可深度充电的高能水系电池负极的ZnO纳米棒的密封

[0302] 如背景技术中所述,在含水碱性电解质中,锌阳极经历两个连续的反应:充电中的络合(或溶解)和电还原反应(如公式1所示:络合/沉淀),以及放电中的电氧化和沉淀反应(如公式2所示:电还原/电氧化)。

[0303] 与锂离子电池中传统的插层电极不同,锌电极的这种固-溶-固( $\text{ZnO-Zn(OH)}_4^{2-}\text{-Zn}$ )转变本质上代表了一系列挑战:(i)放电产物ZnO钝化Zn表面,防止Zn进一步放电;(ii)ZnO是绝缘的,几乎不能再充电成金属Zn;(iii)可溶性锌酸盐中的ZnO沉淀随机发生在电极表面,并在循环过程中改变电极的形态。

[0304] Zn金属箔是水性电池中最常用的Zn阳极。然而,如图48-49所示,锌箔的钝化问题(ZnO的非导电性)限制了锌箔阳极的利用率(<约1%)并使其不可充电。在约10mA的放电下,在纽扣电池中只能获得约0.25mm厚度和约1cm直径的锌箔容量约1.7mAh。如图50所示,钝化层的厚度(或临界钝化尺寸)约为2 $\mu\text{m}$ 。微孔锌海绵是已知的,可提高充电能力,但锌海绵的特征尺寸约为10 $\mu\text{m}$ (大于约2 $\mu\text{m}$ 的临界钝化尺寸),因此只能实现约40%的DOD。

[0305] 如图51所示,未涂覆的ZnO纳米棒的特征尺寸小于临界钝化尺寸,然而,大的电极-电解质表面积加速阳极溶解并促进电极形状变化。此外,由于ZnO的相对绝缘性,电子只能分布在碳纸上,导致充电时纳米棒根部发生快速络合和电还原反应。结果,图51的纳米棒从碳纸上脱离。

[0306] 在如图52所示的本发明的示例性实施例中,传统的Zn阳极的钝化和溶解两难境地通过密封结构( $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极)克服,其特征尺寸小于临界钝化尺寸,以及薄的保形涂层,以限制/防止阳极溶解。

[0307] 使用水热法在碳纤维纸上生长ZnO纳米棒。然后,使用ALD技术在ZnO纳米棒上形成坚固且导电稳定的 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层。这种结构的优点包括:(i)每个ZnO纳米棒的特征尺寸小于临界钝化尺寸;(ii)碳纸框架和包裹ZnO纳米棒的 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层起电通路的作用,因此所有ZnO纳米棒都具有电化学活性;(iii) $\text{TiN}_x\text{O}_y$ 涂层可实现快速氢氧化物/水扩散,并阻止大量锌酸盐在电化学循环过程中逸出,从而有效防止阳极结构断裂。

[0308] ZnO纳米棒的合成

[0309] 碳纸(Fuel Cell Store)首先在空气中在500℃下热处理1小时以增加其润湿性。然后,通过湿化学工艺在碳纸上生长ZnO纳米棒。首先,将碳纸在含有0.1M  $\text{KMnO}_4$ (Sigma Aldrich)的水溶液中浸泡1小时以形成种子层。其次,将种子碳纸浸入装有前体溶液的玻璃瓶中,该溶液含有50mL六水合硝酸锌(30mM, Alfa Aesar)、50mL六亚甲基四胺(30mM, Sigma Aldrich)和氨(28.0~30.0% $\text{NH}_3$ 基础, Sigma Aldrich)。

[0310] 第三,将密封瓶放入90℃的烘箱中。接下来,通过水洗和在80℃下干燥3小时获得白色碳纸ZnO纳米棒。如表2所示,通过调整每瓶碳纸面积、 $\text{NH}_3$ 浓度、水热时间和水热次数,合成了在碳纸上不同质量负载的ZnO纳米棒,范围从 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 到 $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

|        |                            |                                       |                  |      |      |
|--------|----------------------------|---------------------------------------|------------------|------|------|
| [0311] | 质量负载                       | 每瓶碳纸面积                                | $\text{NH}_3$ 的量 | 水热时间 | 水热次数 |
|        | $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ | $2 \times (2.1 \times 6) \text{cm}^2$ | 2mL              | 13h  | 1    |
|        | $0.9\text{mg}/\text{cm}^2$ | $1 \times (2.1 \times 6) \text{cm}^2$ | 4mL              | 22h  | 1    |
|        | $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ | $1 \times (2.1 \times 6) \text{cm}^2$ | 4mL              | 20h  | 2    |

[0312] 表2

[0313]  $\text{ZnO}@\text{TiN}_x\text{O}_y$ 核/壳纳米棒的合成

[0314]  $\text{ZnO}@\text{TiN}_x\text{O}_y$ 核/壳纳米棒的合成在Cambridge FIJI Plasma ALD系统中进行。首先,将TiN沉积在ZnO纳米棒上。TiN的前体是四(二甲氨基)钛(IV) (TDMAT, Sigma Aldrich) 和 $\text{N}_2$ 。在TiN ALD过程中,配方在250℃下运行100或200个循环。TiN ALD配方如图53所示。然后,当 $\text{ZnO}@\text{TiN}$ 纳米棒暴露在空气中时,TiN被部分氧化为 $\text{TiN}_x\text{O}_y$ (由图67中的XPS光谱证明)。因此,为了准确起见,阳极通篇被称为 $\text{ZnO}@\text{TiN}_x\text{O}_y$ 。

[0315] 电化学

[0316] 为了研究Zn阳极,使用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为可充电阴极来制造完整的电池。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴极来自PowerGenix的商用Ni-Zn AA电池。

[0317] 纽扣电池

[0318] 硬币型电池使用CR2032外壳(MTI Corporation)、本发明的锌阳极(圆盘,直径约1cm)和具有过剩容量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴组,如图54A-54C所示。纽扣电池的电解质体积小,这是实际应用所需要的。水性电解质包含4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%)、2M KF(Alfa Aesar, 99.99%)和2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (Alfa Aesar, 99.997%)。玻璃纤维(GE Healthcare, Whatman™ 10370003)用作隔膜。

[0319] 对于启停操作,预激活 $\text{ZnO}@\text{TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极和Zn箔。 $\text{ZnO}@\text{TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极在0.5C约1.4和2V之间预循环3次。锌箔(约0.02%DOD)首先放电2小时,然后在约1.35mA的恒定电流下再充电2小时。然后以大约1.35mA的相同时间间隔1小时放电两次并充电一次。

[0320] Zn箔(约1%DOD)在约1mA的恒定电流下预循环两次。当锌箔用作阳极时,从商用Ni-Zn AA电池中收集的阴极在以2M KOH作为电解质的烧杯电池中被电化学氧化至相对于 $\text{HgO}/\text{Hg}$ 参比电极约为0.6V。

[0321] 袋式电池

[0322] 袋式电池(图55)使用Ampac的SealPAK、本发明的锌阳极(圆盘,直径约1cm)和容量过剩的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴组。水性电解质包含4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%)、2M KF(Alfa Aesar, 99.99%)和2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (Alfa Aesar, 99.997%)。Celgard 3501(靠近阳极)和Freudenberg 700/28K(靠近阴极)用作隔膜。

[0323] 烧杯电池

[0324] 使用烧杯、本发明的锌阳极(圆盘,1cm直径)和具有过剩容量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴极来组装烧杯型电池(图54A)。电解质是10mL ZnO饱和4M KOH(Sigma Aldrich)。

[0325] EIS测量在Bio-Logic仪器上进行。频率范围在100KHz和10mHz之间。交流信号的幅度约为10mV。使用本发明的锌阳极和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴极组装的硬币型电池用于测量EIS。将100 $\mu\text{L}$

4M KOH、2M KF和2M  $K_2CO_3$ 电解质添加到玻璃纤维隔板中。

#### [0326] 结果和讨论

[0327] 通过调节放置在水热反应器中的碳纸的面积、 $NH_3$ 浓度、水热时间等,在质量负载范围为约0.5至约5.5mg/cm<sup>2</sup>(图56-58C)的碳纸上合成ZnO纳米棒(表格1)。在ALD工艺(图53)中,配方运行100或200次循环。100次循环和200次循环的 $TiN_{x_y}O_y$ 质量负载量约为0.057mg/cm<sup>2</sup>和约0.19mg/cm<sup>2</sup>,分别仅为ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒阳极的约0.6wt%和约1.9wt%(约3mg/cm<sup>2</sup>ZnO纳米棒)。

[0328] 纳米棒形态在 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层后没有改变(图59和64)。HRTEM图像显示ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒的厚度约为6.1nm的均匀 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层具有100次循环ALD(图60-61)。ZnO纳米棒是六方的,而 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层是无定形的,这从TEM(图62-63)和XRD结果(图76)可以看出。

[0329] 除了TEM,XPS结果还表明 $TiN_{x_y}O_y$ 完全覆盖在ZnO上(图65-66和68-69),这对于在循环期间封装锌酸盐很重要。此外,属于 $TiO_2$ 的XPS测量光谱中的氮峰(图65)和高分辨率XPS光谱中的三个Ti 2p峰(图67)表明ALD  $TiN$ 被部分氧化为 $TiN_{x_y}O_y$ 。

[0330]  $TiN_{x_y}O_y$ 涂层虽然只有几纳米厚,但牢固地支撑着ZnO纳米棒,阻挡锌酸盐,并使 $OH^-/H_2O$ 能够通过。如图70所示,将ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 阳极和未涂覆的ZnO阳极(直径1cm的圆盘)分别浸入两个装有2mL 4M KOH溶液的管中。然后使用ICP原子发射光谱(ICP-AES)在两种溶液中测量溶解的Zn浓度。ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 阳极溶解的Zn远低于未涂覆的ZnO阳极,这意味着 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层有效地阻挡了锌酸盐。此外,将这两个阳极和 $Ni(OH)_2$ 阴极组装成纽扣电池,以研究 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层在电化学循环过程中的影响。

[0331] 在充电2小时后(1小时恒定电流,1C速率,1小时恒定电压,1.93V),未涂覆的ZnO纳米棒阳极表现出严重的形态退化,几乎所有ZnO纳米棒都因溶解而从碳纸上脱落(图71)。另一方面,经过100次ALD循环的ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒阳极没有明显的形状变化(图72)。具有200次循环ALD的ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒阳极在充电后也保持其形态(图73)。其他的SEM图像、元素映射(图74)、TEM图像(图75)和XRD结果中的Zn峰(图76)都支持 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层将锌活性材料限制在内部,同时仍允许其参与电化学反应。图71-72和74-75中所示的ZnO纳米棒的质量负载约为0.5mg/cm<sup>2</sup>。对于具有较高质量负载(~1.7mg/cm<sup>2</sup>)的较长纳米棒,ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒阳极在第一次充电和放电后也没有明显的形状变化(图78-80),而ZnO纳米棒阳极在第一次充电和放电后表现出严重的结构退化(图81-82)。

[0332] EIS也被用来研究导电 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层的电化学影响。如Nyquist图(图77)和等效电路(Randles-Ershler阻抗)所示,ZnO@ $TiN_{x_y}O_y$ 纳米棒阳极的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )远低于未涂覆的ZnO阳极。这可归因于 $TiN_{x_y}O_y$ 的良好导电性和 $TiN_{x_y}O_y$ 涂层内的高锌酸盐浓度。

[0333] 在此,锌阳极在具有贫锌电解质的纽扣型电池中进行测试,以评估它们的实际性能(图54A-C),这与使用具有大量ZnO饱和电解质的烧杯电池的大多数先前研究不同。在ZnO饱和和电解液中测试锌阳极的性能时,除了阳极中的Zn,电解液中的所有锌酸盐也可以参与电化学反应并贡献容量。然而,以前的大多数工作都报告了它们的比容量,而没有计算电解质中的Zn,这给出了伪性能。在极端情况下,即使阳极中没有活性材料,也只有纯集电器才能在ZnO饱和电解质中循环。在此,两个纯碳纤维纸基材(直径1cm的圆盘)分别在具有10mL ZnO饱和4M KOH电解质的烧杯电池和具有100μL ZnO饱和4M KOH电解质的纽扣电池中进行测试(图83)。它们都以约1mA的电流循环,极限充电容量约为1mAh,截止电压约为1.4/2V。

[0334] ZnO的理论比容量约为658mAh/g。如图84所示,如果不计算电解液中的锌,则在烧杯电池中没有任何活性材料的纯集电器可以表现出优异的循环性能,伪比放电容量约为600mAh/g(假设在阳极上有大约1.5mg的ZnO,其理论容量约为1mAh)。然而,当计算电解液中的锌(等效ZnO质量见表34)时,烧杯电池中的实际比放电容量仅为约4mAh/g,而纽扣电池中的实际比放电容量约为150mAh/g。这些结果表明,在具有大量ZnO饱和和电解质的烧杯电池中测试锌阳极将显著降低整体比能量。

[0335] 当在具有10mL ZnO饱和和4M KOH电解质的烧杯电池中测试锌阳极时,电解质可以提供大容量,是具有100μL电解质的纽扣电池的100倍(表3)。有了巨大的贡献,很难评估活性材料较少的锌阳极的真实性能。与烧杯电池相比,纽扣电池使用最少的电解质,具有更高的体积容量,即使测试环境恶劣,也是更好的测试选择。

| [0336] | 系统                | 大量电解液              | 贫电解质                |
|--------|-------------------|--------------------|---------------------|
|        | 测试设备              | 烧杯电池               | 纽扣电池                |
|        | 电解液体积             | 10 mL              | 100 μL              |
|        | 电解质               | ZnO饱和和4M KOH       | ZnO饱和和4M KOH        |
|        | 锌酸盐浓度             | 0.256 mol/L (*)    | 0.256 mol/L (*)     |
|        | 锌含量               | 0.00256 mol        | 0.0000256 mol       |
|        | <b>等效ZnO质量</b>    | <b>208 mg (**)</b> | <b>2.08 mg (**)</b> |
|        | 电解质贡献的容量          | 137 mAh            | 1.37 mAh            |
|        | 电解液中锌沉积对阳极形状变化的影响 | 大                  | 小                   |

[0337] 表3-等效ZnO数量和容量的计算

[0338] (\*) ICPE发射光谱结果。

[0339] (\*\*) 用于制作FIG84。

[0340] 此外,很难评估由电解质贡献的大量容量的阳极的真实性能。与烧杯电池相比,纽扣电池使用最少的电解质,具有更高的体积容量,更接近实际操作条件。因此,即使带有贫电解质的纽扣电池是极其恶劣的测试环境(约25次循环),这也是本次测试的选择。为了评估阳极的真实性能,使用了不含ZnO的电解质,因为电解质贡献的容量可能导致阳极容量不切实际地高。除非另有说明,否则选择4M KOH、2M KF和2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为电解质,因为它具有较低的 $Zn(OH)_4^{2-}$ 溶解度,因此与4M KOH相比,形状变化较小,如表4中所示的ICP结果所证明。

[0341] 下面的ICP发射光谱结果表明,包含4M KOH、2M KF和2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的电解液具有比4M KOH电解液更低的 $Zn(OH)_4^{2-}$ 溶解度。

| [0342] | 电解质                                                  | 锌酸盐浓度 (mol/L) |
|--------|------------------------------------------------------|---------------|
|        | ZnO饱和和4M KOH                                         | 0.256         |
|        | ZnO饱和和4M KOH+2M KF+2M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.168         |

[0343] 表4- $Zn(OH)_4^{2-}$ 在不同电解质中溶解度的ICP结果

[0344] 如图85所示,  $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极在贫电解质配置中提供了显着的电池性能, 即使具有高质量的活性材料负载 ( $\sim 2.1 \text{ mg/cm}^2$ )。纽扣电池通过恒电流深循环达到大约100%的充电状态(SOC), 截止电压约为1.5和1.9V。重量容量或比容量限于ZnO的理论容量(约658mAh/g)。 $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极在第10次恒电流循环时的可逆放电容量约为279mAh/g, 在C/2的速率下, 它是未涂覆的ZnO纳米棒阳极(约148mAh/g)的两倍。 $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极的放电容量在30次循环后衰减至约150mAh/g以下, 而未涂覆的ZnO纳米棒阳极仅9次循环。

[0345] 对于 $ZnO@TiN_xO_y$  阳极,  $TiN_xO_y$  涂层没有改变ZnO阳极的过电位, 其电荷分布与未涂覆的ZnO几乎相同(图86)。在约50%SOC的较低速率(C/4)下循环, 涂覆和未涂覆的ZnO纳米棒阳极在初始循环中的容量差异很小, 但 $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极显示出比未涂覆ZnO纳米棒阳极更好的容量保持率(图87)。未涂覆和密封的ZnO纳米棒阳极的放电容量分别在31和53次循环后衰减到大约50%。为了探测ZnO在循环过程中的行为, 在0.33C的三个恒电流循环后对电极进行成像。如图88所示,  $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极在循环后保持其原始形态, 而在未涂覆的ZnO纳米棒阳极的碳纸上几乎没有纳米棒。

[0346]  $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极的优异性能可归因于ZnO的小特征尺寸和保形的 $TiN_xO_y$  涂层。在临界钝化厚度以下, 阳极钝化问题即使没有完全消除, 也几乎被消除。 $TiN_xO_y$  涂层用作电通路, 限制大的锌酸盐分子, 但允许 $OH^-$  和水通过。作为机械骨架,  $TiN_xO_y$  涂层可防止ZnO纳米棒从碳纸基材上脱落, 从而为反应提供较短的锌酸盐传质路径。

[0347] 在没有 $TiN_xO_y$  涂层的情况下, ZnO纳米棒将在充电时从基材上分离(图89)。一方面, 这导致电断开的ZnO溶解在电解质中形成锌酸盐然后扩散到集电器的质量传输要慢得多。另一方面, 分离的ZnO或溶解的锌酸盐可能会远离阳极迁移而不会参与进一步的循环。这两种机制都会导致容量在循环过程中衰减。 $Zn(OH)_4^{2-}$  的电还原速率和传质速率的定量比较可以潜在地模拟Zn的利用。

[0348] 还在使用无ZnO电解质的袋式电池中测试了 $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极(图88)。它实现了大约408mAh/g的比放电容量(如果没有另外说明, 则基于ZnO), 即508mAh/g (Zn)。如图89所示, 本发明的 $ZnO@TiN_xO_y$  纳米棒阳极表现出比表5中所示的许多先前报告的锌阳极高得多的比容量。

| [0349] | 阳极材料        | 电池结构 | 电解质                                                 | 质量负载    | ZnO wt% | 报告的容量 (mAh/g) | 实际容量 (mAh/g(Zn))<br>c |
|--------|-------------|------|-----------------------------------------------------|---------|---------|---------------|-----------------------|
|        | 掺杂ZnO (IZO) | -a   | 4.5M KOH,<br>1.0M NaOH,<br>0.5M LiOH,<br>用ZnO饱和     | 10 mg * | 0.98    | 569           | 32.56                 |
|        | ZnO 纳米板     | -a   | 4M KOH,<br>1.6M<br>K <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> , | 10 mg * | 1.00    | 420           | 24.01                 |

[0350]

|                     |                       |                                  |                            |      |     |        |
|---------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|------|-----|--------|
|                     |                       | 0.9M KF,<br>0.1M LiOH,<br>用ZnO饱和 |                            |      |     |        |
| 锌酸钙                 | 夹层<br>电池 <sup>b</sup> | 4M KOH,<br>用ZnO饱和                | 10 mg *                    | 0.64 | 230 | 95.54  |
| ZnO@RGO             | 夹层<br>电池 <sup>b</sup> | 6M KOH,<br>用ZnO饱和                | 10 mg *                    | 0.90 | 510 | 211.85 |
| CC-CF@ZnO           | 夹层<br>电池 <sup>b</sup> | 2M KOH,<br>用ZnO饱和                | 0.6<br>mg/cm <sup>-2</sup> | 1    | 500 | 207.69 |
| 海绵Zn                | 3D打<br>印电<br>池        | 4M KOH,<br>1M LiOH               | -                          | 0.48 | 328 | 328.00 |
| Zn-Al-Sb-LD<br>H    | - <sup>a</sup>        | 6M KOH,<br>用ZnO饱和                | 10 mg *                    | 0.81 | 328 | 18.91  |
| Zn-Al-Bi-LDO<br>s/C | - <sup>a</sup>        | 6M KOH,<br>用ZnO饱和                | 9 mg                       | 0.73 | 475 | 24.83  |
| LDOs                | - <sup>a</sup>        | 6M KOH,<br>用ZnO饱和                | 10 mg                      | 0.91 | 540 | 31.00  |
| Ag-LDH              | - <sup>a</sup>        | 6M KOH,<br>用ZnO饱和                | 10 mg *                    | 0.85 | 400 | 23.02  |

[0351] 表5- 本发明与先前报告的阳极之间的比放电容量比较

[0352] a: 未报告电池结构和电解质的量。假设烧杯电池中使用了10mL电解液。根据ICP结果, 等效ZnO质量约为208mg。

[0353] b: 夹层电池: 阳极、隔膜和阴极被包装。未报告电解质的量。假设ZnO饱和和电解质贡献的容量是阳极贡献的2倍。

[0354] c: 电极和电解质中的锌都被计算在内。

[0355] \*: 未报告质量负载。计算时, 假定材料质量为10mg。

[0356] 还在具有ZnO饱和电解质的烧杯电池 (图90) 和袋式电池 (图55和88) 中测试了ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极, 其在>640次循环 (64天) 和50次循环分别达到了约550mAh/g的放电容量。图91显示了具有无ZnO电解质的纽扣电池中的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的CV。袋式和烧杯电池中的ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的CV显示在图92-93中。

[0357] 此外, ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在启停操作下具有出色的性能, 展示了在微混合动力汽车中替代铅酸电池的潜力。启停操作涉及发动机再启动、休息和脉冲放电。测试过程如图94所示。ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的容量保持在每个工作周期大约1%DOD。ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极在大约1%DOD下保持100%放电容量超过7500次循环 (图95)。ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的电压分布如图96-98所示。在相同的电流密度下 (图95), 锌箔在3400次循环后死亡, 这不到ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极循环次数的一半, 尽管锌箔的DOD仅为约0.02% (是ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>纳米棒阳极的1/50)。由于Zn完全被ZnO钝化, 这种Zn箔电池在电压突然下降至<0V时死亡。并且电池严重膨胀, 可能是由于阳极上析出的氢气的积累 (图96-98)。锌阳极钝化后发生严重

的氢气析出。具有 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极的电池仅略微膨胀,这表明副反应较少,锌的利用率较高。较少的膨胀进一步表明目前的 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极不会钝化并在数千次循环中保持其活性。如图94所示,以大约1%的DOD测试锌箔的启停性能,显示出显著的放电容量衰减(图95)。该结果表明 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极的高稳定性。在图99中, $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极在从0.25C到4C的不同循环速率下也表现出稳定的循环。

[0358]  $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 纳米棒阳极在具有贫ZnO电解质的纽扣电池中进行测试时实现了非常高的比放电容量和优异的可逆性。在由Zn金属阳极和NiOOH阴极制成的商用PowerGenix AA电池中,放电容量仅在9次循环后衰减至其初始容量的约50% (0.5C, 20°C, 充电至约105%理论容量)。NiOOH阴极具有很强的可逆性,锌阳极是可逆性差的主要原因。

[0359] 本发明的 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 核/壳纳米棒阳极结构成功地同时克服了ZnO钝化和锌酸盐溶解的问题,显著提高了Zn阳极的循环寿命。由于电解液消耗和气泡积累是由析氢副反应引起的,因此当在具有贫电解液的纽扣电池中循环时,阳极最终会降解。这可以通过涂覆析氢抑制材料来进一步改善。此外,对机制的理解和设计原则为锌和其他金属阳极(如Li、Na、Mg、Ca)的未来设计提供了指导,并为可充电锌空气水性电池和其他可充电、高能和安全的电池提供了指导。

[0360] 用于高能水性电池的具有石榴状发散纳米结构的可深度充电的锌

[0361] 此外,一些锌电池系统使用温和的电解质,例如 $\text{ZnSO}_4\text{-MSO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ )、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 和 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2\text{-LiTFSI}$ ,其中昂贵的TFSI盐应该用成本较低的盐代替,以有效地减轻锌枝晶的生长。然而,锌阳极在碱性电解液中的可逆性是开发一些具有高比能量密度(5200Wh/kg)的高度可充电锌空气电池的一个重要问题。

[0362] 为了解决在有限量的电解质中完全可充电的Zn阳极的长期挑战,在本发明的另一个示例性实施例中,本发明包括ZnO石榴(Zn-pome)材料,其中氧化锌纳米颗粒( $\text{ZnO NPs}$ )类似于由碳壳隔膜单独封装并保持成簇的种子。选择纳米颗粒上的碳壳涂层是因为它的孔隙率、在水性碱性介质中的稳定性和导电性。

[0363] 图100显示了 $\text{ZnO NPs}$ (图100A)、 $\text{ZnO@C NPs}$ (图100B)和Zn-pome(图100C)的电池循环期间锌酸盐运动的示意图。Zn-pome电极有几个独特的优点。

[0364] 首先,多层碳在Zn-pome中充当导体、保护剂和离子屏障,以充分限制 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (放电产物)的迁移,从而减轻锌电极的枝晶形成和形状变化。同时,直径小于锌酸盐的物质(例如OH和 $\text{H}_2\text{O}$ )可以渗透到碳壳中。

[0365] 其次,使用纳米级(<约100nm)初级ZnO颗粒避免了钝化。一旦ZnO达到临界钝化厚度,它就不能再完全转化为Zn。完全放电后纽扣电池中锌箔上钝化层的厚度由SEM测定。如图1A、48和101所示,钝化层的厚度为 $\sim 2\mu\text{m}$ ,这表明如果锌材料的尺寸大于 $\sim 2\mu\text{m}$ ,无论其形状(箔、棒、颗粒等)如何,锌阳极都不能在放电过程中完全消耗。因此,将Zn材料的尺寸控制到纳米级是在充放电过程中充分利用Zn材料的实用方法。因此,选择纳米级ZnO作为初级要材料来构建Zn-pome。此外, $\text{ZnO NPs}$ 上坚固的碳壳既具有导电性又具有离子传导性,这不仅可以实现有效的动力学,还可以提高Zn阳极的机械强度。

[0366] 第三,Zn-pome具有比 $\text{ZnO@C NP}$ (如图100D所示)更小的固体电解质接触面积,这可以显著降低循环期间的溶解速率。因此,阻碍锌电极可充电性的长期限制(即锌枝晶形成、锌电极形状变化和ZnO钝化)可以通过Zn-pome的电极设计得到显著缓解。

[0367] 将ZnO纳米颗粒基于微乳液组装成簇

[0368] Zn-pome的合成示意性地显示在图102A-H中。通过超声处理将ZnO纳米颗粒(ZnONPs, Aldrich, 100mg)分散在2mL蒸馏水中5分钟,然后将乳液与含有0.5wt%乳液稳定剂(两亲嵌段共聚物, Hypermer 2524, Croda USA)的8mL 1-十八碳烯(ODE, Aldrich)溶液混合并在7000rpm下均化1分钟。混合物中的水通常在92~98℃之间蒸发,直到观察不到水蒸气。然后通过以1500rpm离心5分钟收集ZnO簇,并用环己烷洗涤两次。环己烷在80℃的加热板上干燥。最终粉末在空气中在400℃下煅烧2小时和在600℃下煅烧1小时以去除有机物并凝聚ZnO簇。

[0369] 簇上的碳涂层

[0370] 将ZnO簇的粉末(约100mg)分散在200mL烧杯中的100mL水中,并将1000μL pH 8.5的Tris缓冲液添加到烧杯中,同时以200rpm/分钟搅拌。向混合物中加入多巴胺(200mg, Aldrich),然后搅拌24小时。通过在1500rpm下离心收集Zn-pome并用蒸馏水洗涤3次。随后通过在80℃加热除去水。最终的Zn-pome在600℃下以5℃/min的加热速率在氩气气氛中碳化1小时。

[0371] 表征

[0372] 使用SEM(Hitachi SU 8230)进行裸ZnO、ZnO簇和Zn-pome的形态分析。使用TEM(Hitachi HT7700)确定蚀刻ZnO簇后的Zn-pome和碳壳的形态。使用FEI Nova Nanolab 200FIB/SEM生成在1M HCl中蚀刻后的簇的横截面图像,包括SEM成像和FIB铣削。使用CuK-Alpha辐射对裸ZnO、ZnO NPs@C和Zn-pome进行XRD图谱(Panalytical XPert PRO Alpha-1)。

[0373] XPS是用AlK-Alpha(Thermo K-alpha)测量的。测量了Zn2p、O1s和C1s的XPS调查光谱和高分辨率光谱。Zn-pome中ZnO的重量百分比由在空气气氛下在热重分析(TGA)仪器(TA仪器, Q500)上以5℃/min的加热速率测量到850℃的重量损失曲线确定。通过物理吸附(BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)测定比BET表面积和孔径分布。用ICP测量法测量裸ZnO、ZnONPs@C、Zn-pome在4M KOH电解液中的溶解浓度:将等量的三个活性物质的样品浸入4M KOH中5分钟,离心后测定上清液。ICP样品用0.2μm Acrodisc IC PES过滤器过滤,并在ICP基质溶液中稀释100倍。

[0374] 电极制备

[0375] 将大约151mg合成的Zn-pome在研钵中轻轻研磨并转移到装有0.5g N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(Aldrich)的4mL小瓶中,然后将1.2g含有PVDF(MTI, PVDF的~10wt%)的NMP溶液加入样品并搅拌30分钟。然后用刮刀将浆料浇铸到锡箔(Alfa)上,并在80℃下干燥30分钟。

[0376] 电化学

[0377] 2032纽扣电池在周围环境下组装,具有Zn-pome阳极、从商业Zn-Ni电池(PowerGenix)获得的Ni(OH)<sub>2</sub>阴极和隔膜(GF 6, Whatman)。水性电解质包含4M KOH(Aldrich)、2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Aldrich)和2M KF(Aldrich)。对照电池使用与Zn-pome阳极电池相同的工艺组装,只是将Zn-pome阳极替换为裸ZnO阳极。为了比较裸ZnO和Zn-pome电池在1C下充放电,分别研究了5C倍率放电和自放电性能。

[0378] 在各种放大倍数下研究ZnO簇的SEM图像(图103A-C)。这些直径在大约1-6μm范围

内的簇主要包含ZnO NPs。Zn-pome的圆形边缘(图103D-F)表明ZnO簇充分地涂有一层薄的碳骨架。

[0379] 使用HRTEM和FIB分析研究了Zn-pome的详细结构。根据TEM图像(图103G和104A),典型的Zn-pome微粒的直径约为6 $\mu\text{m}$ 。当用1M HCl处理Zn-pome以蚀刻掉ZnO时,可以在TEM图像中清楚地观察到中空碳骨架(图103H和104C-F)。这表明每个ZnO NP都被一层厚度约为10-15nm的碳框架薄层单独包裹。

[0380] 此外,即使没有固体“种子”,即ZnO NPs,包覆的碳骨架也是稳定的,这对于Zn-pome的结构稳定性很重要,特别是当活性Zn材料在深度放电过程后主要被氧化和溶解时。图103I显示了通过FIB分析获得的Zn-pome微粒的横截面图像。次级Zn-pome微粒包含ZnO NP簇,其中每个具有圆形表面的ZnO NP被碳骨架均匀包裹。更多的横截面图像在图105-106中示出。上述对Zn-pome的形态研究表明,通过自下而上的方法制造的Zn-pome包含坚固的碳骨架和ZnO纳米颗粒,可用作锌基电池的阳极。

[0381] XRD和XPS用于表Zn-pome的晶体结构和化学组成(图107A-C)。Zn-pome的XRD图谱类似于ZnO NPs和ZnO@C NPs。没有检测到碳的特征峰,表明ZnO NPs上有无定形碳涂层。Zn-pome的ZnO强度降低表明ZnO NPs均匀地被碳骨架覆盖;因此,它略微屏蔽了ZnO的衍射信号。

[0382] 同样,与ZnO NPs相比,在XPS测量光谱中可以观察到相对强C1s信号和相对弱的Zn 2p和O1s信号。因此,Zn-pome的特征是ZnO NP簇均匀地涂有无定形碳层。如图107D所示,基于空气中的TGA,发现Zn-pome中的碳含量约为40%。BET结果显示碳壳的平均孔径约为10 Å(图107E)。这表明碳骨架可以适当地减轻锌酸盐通过壳结构的渗透。

[0383] 为了验证碳涂层的离子筛分能力,研究了ZnO在碱性水溶液中的溶解速率。将含有等量锌的ZnO NPs、ZnO@C NPs和Zn-pome样品同时浸入1mL 4M KOH溶液中。一定时间后,通过ICP分析溶解在溶液中的Zn物质浓度。如图107F所示,与ZnO NPs(约30.8%)和ZnO@C NPs(约11%)相比,Zn-pome显著降低了溶解在KOH中的Zn部分(约1.05%)。这种效应归因于碳壳和Zn-pome中次级结构的协同作用。锌酸盐在碱性介质中的扩散被限制在次级粒子内,而被限制的锌酸盐仍然可以被电化学还原。石榴结构也有望在充电/放电过程中减轻锌枝晶的形成和形状变化(即局部致密化)。因此,可以有效克服长期以来对锌电极可充电性的限制。

[0384] Zn-pome和ZnO NPs的电化学性能通过包含从商业锌镍电池获得的过量容量的Ni(OH)<sub>2</sub>阴极的全电池配置来评估。在2M KF、2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和4M KOH中,电池以1C在1.5和2.0V之间的电压窗口中循环。应该注意的是,本研究使用的电池测试协议在三个方面非常苛刻:(1)有限的电解质:2032纽扣电池使用有限量的电解质(图108),而不是具有过量电解质的烧杯电池,因为纽扣电池更好地代表真实的操作条件;(2)无ZnO电解液:ZnO-饱和KOH电解液通常用于提供更高的比容量和更长的循环寿命,但电解液中最初存在的锌物质可能对电池容量有贡献,掩盖了电极上活性锌材料的实际性能;以及(3)约100%DOD:在100%DOD下,可以提供完整的能量密度。然而,由于钝化问题,<大约50%的DOD用于Zn阳极。

[0385] 在如此苛刻的测试条件下,含Zn-pome的阳极(Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>)的电池表现出显着的容量和循环寿命,分别优于具有Ni(OH)<sub>2</sub>阴极的ZnO NP阳极和ZnO NPs@C阳极。

[0386] 如图109A和图110A-B所示,虽然Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>的比容量在前几个循环中高于

Zn-pome,但由于ZnO在强碱水溶液中的高溶解速率导致阳极褪色,Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>的放电容量在20次循环后急剧下降。对样品在25次循环后容量突然衰减的问题可以最好地归因于锌的高度溶解,这随后导致在多次循环后由于活性材料的重复重新分布而形成枝晶和显着的电极形状变化。

[0387] 其他问题源于锌表面上的HER,这不仅恶化了锌的有效利用,而且导致电池膨胀,导致电池破裂和电解质变干。由氢气膨胀的电池中的松散接触进一步导致容量突然衰减。相比之下,Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>的容量在50次循环后保持稳定,然后逐渐降低,表现出比Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>更好的循环性能。这种改进可归因于Zn-pome阳极中碳壳的离子阻挡能力和较小的固体电解质接触面积。图109B显示了Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>电池在第1、10、20、30和40次循环中的典型充电/放电曲线。Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>电池的平均放电电压在40次循环后保持在约1.80V,表明循环稳定性极佳。

[0388] 与Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>相比,Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>电池的性能改进是由于碳壳和次级颗粒结构的离子筛分能力。连续循环中充电电压的增加可能是由于在水的还原过程中产生的氢气的积累。尽管管理密封电池中的气体产生仍然是一个问题,但可以通过调整电解质(例如使用盐包水或固态添加剂)有效地抑制析氢。

[0389] 如图109C和111所示,在更高的放电速率(5C)下,Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>的电化学性能也优于Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>的电化学性能。Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>在45个循环中保持大约400mAh/g(例如,在第44个循环时为411mAh/g)。然而,Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>在第3次循环后放电容量迅速衰减(第21次循环时仅为约186mAh/g)。因此,与ZnO NPs相比,Zn-pome的优异性能(比容量和可循环性)清楚地证明了石榴结构ZnO纳米设计的优点。

[0390] 为了进一步研究溶解电阻率,纽扣电池在0.5C下进行一个循环,然后在1C下恢复循环之前静置24小时。在24小时静止期间,Zn阳极处于放电状态,如果不加保护,主要物质ZnO会迅速溶解在电解质中(图109F)。如图109D和112所示,Zn NPs/Ni(OH)<sub>2</sub>表现出快速的容量衰减。另一方面,Zn-pome/Ni(OH)<sub>2</sub>在静止后仍表现出高容量,即使在40个循环后(基于第3个循环)仍保持约84%的容量,表明由于碳骨架,Zn-pome阳有效地保留了Zn活性物质。

[0391] Zn-pome的形态演变通过SEM研究(图109E-G和113A-L)。Zn-pome阳极在十次充电/放电循环后保持微球形态,表明石榴结构的稳健形态。因此,Zn-pome被认为是一种新型的锌阳极材料,可以缓解碱性锌离子电池中锌枝晶的形成、形状变化和钝化问题。

[0392] 通过自下而上的微乳液方法制造纳米级石榴发散状的分级Zn阳极材料(Zn-pome)。每个Zn-pome微球的大小约为6μm,由大约10<sup>5</sup>个ZnO纳米颗粒组成,这些纳米颗粒分别被无定形、微孔和导电碳壳包裹,在循环过程中减缓了锌酸盐中间物质的溶解。次级结构通过减小电极-电解质接触面积进一步抑制锌溶解。ICP分析证实,与ZnO NP纳米颗粒和ZnO@C纳米颗粒相比,Zn-pome显著抑制了锌的溶解。

[0393] Zn-pome阳极在极其苛刻的测试条件(有限电解液、无ZnO电解液和100%DOD)下表现出显着的容量和循环稳定性;在放电状态下长期静置后仍保持高容量,其中电极中的ZnO有大量溶解的趋势。Zn-pome阳极的成功可归因于在重复电化学循环过程中管理可溶性中间体的创造性设计原则。这对于未来设计锌水性阳极以及其他涉及可溶性中间体的电池系统(例如锂硫电池)非常重要。

[0394] 用于可深度充电的锌基水性电池的离子筛分碳纳米壳

[0395] 形成了一种同时解决锌阳极钝化和溶解问题的优化结构。具体来说,该结构的特点是(1)亚微米级的氧化锌颗粒为核,(2)离子筛分碳涂层为壳。首先,与几百微米厚的块状锌箔不同,亚微米颗粒不会有钝化问题,并且在延长的循环中会保持活性。从 $\approx 100\text{nm}$ 开始选择ZnO纳米颗粒(放电状态)而不是Zn纳米颗粒(充电状态),因为在合成和可扩展性方面,与Zn相比,ZnO更容易制成纳米结构作为起始材料。

[0396] 在电池性能方面,从Zn开始到ZnO将由于体积膨胀而使碳壳破裂。值得注意的是,具有更小直径的纳米颗粒对可逆性没有进一步的好处,但具有更严重的溶解问题。碳壳通过均匀的聚多巴胺涂层的碳化沉积在ZnO纳米颗粒上。聚多巴胺涂层形成具有可控厚度的均匀外壳的能力在之前已经得到证实。目前的两步合成方法相对简单且可扩展,并且碳壳厚度可通过在合成过程中简单地调节多巴胺质量来控制。

[0397] ZnO@C合成

[0398] 将100mg商业ZnO纳米颗粒( $< 100\text{nm}$ ,Aldrich)分散到100mL DI水中,然后超声处理10分钟,然后是1mL Tris-缓冲液(pH 8.5,Alfa)和100(1:1),200(2:1)和300(3:1)mg盐酸多巴胺(Aldrich)添加并混合以得到不同的纳米壳厚度,然后搅拌24小时。收集制备的聚多巴胺包覆的涂覆ZnO纳米颗粒ZnO@P,并在离心机中用DI水洗涤两次并干燥过夜。然后将ZnO@P颗粒在管式炉中在Ar气下以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 $400^\circ\text{C}$ 并停留2小时,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 $600^\circ\text{C}$ 并停留1小时。

[0399] 表征

[0400] 使用SEM(Hitachi SU 8230)和TEM(Hitachi HT7700)进行ZnO@C纳米颗粒的形态分析。样品的碳重量百分比由在周围环境下在TGA(TA仪器,Q500)上以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测量到 $850^\circ\text{C}$ 的重量损失曲线确定。ZnO@P煅烧温度的阈值是用TGA测量的,方法是将样品在Ar气中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 $900^\circ\text{C}$ 。

[0401] 裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒的XRD图谱(Panalytical XPert PRO Alpha-1)是用CuK-Alpha辐射进行的。通过物理吸附(BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)测定比BET表面积和孔径分布。XPS用AlK-Alpha(Thermo K-alpha)测量,XPS测量光谱和高分辨率Zn 2p、O1s、C1s光谱被测量。

[0402] 用ICP测量两种样品在4M KOH电解液中的溶解浓度,将具有相同活性物质的样品浸入4M KOH中5分钟、1天和10天,离心后的上清液用于测量。ICP样品用 $0.2\mu\text{m}$  Acrodisc IC PES过滤器过滤,并在ICP基质溶液中稀释100倍。

[0403] 电极制备

[0404] 将合成的ZnO@C或原样的ZnO纳米颗粒与炭黑(MTI)和PVDF(MTI)以80:10:10的比例混合并在研钵中研磨,然后将两倍质量的浆料的NMP(Aldrich)添加到样品中并在4mL小瓶中搅拌8小时以确保浆料均匀性。然后用刮刀将浆料浇铸到锡箔(Alfa)上并在 $90^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后进行压延。

[0405] 电化学

[0406] 在大气环境下组装2032纽扣电池,罐在底部,然后是ZnO阳极、 $100\mu\text{L}$ 电解液浸入式隔膜,然后是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阴极、间隔件、弹簧和盖。商用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极(PowerGenix)用作阴极。除非另有说明,否则用于电池测试的隔膜是玻璃纤维过滤器(GF 6,Whatman)。

[0407] 电解质的组成是KOH(4M,Aldrich),添加了 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (2M,Aldrich)和KF(2M,Aldrich)

以提高离子电导率。Zn网 (Dexmet) 使用Celgard 3501隔膜在10 $\mu$ L中以1mA进行放电。对于块状锌箔电池测试, 锌箔 (0.25mm, Alfa) 用于阳极, 而其他电池部件保持不变, 并在1C下以2mAh进行GCPL (具有电位限制的恒电流循环) 测试。

[0408] GCPL的电压截止值是2V和1.5V用于充电和放电过程, 电池在1C下充电和放电, 以比较裸ZnO和ZnO@C纳米颗粒。裸ZnO和ZnO@C的质量负载为1.03mg和0.904mg, 用于在低质量负载下进行比较。另一组实验用0.941mg的裸ZnO和0.98mg的ZnO@C进行。使用公式16计算每个电池的容量:

$$[0409] \quad \text{Capacity} = \frac{\text{Active mass of material}}{\text{Molar mass of material}} * \frac{nF}{\frac{3.6C}{mAh}} \quad (16)$$

[0410] 其中n是在相关反应中转移的电子数, F是法拉第常数。

[0411] 计算

[0412] 平面波DFT计算是在Perdew、Burke和Ernzerhof (PBE) 的广义梯度近似中使用Vienna ab initio Simulation Package (VASP) 进行的。投影仪增强波函数用于所有计算。使用600eV的平面波基组截止能量、 $\Gamma$  处的k点采样和力<0.01 eV/Å的离子间力要求来模拟边长为20Å的立方盒中的分子种类。允许所有离子自由松弛以收敛, 并且从离子坐标确定分子种类大小。

[0413] 除非另有说明, 否则表征和电池性能是针对以2:1的盐酸多巴胺与ZnO纳米颗粒的比率合成的粉末。

[0414] 如所指出的, 碳纳米壳的孔径被调整为允许氢氧根离子通过, 同时阻止锌酸盐离子的传输。在充电过程中, 锌酸盐中间体被困在碳壳内并与壳内的锌发生反应, 防止锌在另一个位置沉积。相反, OH<sup>-</sup>副产物由于尺寸较小, 可以通过壳中的微孔自由扩散。在放电过程中, 被捕获的Zn在来自壳外的OH<sup>-</sup>的参与下氧化形成ZnO。

[0415] 首先通过在空气存在下在室温下将颗粒与多巴胺盐酸盐在Tris缓冲液 (pH 8.5) 中搅拌24小时, 将均匀的聚多巴胺壳涂覆到ZnO纳米颗粒上。在600°C碳化后, 得到ZnO@C纳米颗粒。

[0416] 颗粒具有短棒状形状。SEM图像显示ZnO@C的准球形形态 (图114B和115), 这表明涂层是成功的, 并且颗粒的尺寸略大于裸ZnO。图114B中的TEM图像显示了单个ZnO@C纳米颗粒, 其表面均匀地涂覆有无定形碳壳, 碳壳的厚度约为20-30nm。请注意, 涂层厚度可以通过简单地改变盐酸多巴胺的质量来调节。

[0417] 具有不同涂层厚度的单个涂层颗粒的TEM图像显示在图116中。选择600°C作为碳化温度, 因为ZnO核在高于680°C时被还原为Zn蒸气并逸出, 由上面的TGA结果和图117确定。

[0418] TEM结果证实在700°C碳壳内的ZnO部分损失和在800°C完全损失。100mg ZnO@聚多巴胺在800°C碳化后变为 $\approx$ 20mg, 在600°C处理后变为 $\approx$ 70mg, 这一事实也证实了这一现象。在使用HCl蚀刻掉ZnO后, 可以获得完整且自支撑的中空碳纳米壳 (图114E)。ZnO@C纳米颗粒中的碳质量分数通过环境空气中的TGA确定为41% (图114C)。图114F中裸ZnO和ZnO@C的XRD图案具有相同的峰位置, 表明涂覆后ZnO六方纤锌矿晶体结构的保留。没有观察到碳壳的结晶度特征。

[0419] 为了研究锌酸盐和氢氧根阴离子物质的性质, 进行上述密度泛函理论 (DFT) 计算

以研究每种物质的结构和尺寸。没有溶剂化壳的氢氧根离子和锌酸盐离子的大小分别模拟为2.42和6.09 Å (图118A)。此处计算的这些“刚性分子”尺寸远小于这些离子在热运动下的尺寸,但该计算支持氢氧根阴离子相对于锌酸盐阴离子种类的尺寸要小得多。一个有效的离子筛分纳米壳应该是均匀的并且具有在氢氧化物和锌酸盐离子大小之间的孔径。

[0420] XPS结果证实了碳涂层的均匀性。如图118B所示,裸ZnO具有很强的Zn和O信号,而ZnO@C只有C信号。两个样品的高分辨率Zn光谱之间的比较进一步证实了ZnO@C中ZnO上的碳完全覆盖(图118C)。BET方法用于分析碳包覆ZnO的孔径(图118D)。孔宽由吸附/解吸等温线计算为大约5-8 Å (图118E),介于氢氧化物和锌酸盐离子加上溶剂化壳的尺寸之间。

[0421] 当通过纳米壳扩散时,预计氢氧化物物质的移动性更强,而锌酸盐物质的移动性更小。相比之下,未涂覆的ZnO颗粒在相同范围内没有孔隙。为了直接验证样品防止ZnO@C溶解到碱性电解液中的能力,将ZnO和ZnO@C粉末在KOH (4M) 中浸泡5分钟、1天和10天,溶解的 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ 使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)进行量化。如图118F所示,虽然Zn仍然溶解到电解质中,但从裸ZnO中溶解的 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ 比从ZnO@C中溶解的 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ 低得多且慢得多,这证实了碳纳米壳充当了减缓锌酸盐逃逸的屏障。

[0422] 为了评估ZnO@C纳米颗粒阳极的电化学性能,将它们与面积容量过剩的商用Ni(OH)<sub>2</sub>反电极配对。2032纽扣型电池用于限制电解液量和模拟实际应用条件。使用Ni(OH)<sub>2</sub>反电极而不是空气电极来评估目前的阳极,因为Ni(OH)<sub>2</sub>具有更简单的电化学,影响其电池性能的因素较少,并且与密封纽扣电池兼容。

[0423] 电池以恒电流方式充电至理论容量(658.5mAh/g (ZnO)),并以1C速率和100%DOD完全放电至1.5V。设置2V的上限截止电压以避免电解液分解。图119比较了ZnO@C阳极与裸ZnO阳极在相似质量负载下的比容量。同一图中还显示了由于严重的ZnO钝化而仅在7个循环内快速降解的Zn箔的性能。在明显的容量下降之前,裸ZnO阳极持续20个循环,这表明减小特征尺寸在减轻钝化方面是成功的。如果没有纳米壳封装,锌酸盐能够在再沉积之前溶解和扩散,并且电极形态会随着循环而改变。就循环而言,ZnO@C阳极的寿命比裸ZnO阳极长约1.6倍,我们将性能提高归因于锌酸盐迁移率的降低。

[0424] 值得注意的是,裸ZnO快速衰减到初始能量存储容量的一半,而ZnO@C具有明显更慢的衰减和更长的循环寿命。图120中所示的另一组循环数据展示了类似的电池性能。这支持了碳纳米壳具有合适的孔径以减少锌酸盐离子的传输同时允许氢氧根离子自由通过的假设。碳壳还增加了阳极材料的导电性,这有助于防止钝化层的形成,而且在碳纳米壳的帮助下,ZnO@C电池的每个单次循环的过电位低于裸ZnO的(图121-122)。

[0425] 氮掺杂还促进碳层的导电性和界面处的电荷转移。图123显示了在充电和放电过程中电压与比容量的关系。充电过程的性能相似,表明性能稳定。图124A-D显示了裸和涂覆的ZnO阳极在循环之前和三个循环之后的SEM图像。值得注意的是,循环后裸ZnO阳极表面有孔洞,在图124B中用黄色箭头标记,这是ZnO溶解的结果。相比之下,ZnO@C阳极保持了电极形态,这证实了ZnO@C上的碳壳能够减轻Zn阳极溶解和钝化。从图125中的TEM图像也可以确认,在充电后,活性材料仍被限制在纳米壳中。

[0426] 为了比较在这项工作中报告的苛刻测试条件下的电池性能与大多数过去报告中在温和测试条件下的性能,我们使用用ZnO饱和的电解质测试了ZnO@C袋式电池(图127),并

且电池在1C时在100%DOD下达到100次循环,效率>90%。

[0427] 另一个使用ZnO饱和电解质的ZnO@C袋式电池在500次循环中表现出约95%的效率和100%的保持率(图128),但电池在12C下循环。该比较清楚地表明,贫电解质配置中的可深度充电阳极是有需求的,也是反映锌基水性电池中电池活性材料的真实性能所必需的,而过去大多数报告中电池性能的显着提高归因于ZnO在电解液中饱和,活性材料利用率低。

[0428] 在本发明的又一个示例性实施例中,通过将离子筛分碳纳米壳涂层施加到远低于临界钝化厚度的ZnO纳米颗粒上,同时解决了Zn阳极材料的溶解和钝化问题。碳纳米壳均匀且完整。微孔成功地减缓了ZnO的溶解并限制了锌酸盐离子的传输,但允许氢氧根离子自由通过,并且纳米壳的刚性防止了阳极形状变化和枝晶生长。

[0429] 使用ZnO@C阳极大大提高了电池寿命;在恶劣的测试条件下,涂层阳极的性能优于裸ZnO和Zn箔,在纽扣电池中的循环寿命分别长1.6倍和6倍。该合成相对简单且可扩展,具有可控的纳米壳厚度。

[0430] 应当理解,本文公开的示例性实施例和权利要求不限于它们的应用到描述中阐述的和附图中示出的部件的构造和布置的细节。相反,描述和附图提供了所设想的示例性实施例的示例。本文公开的示例性实施例和权利要求还能够具有其他示例性实施例并且能够以各种方式实践和执行。此外,应当理解,这里使用的措辞和术语是为了描述的目的,不应被视为限制权利要求。

[0431] 因此,本领域技术人员将理解,本申请和权利要求所基于的概念可以容易地用作设计其他结构、方法和系统以实现本申请中提出的示例性实施例和权利要求的若干目的。因此,重要的是权利要求被视为包括这样的等效结构。



图1A



图1B

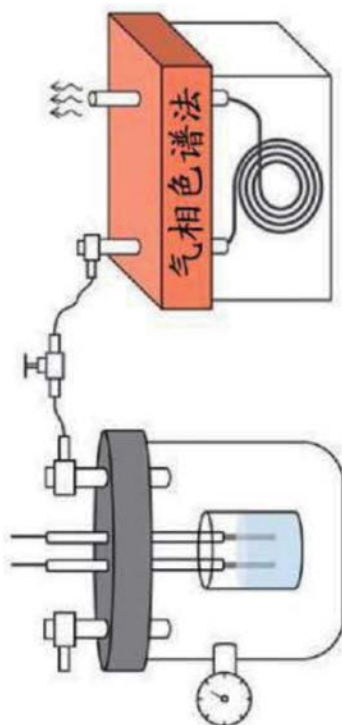


图1C

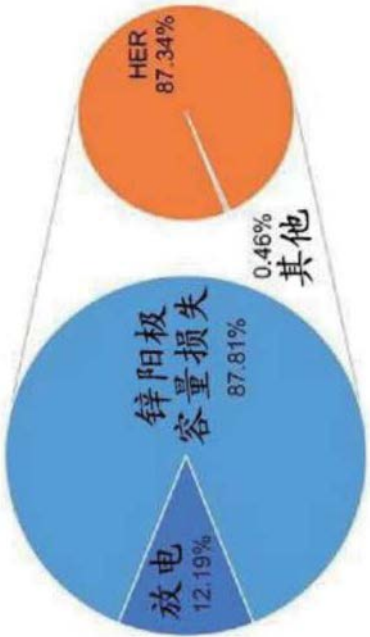


图1D

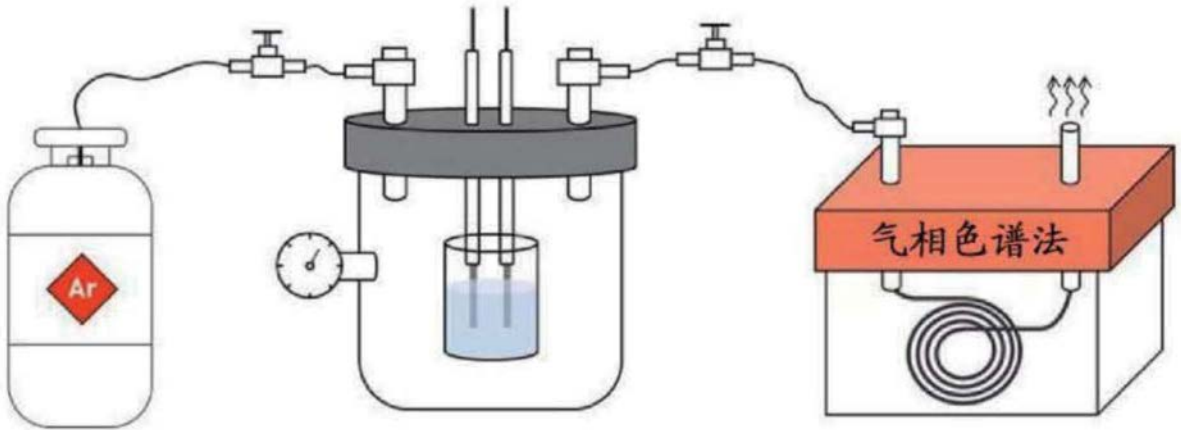


图2A

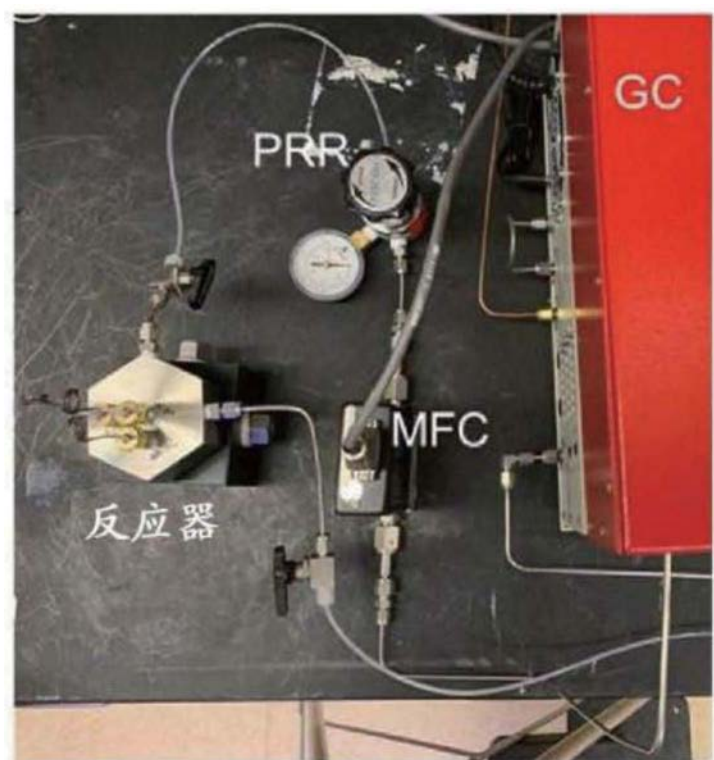


图2B

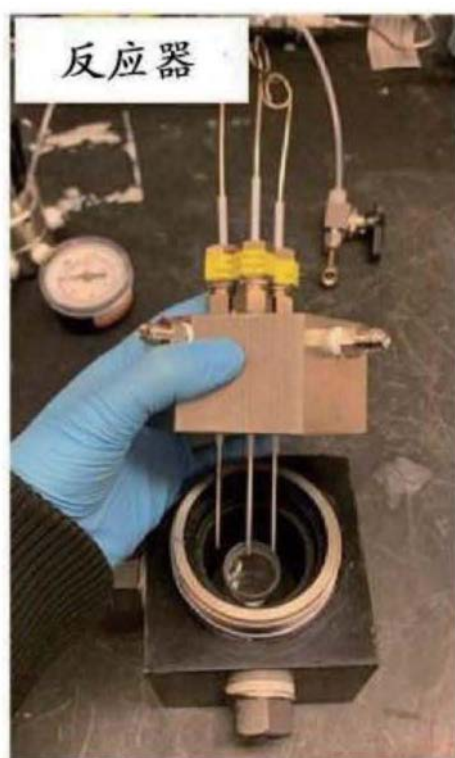


图2C

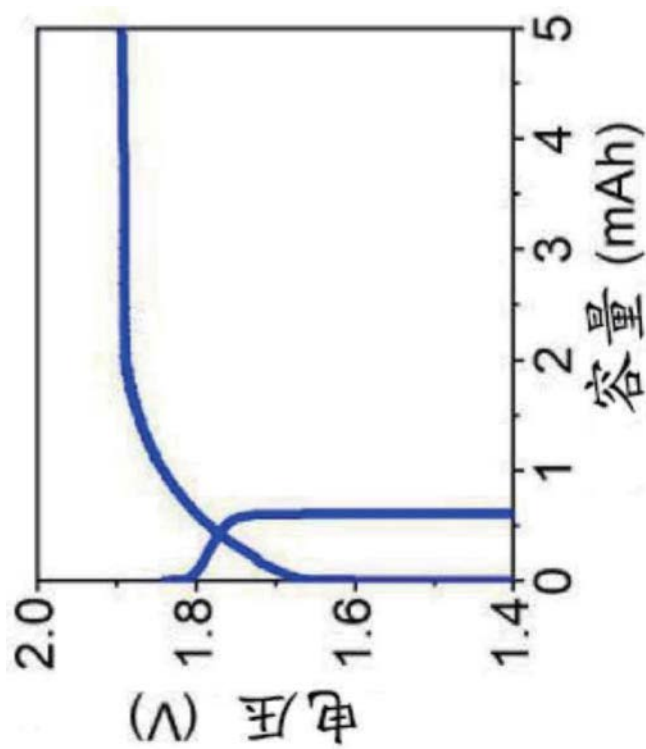


图3A

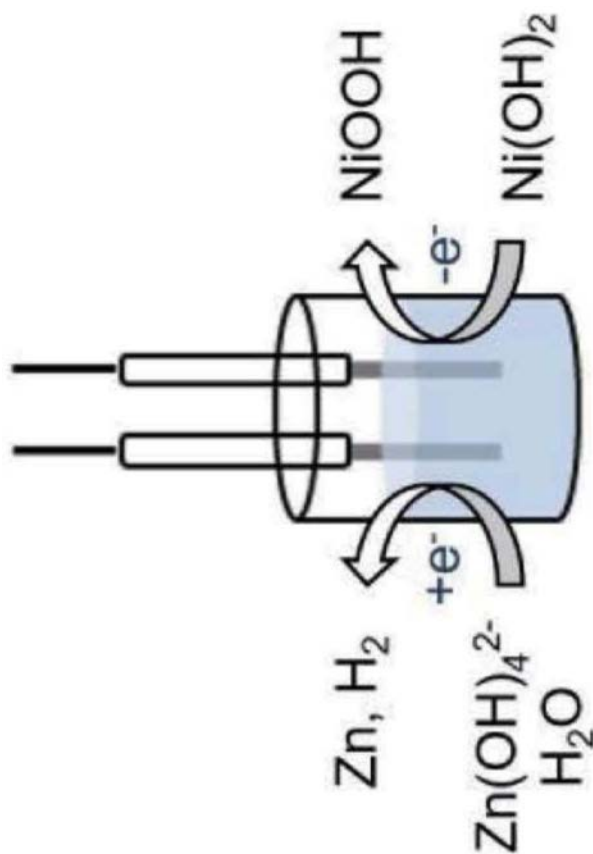


图3B



图4



图 5A



图 5B



图 5C

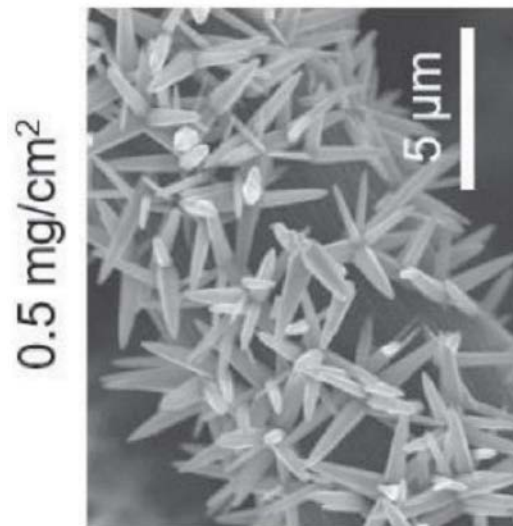


图6A

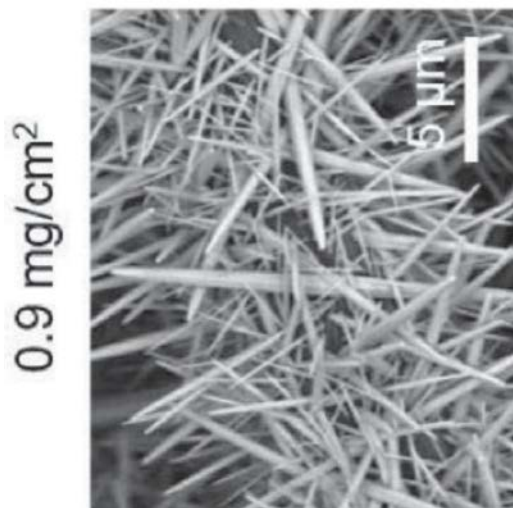


图6B

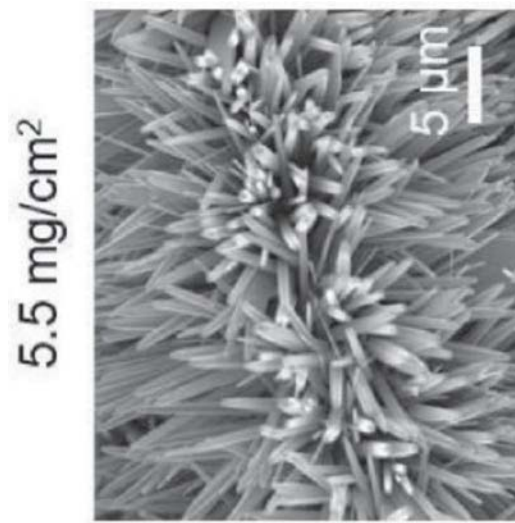


图6C

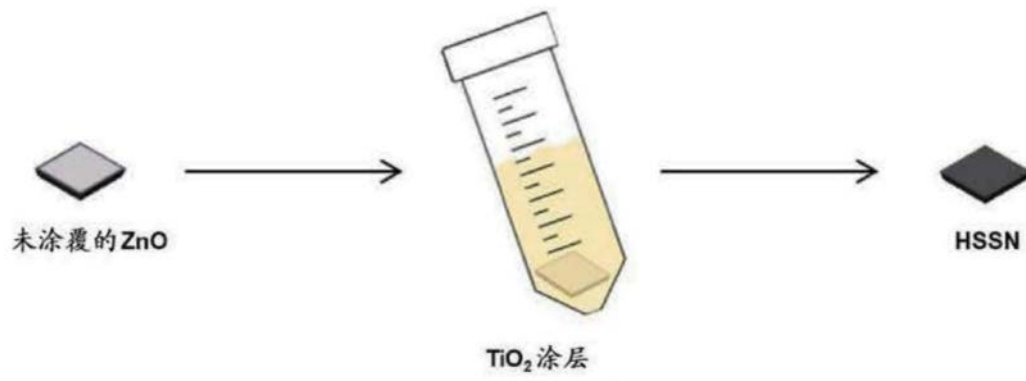


图7A

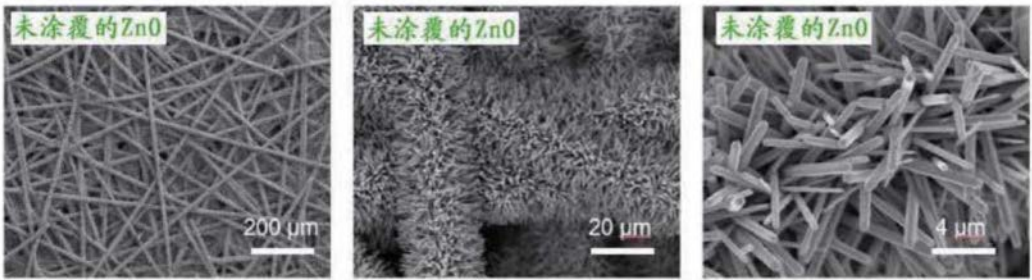


图 7B

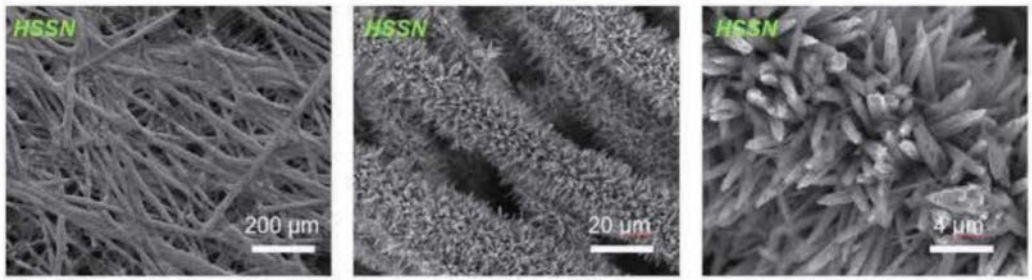


图 7C

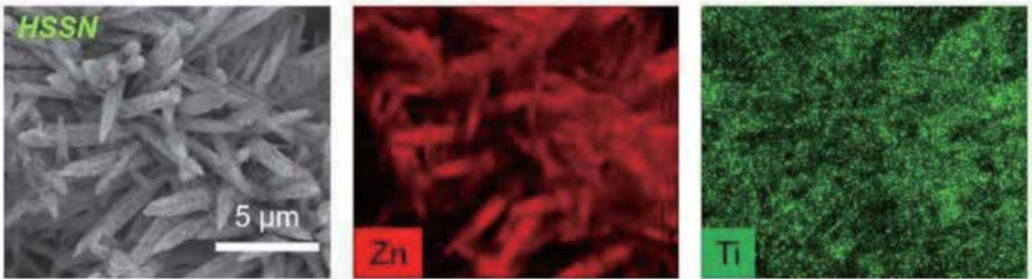


图7D

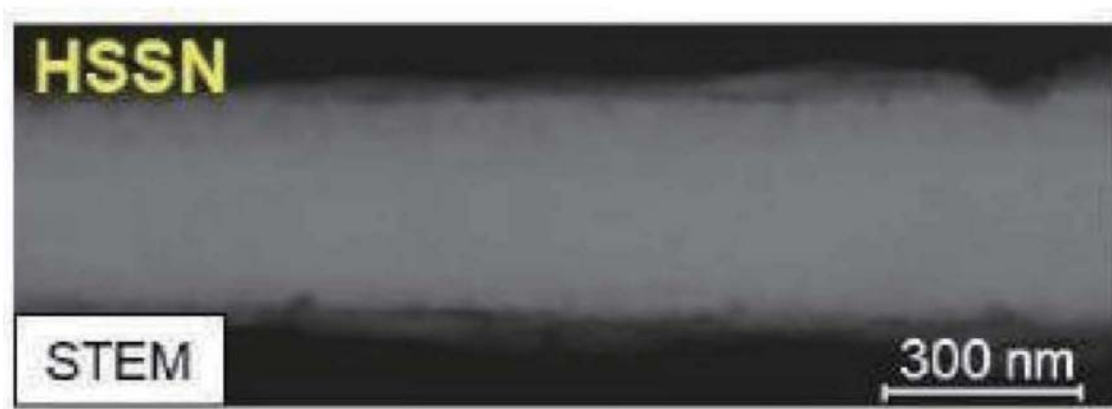


图8A

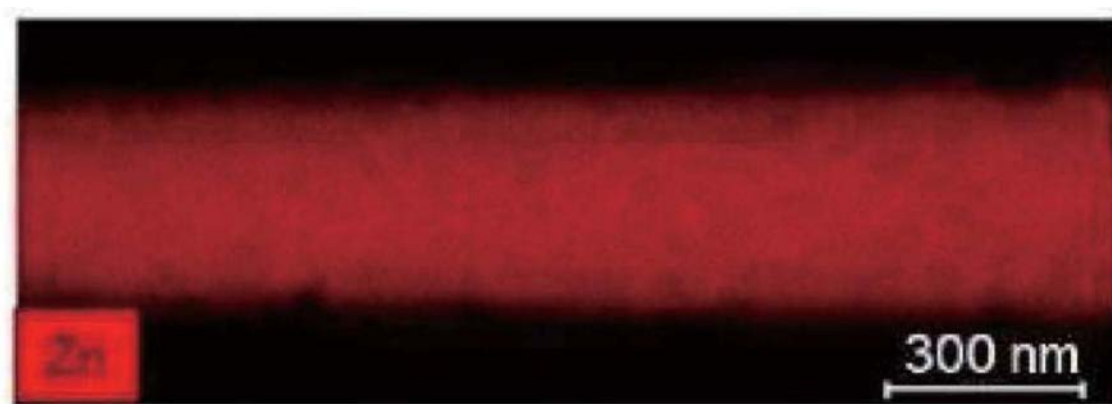


图8B

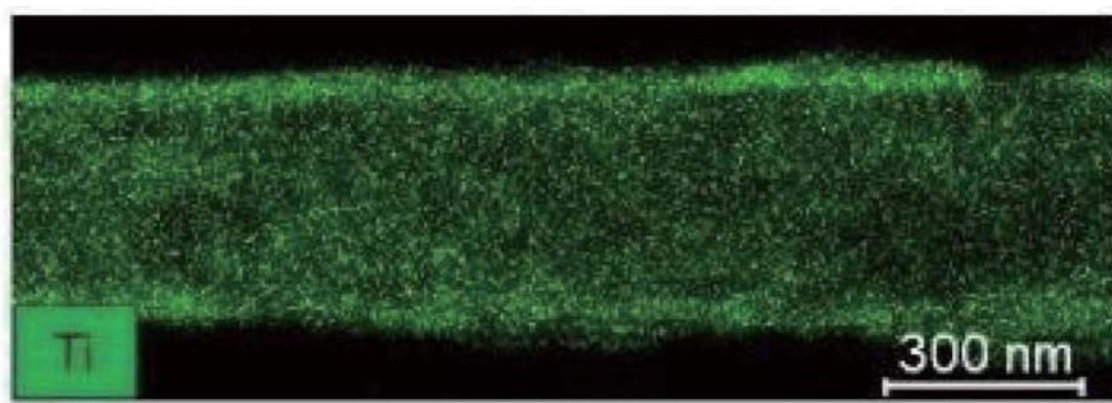


图8C

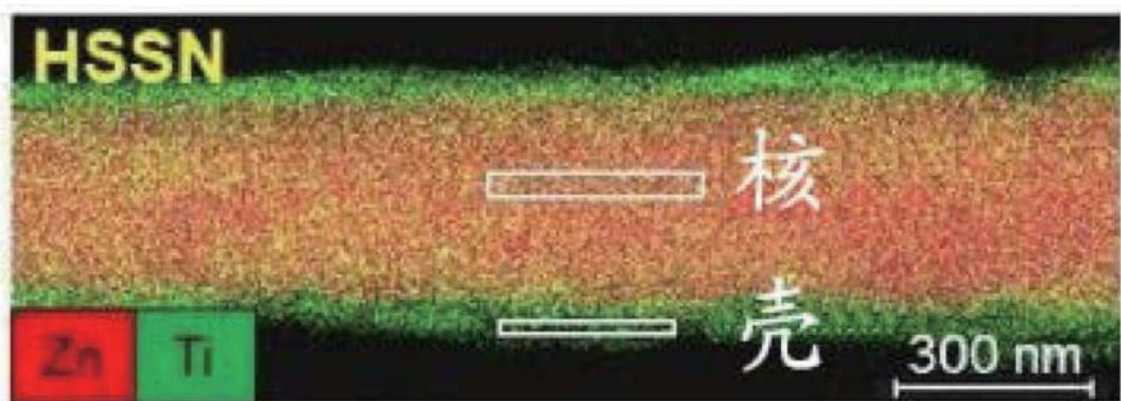


图9A

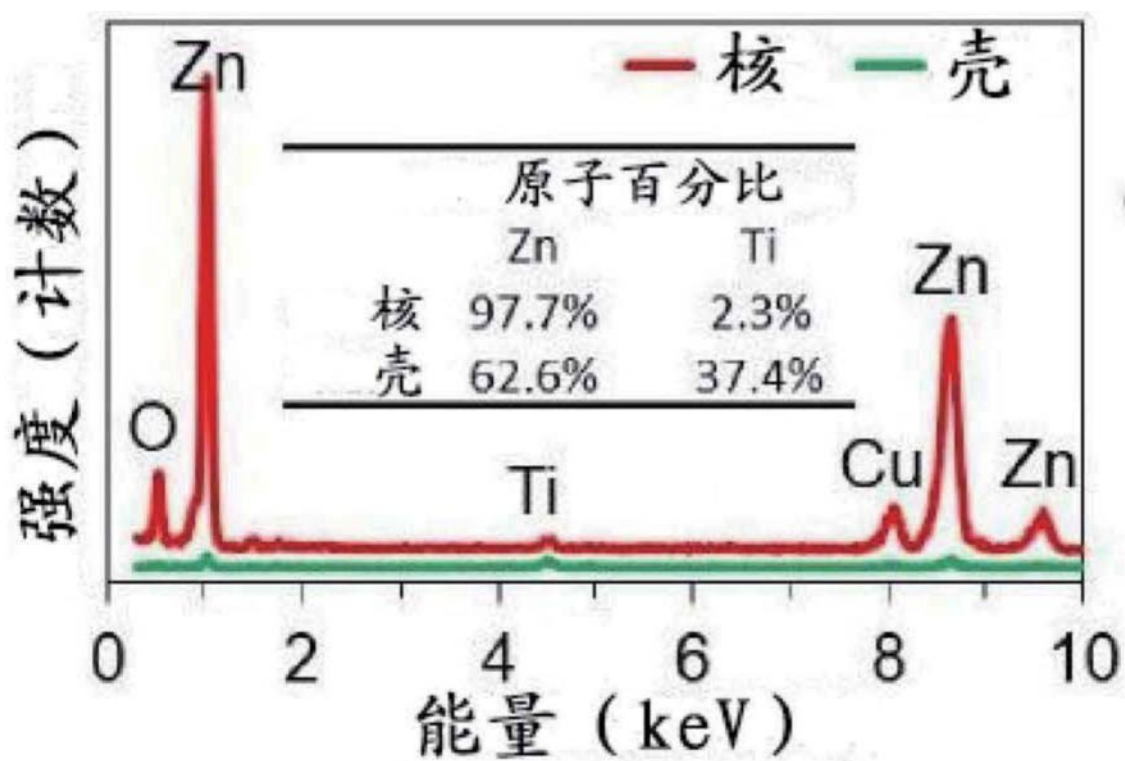


图9B

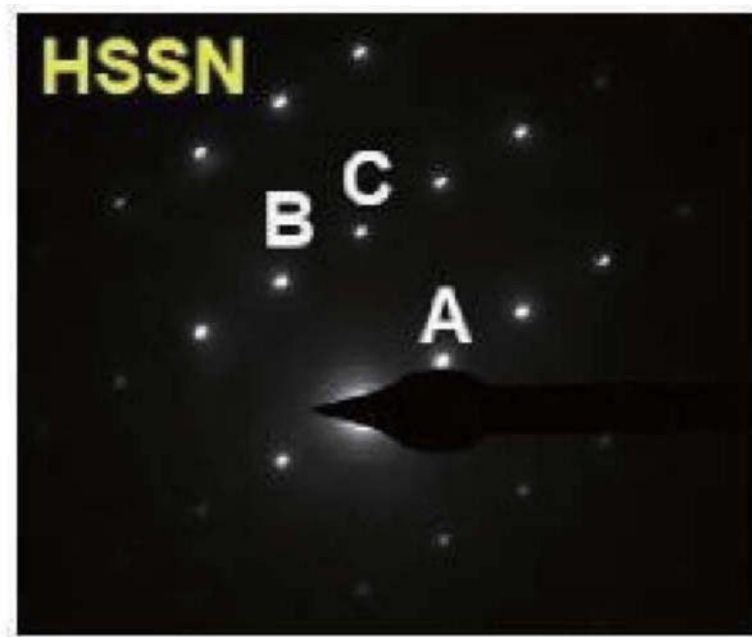


图10

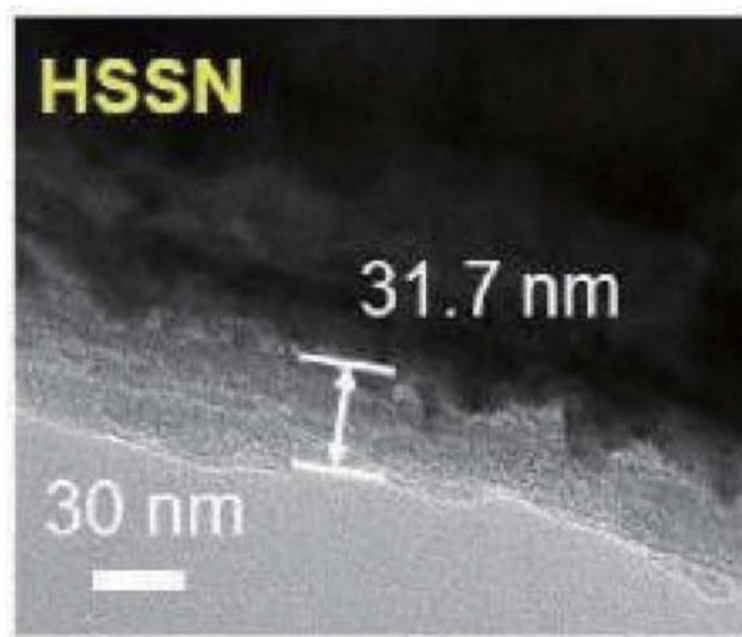


图11

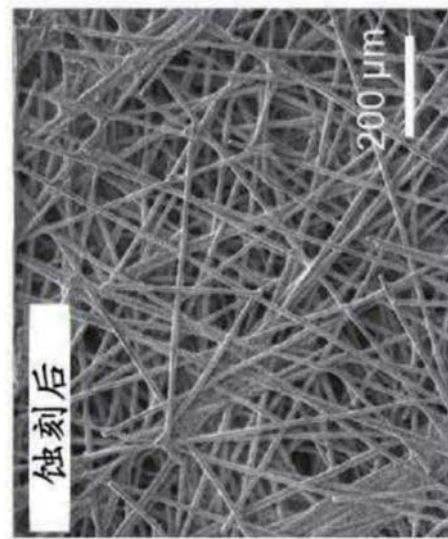


图12A

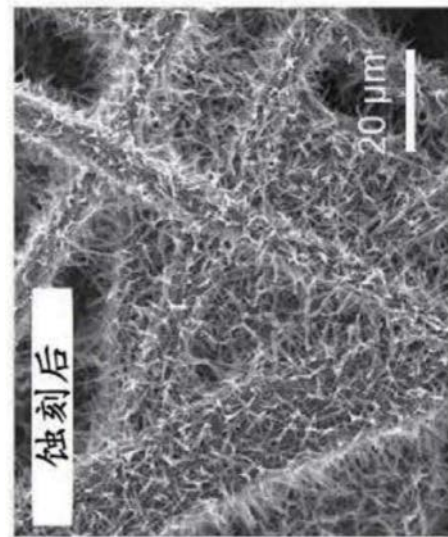


图12B

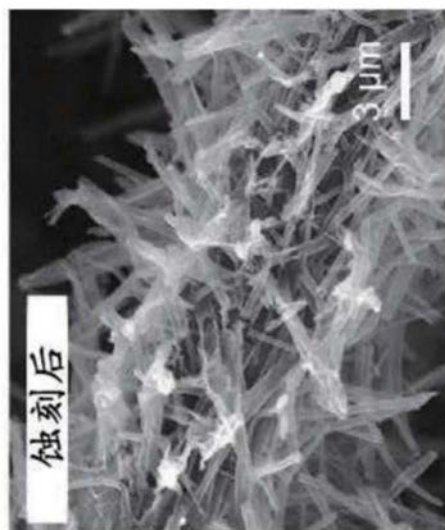


图12C

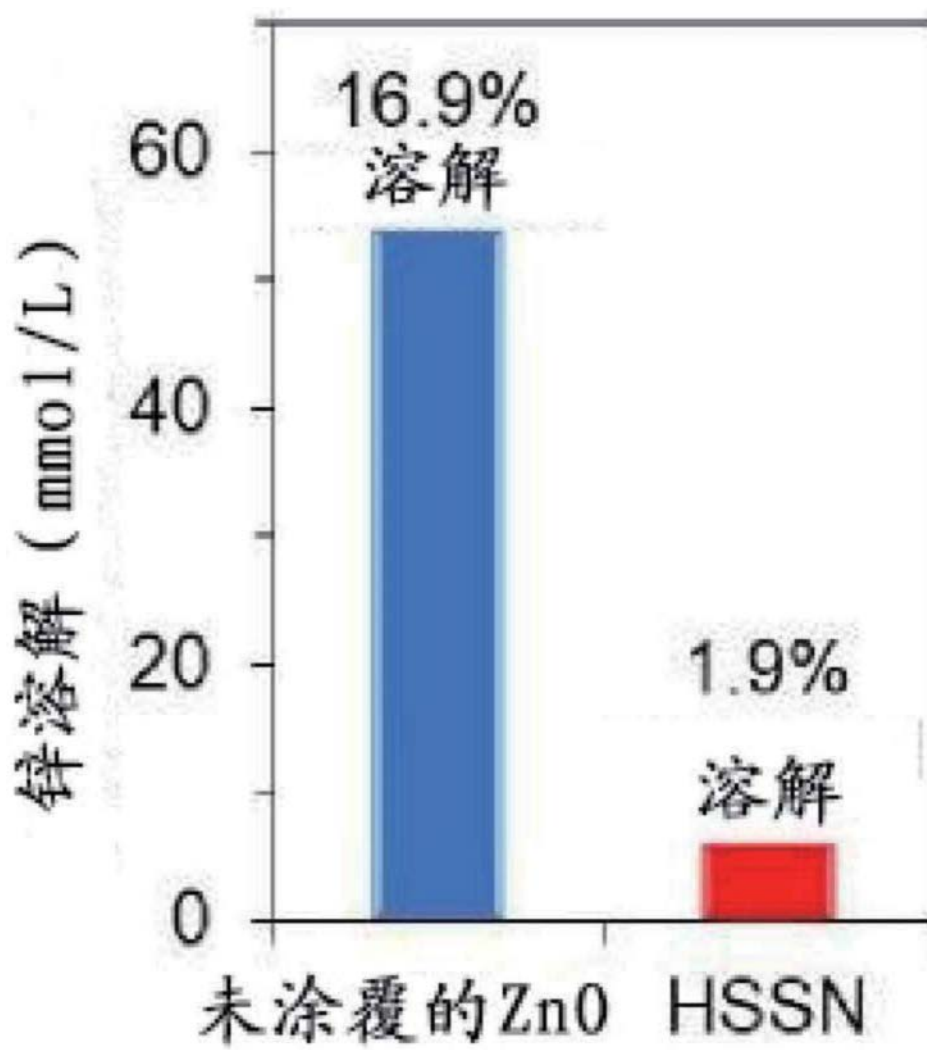


图13

在4M KOH中浸泡后未涂覆的ZnO

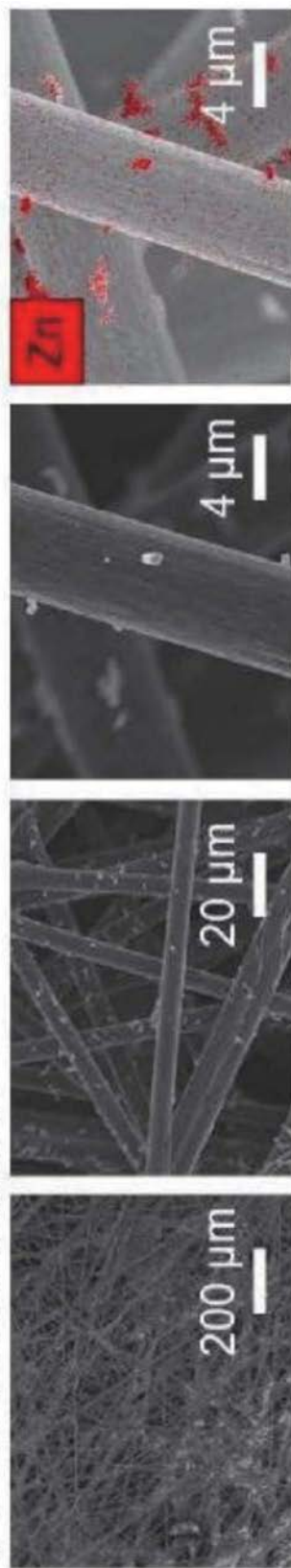


图14A

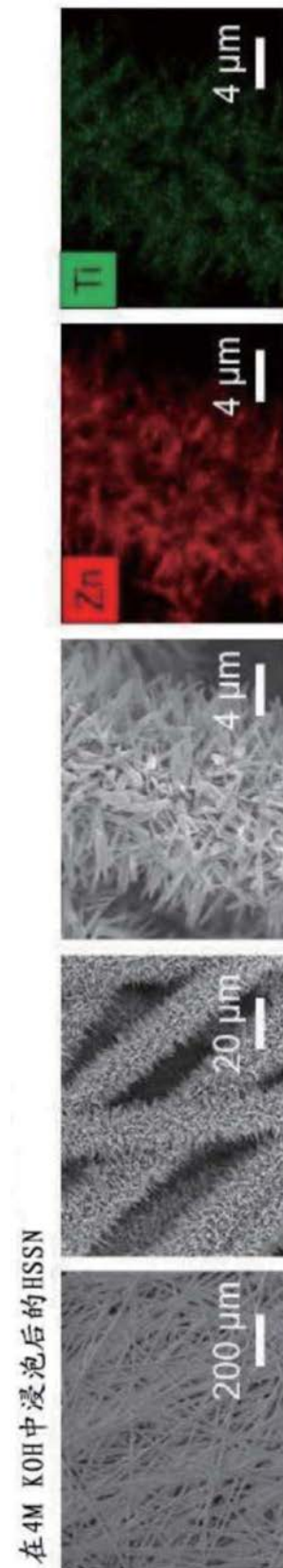


图14B

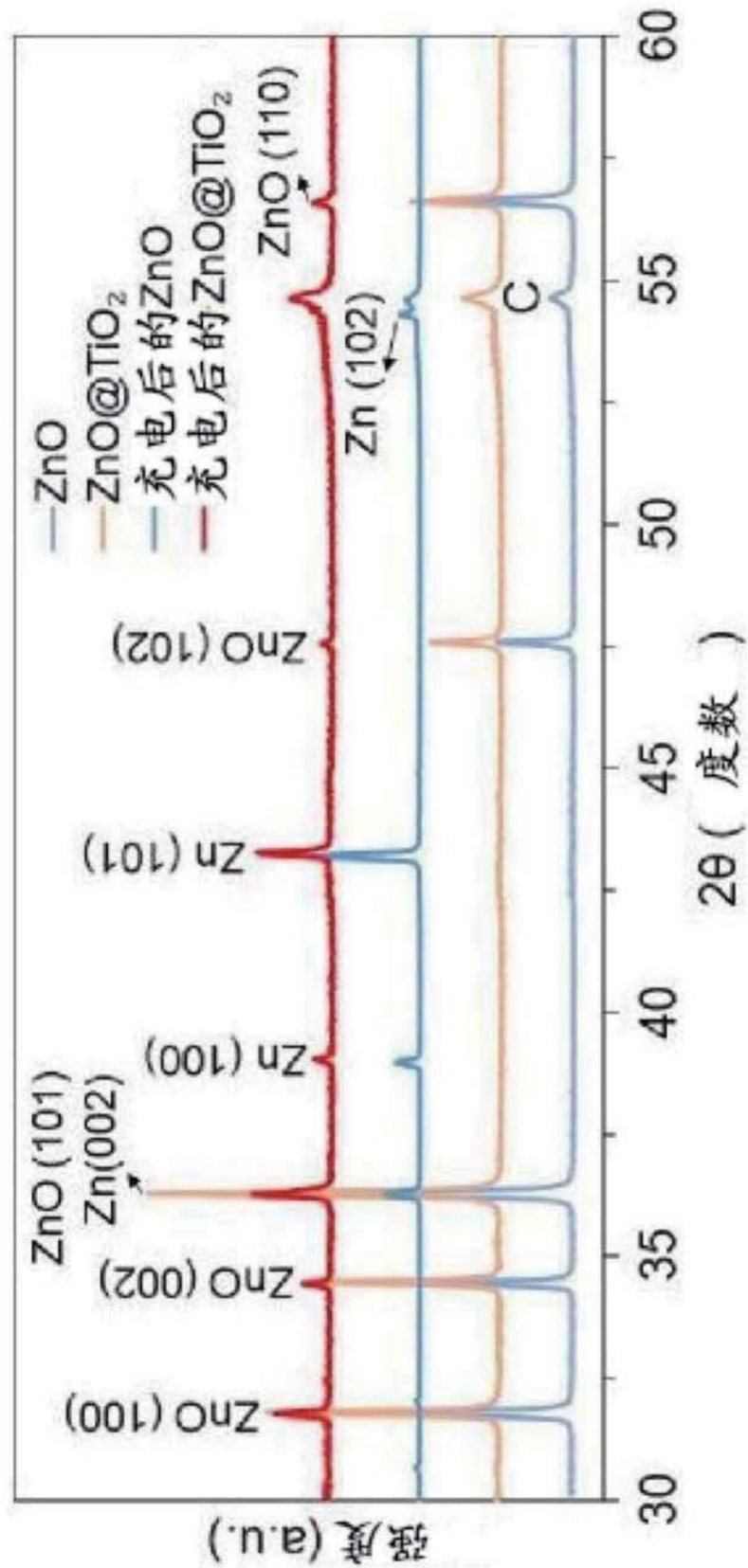


图15

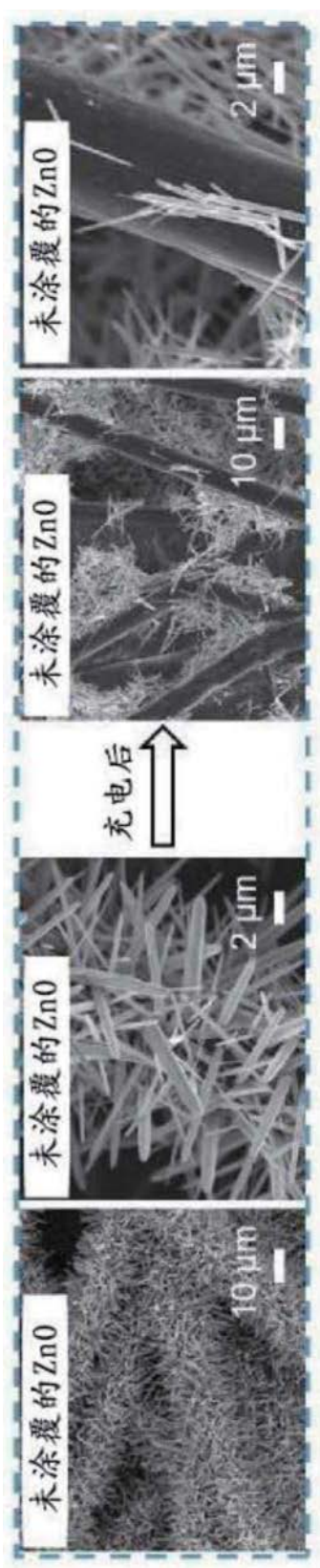


图16

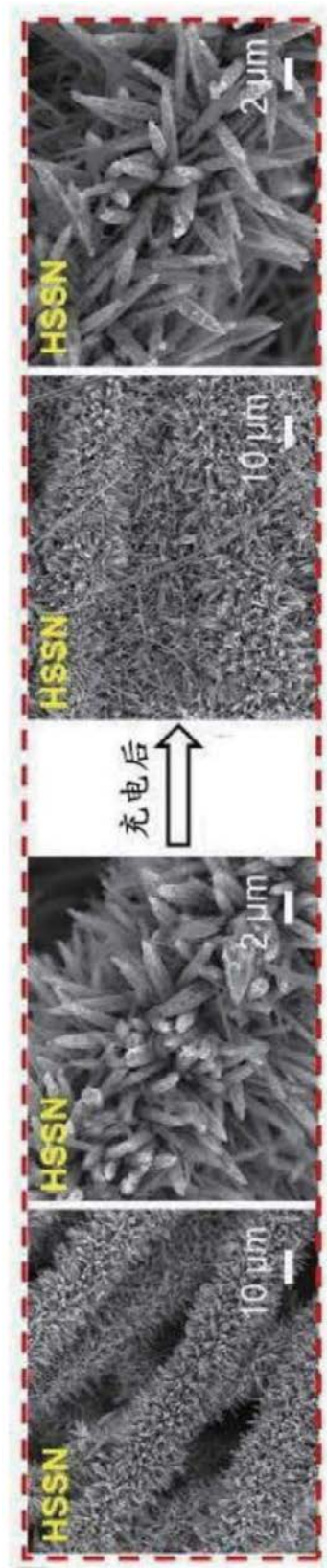


图17

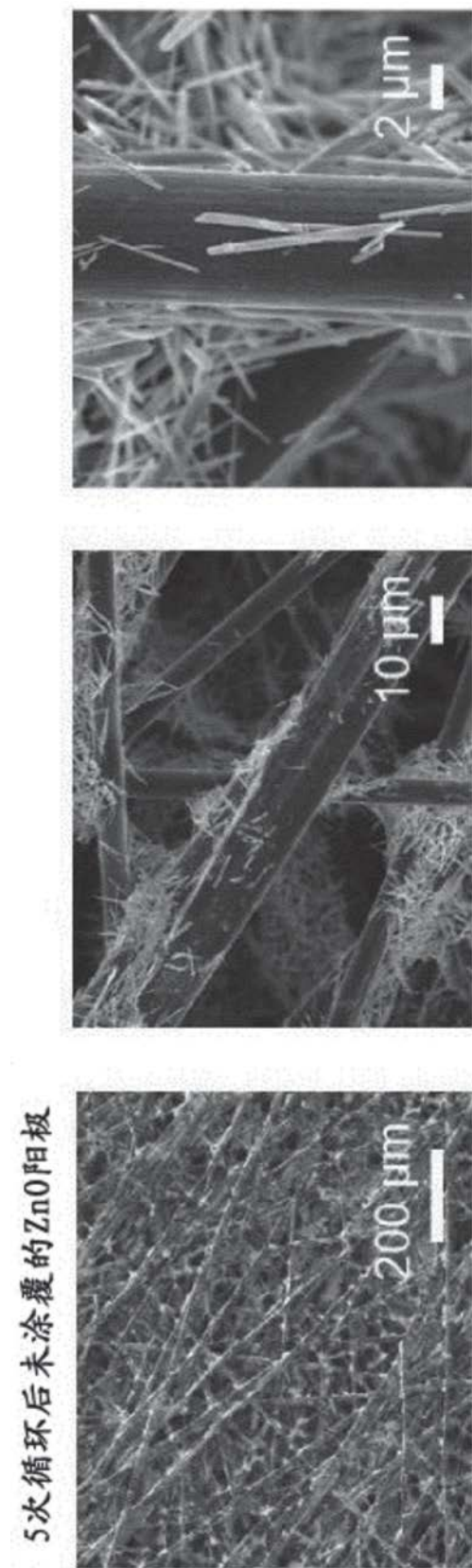


图18

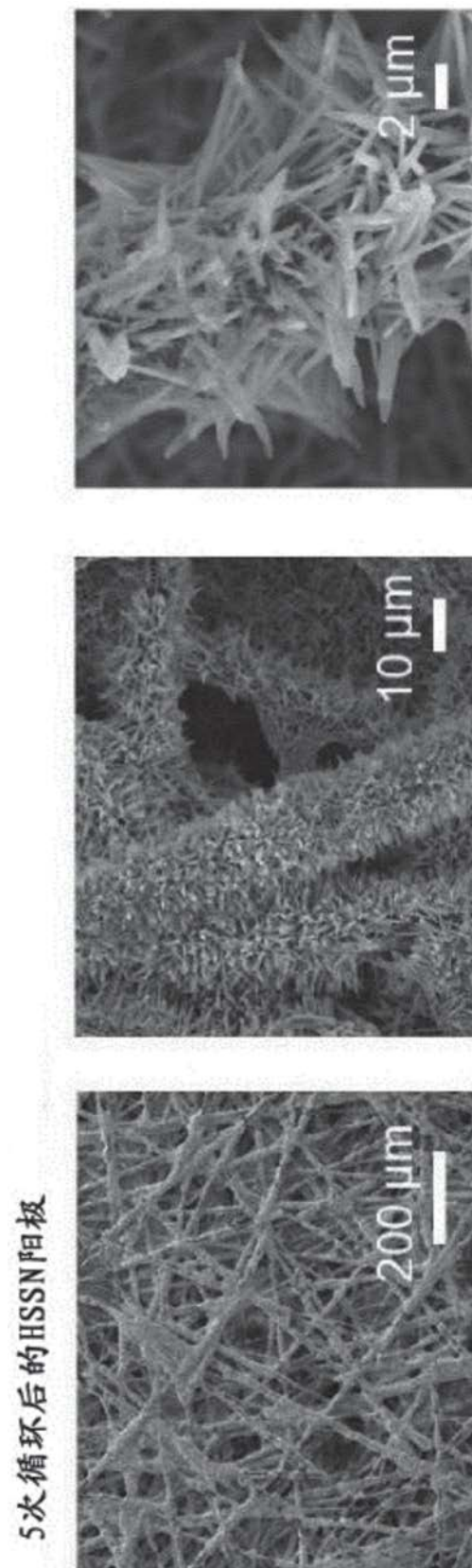


图19



图20

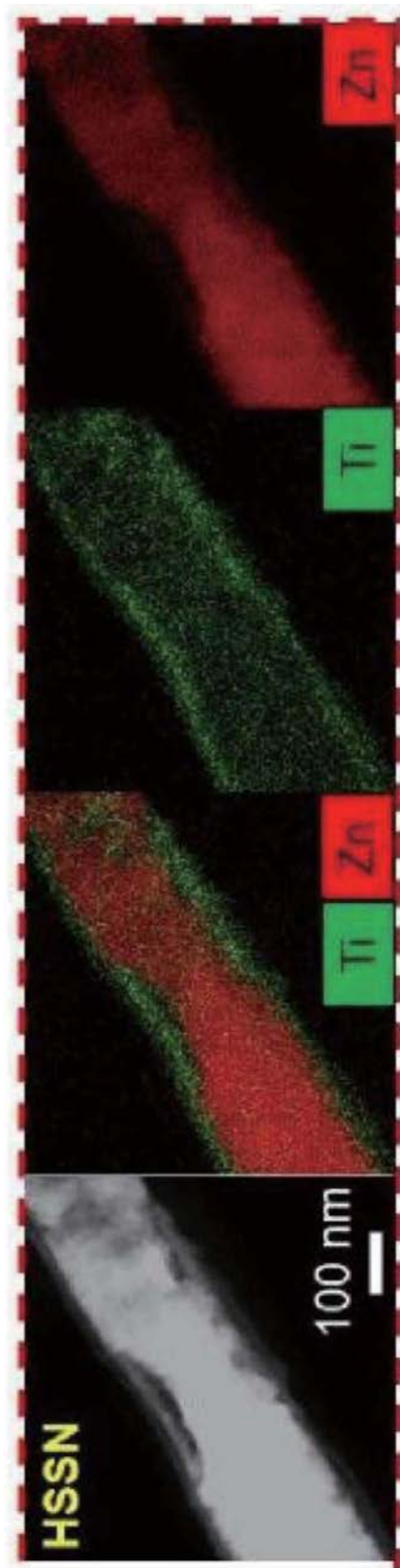


图21



图22

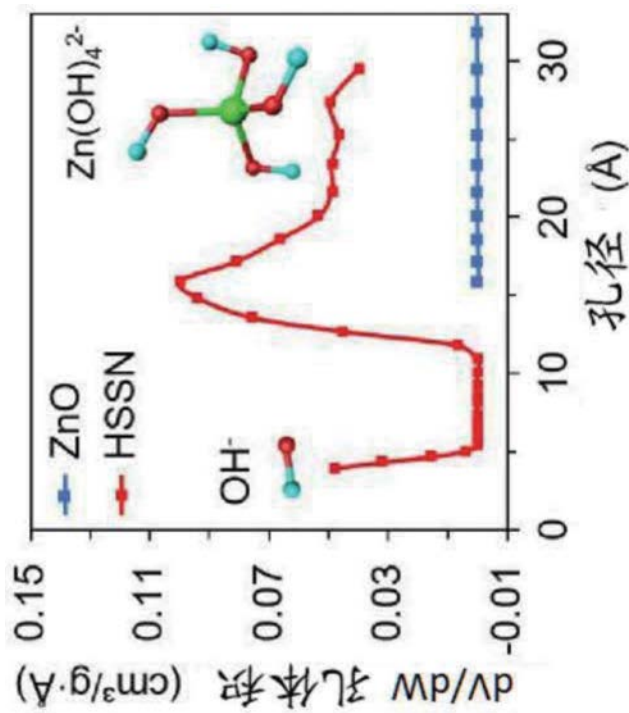


图23A

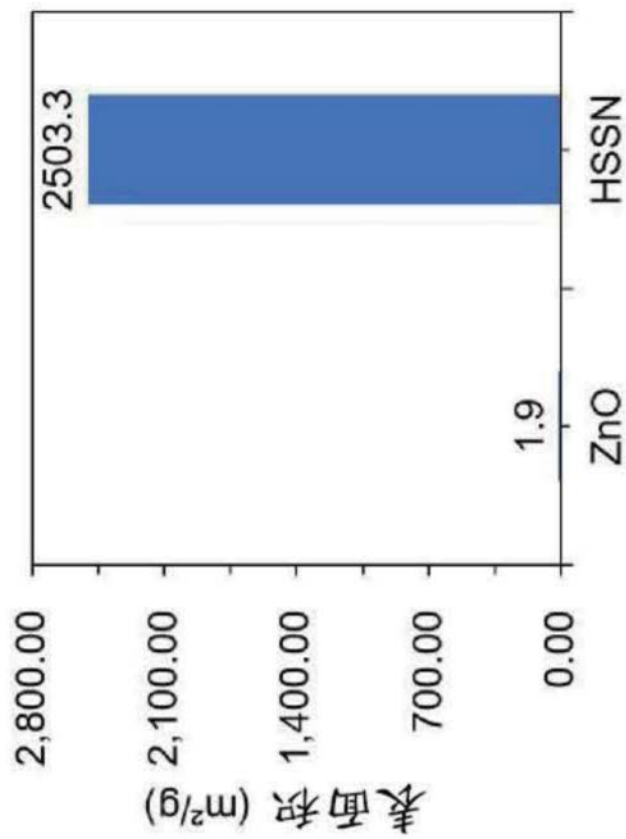


图23B

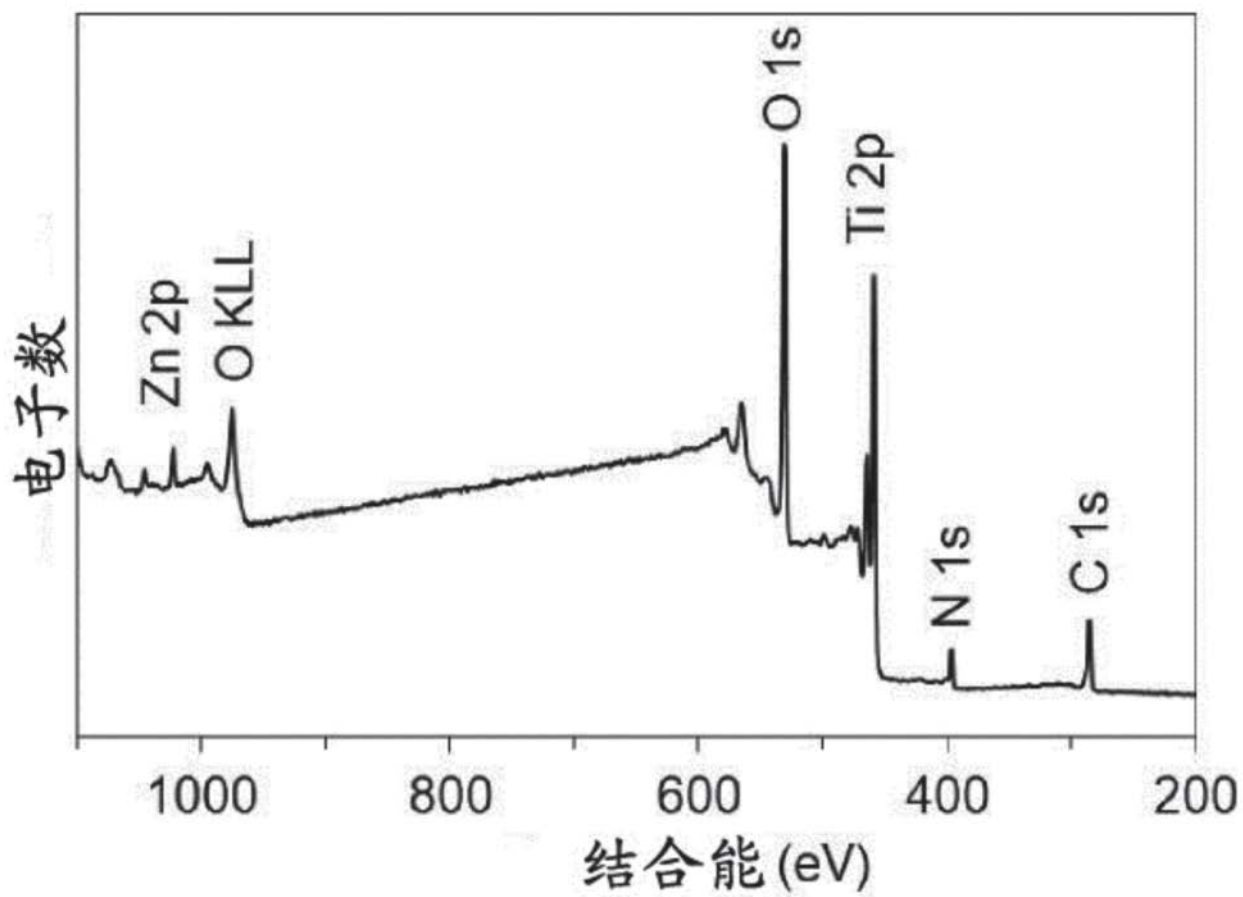


图24

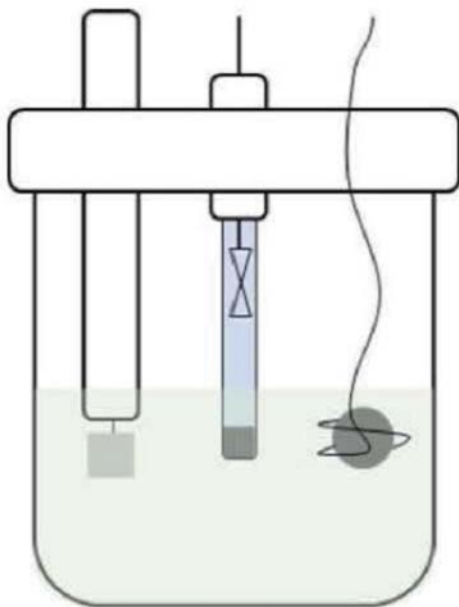


图25

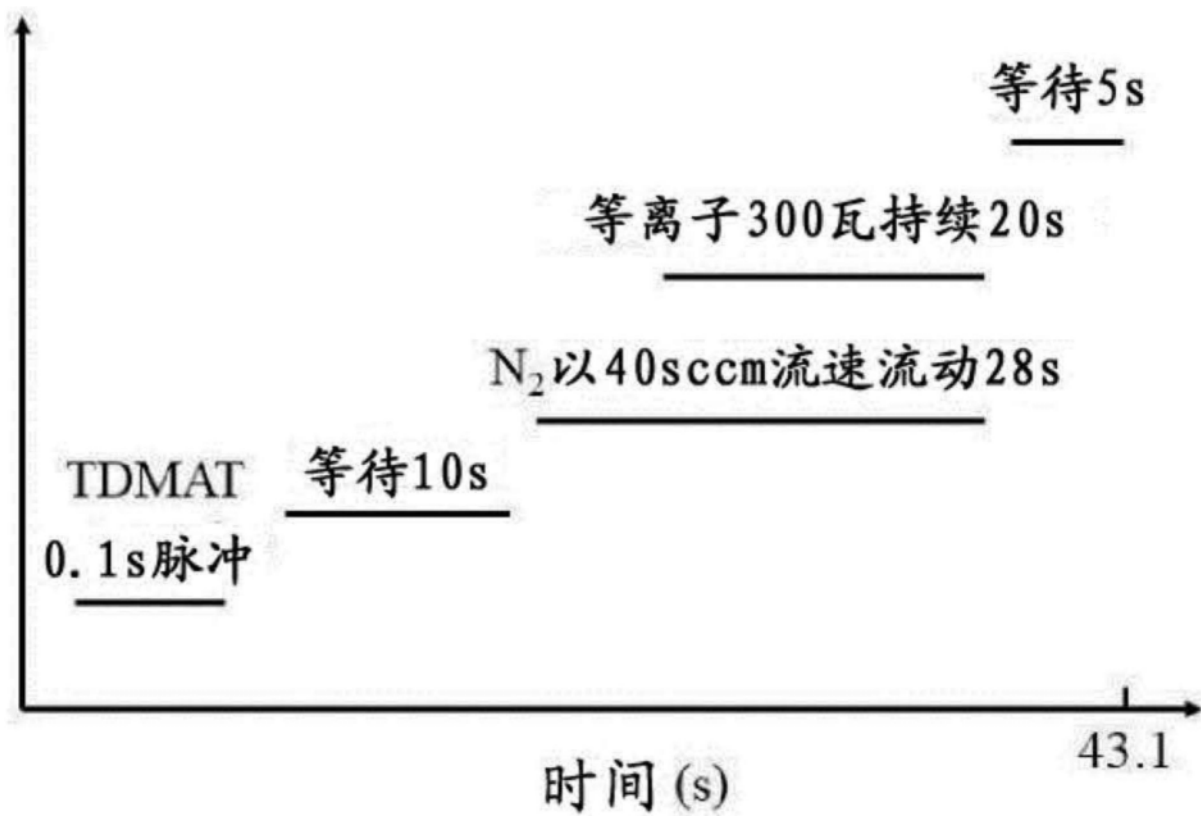


图26

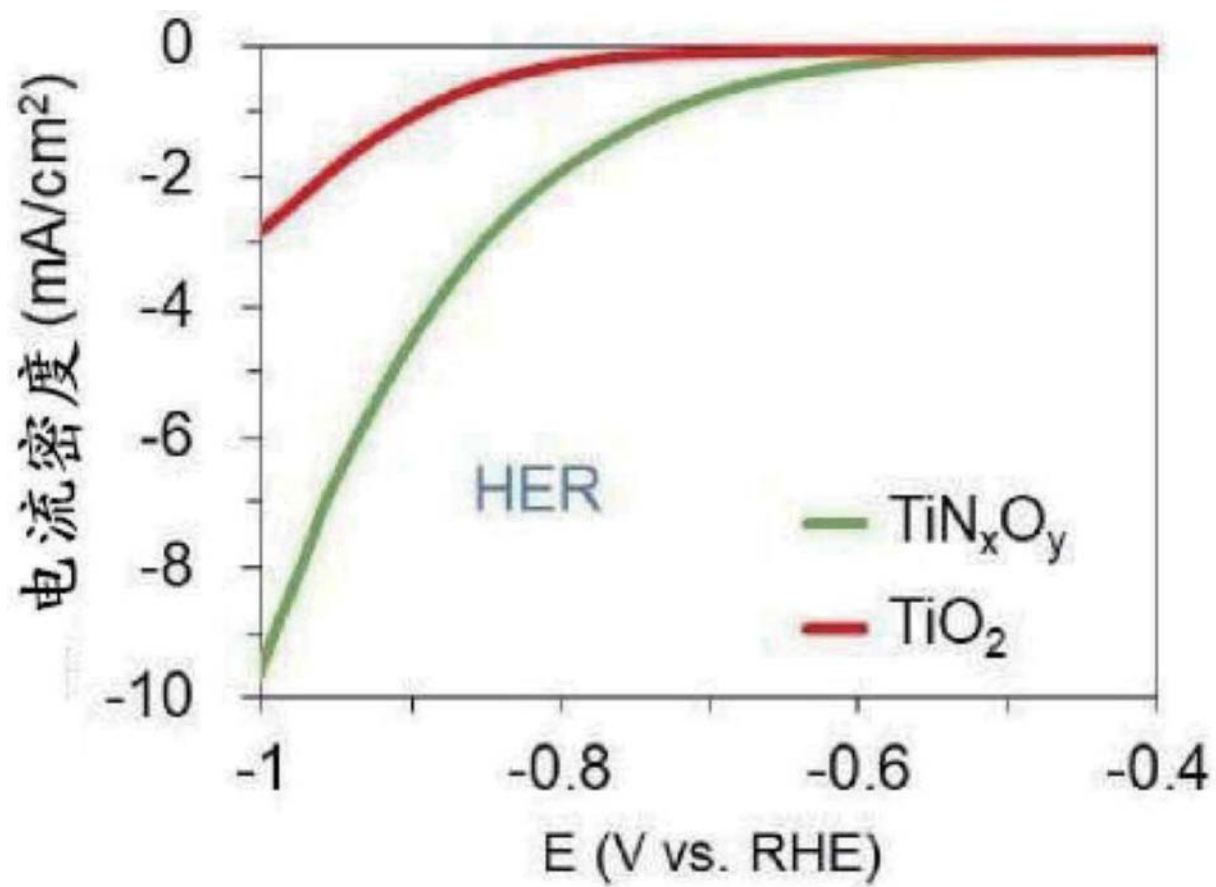


图27

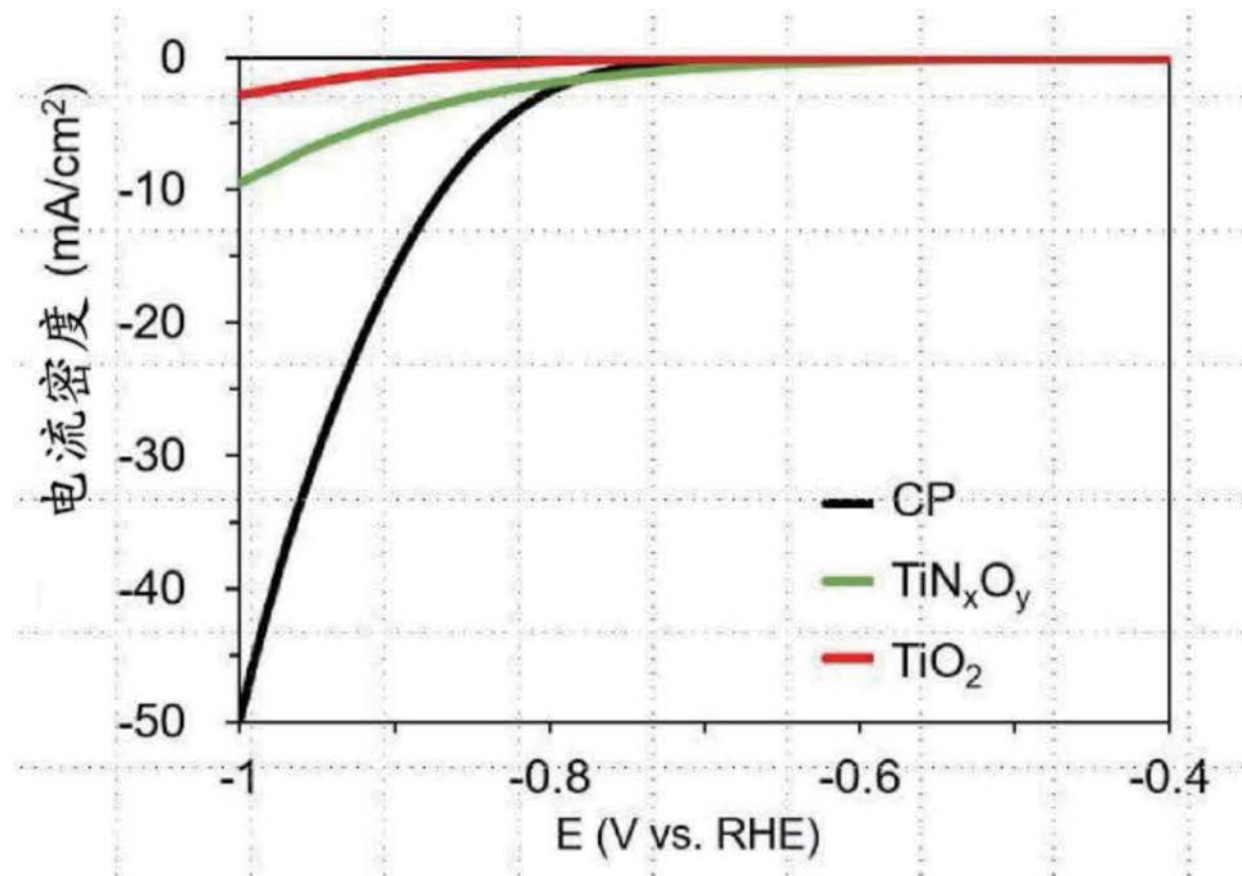


图28

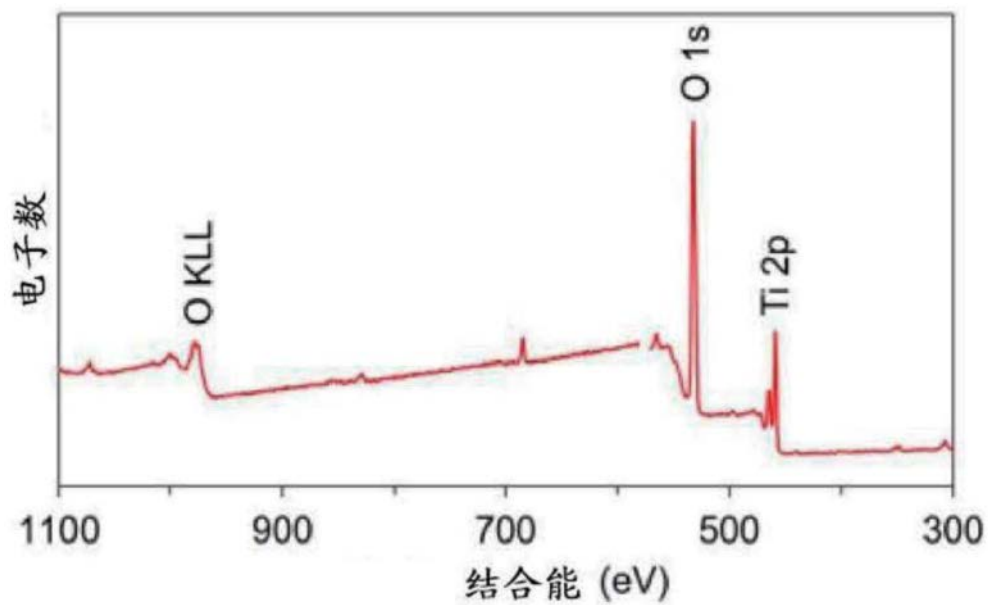


图29A

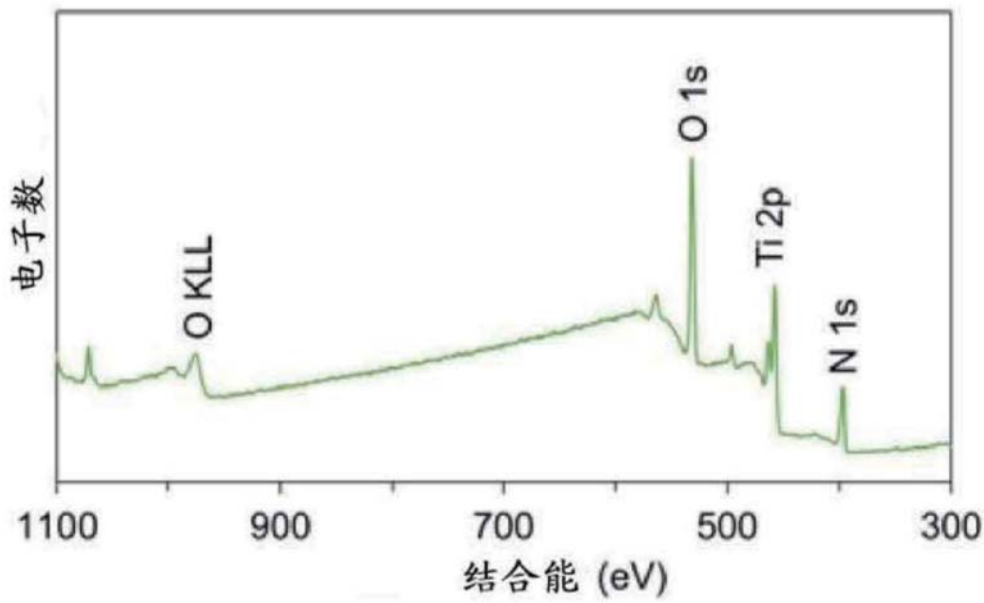


图29B

|                          | 薄层电阻 ( $\Omega/\text{sq.}$ ) | 电阻率 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{TiN}_x\text{O}_y$ | 466.85                       | 1867                              |
| $\text{TiO}_2$           | $\infty$                     | $\infty$                          |

图29C

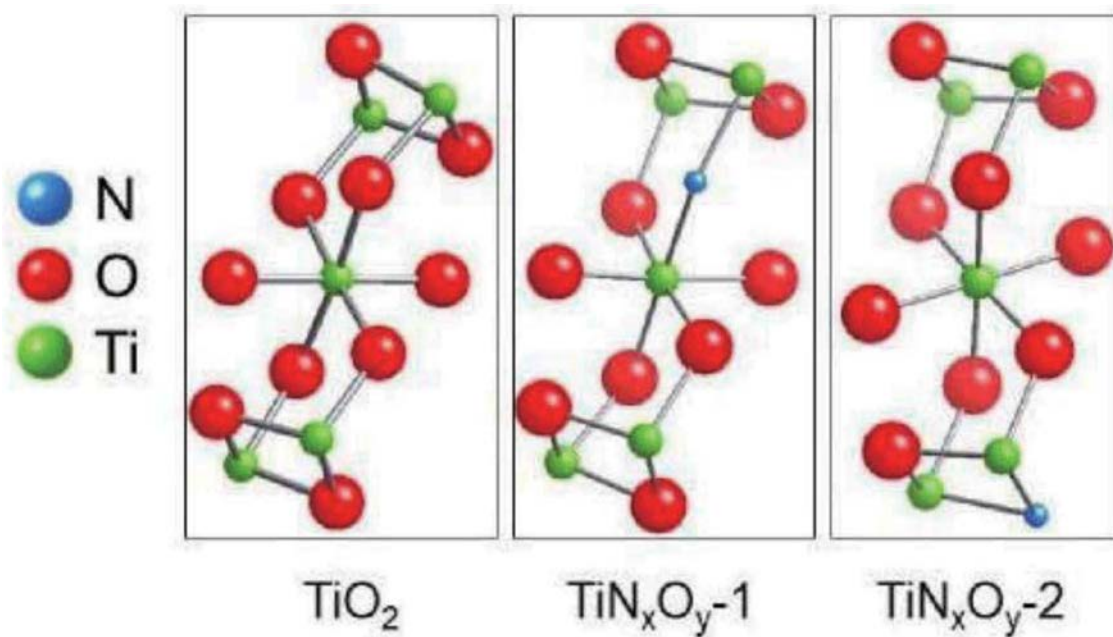


图30A

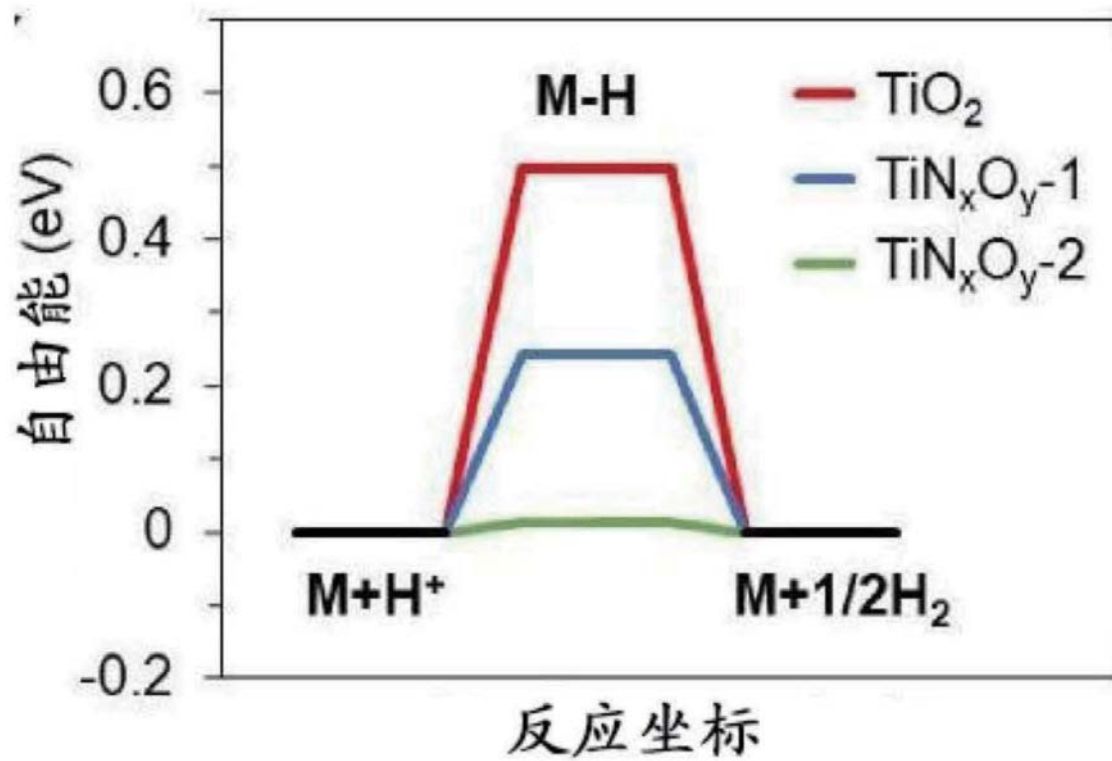


图30B

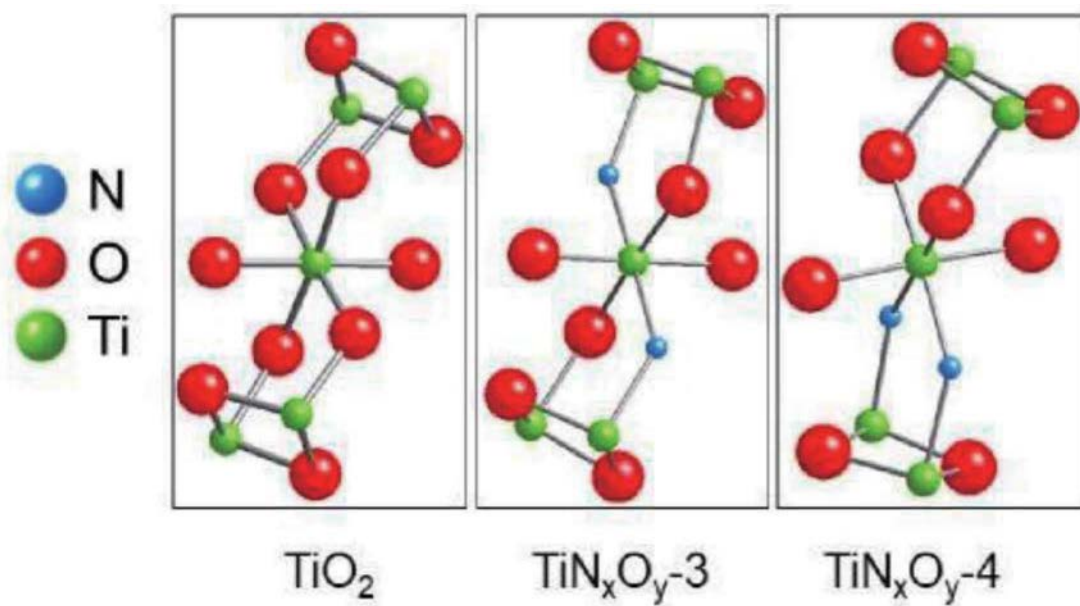


图31A

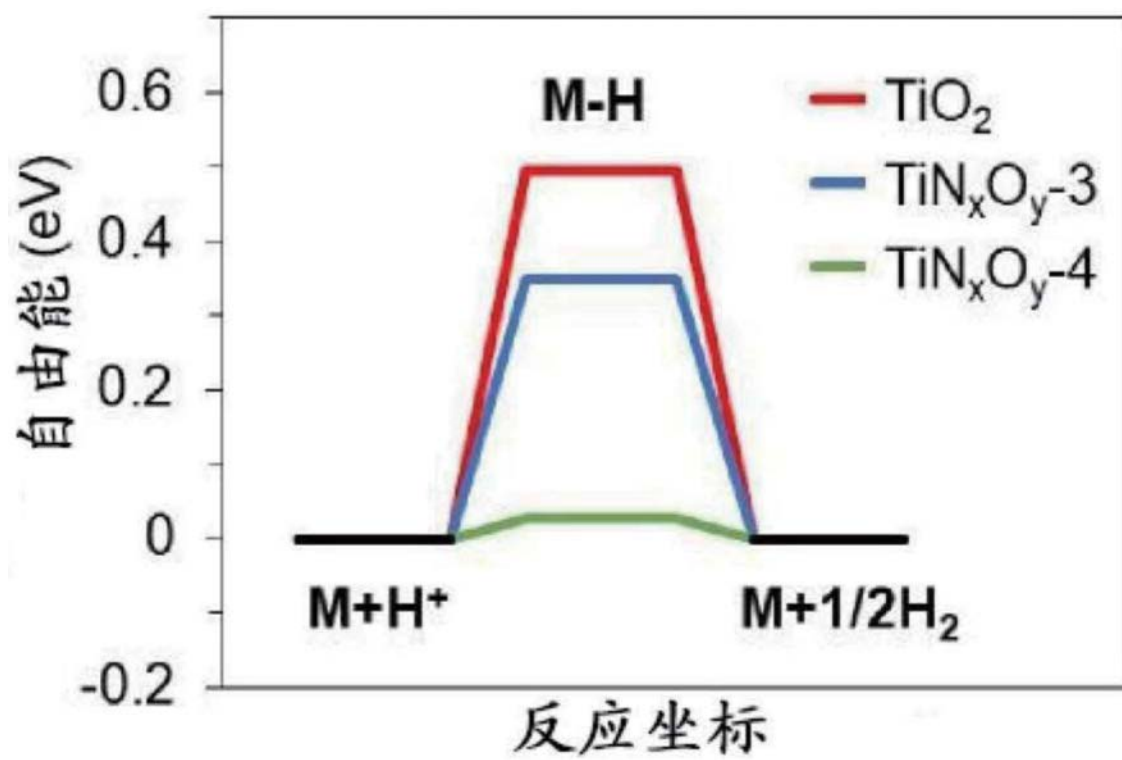


图31B

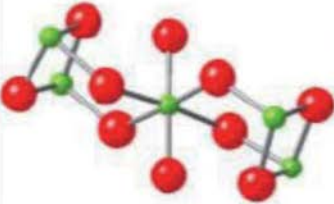
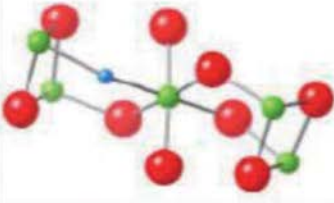
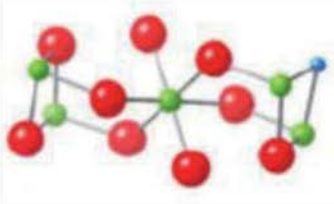
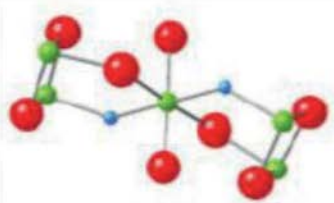
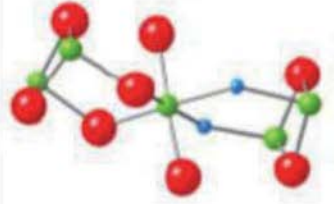
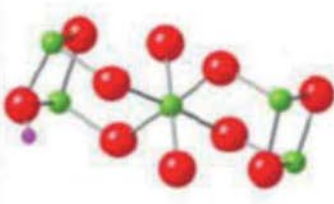
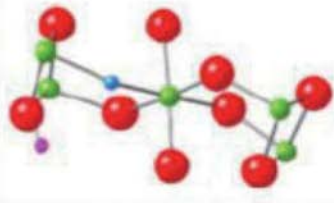
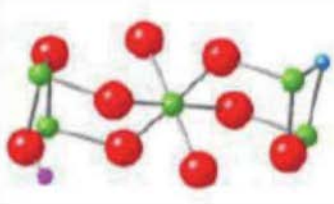
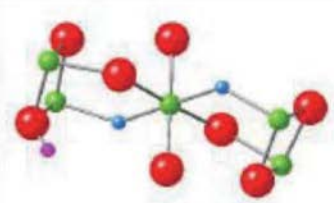
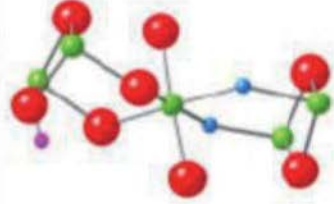
| M              | TiO <sub>2</sub>                                                                                   | TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -1                                                                | TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -2                                                               | TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -3                                                               | TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -4                                                               |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $E_M$          | <br>-12.282 eV  | <br>-14.865 eV  | <br>-14.378 eV  | <br>-18.086 eV  | <br>-18.058 eV  |
|                | <br>-13.547 eV | <br>-16.382 eV | <br>-16.125 eV | <br>-19.498 eV | <br>-19.792 eV |
| $E_{M-H}$      |                                                                                                    |                                                                                                   |                                                                                                  |                                                                                                  |                                                                                                  |
| $\Delta E_H$   | 0.255 eV                                                                                           | 0.003 eV                                                                                          | -0.227 eV                                                                                        | 0.108 eV                                                                                         | -0.214 eV                                                                                        |
| $\Delta G_H^*$ | 0.495 eV                                                                                           | 0.243 eV                                                                                          | 0.013 eV                                                                                         | 0.348 eV                                                                                         | 0.026 eV                                                                                         |

图32

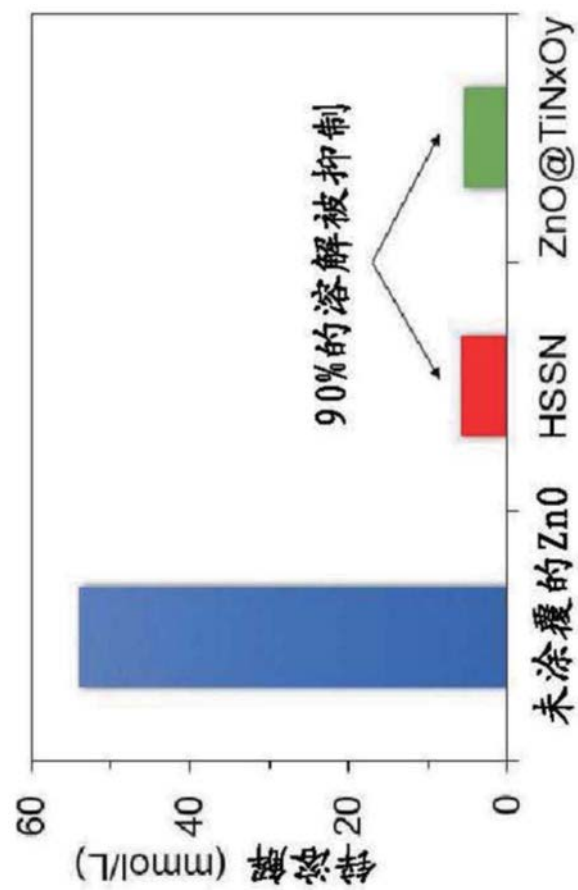


图33

4M KOH浸泡2h后的 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$

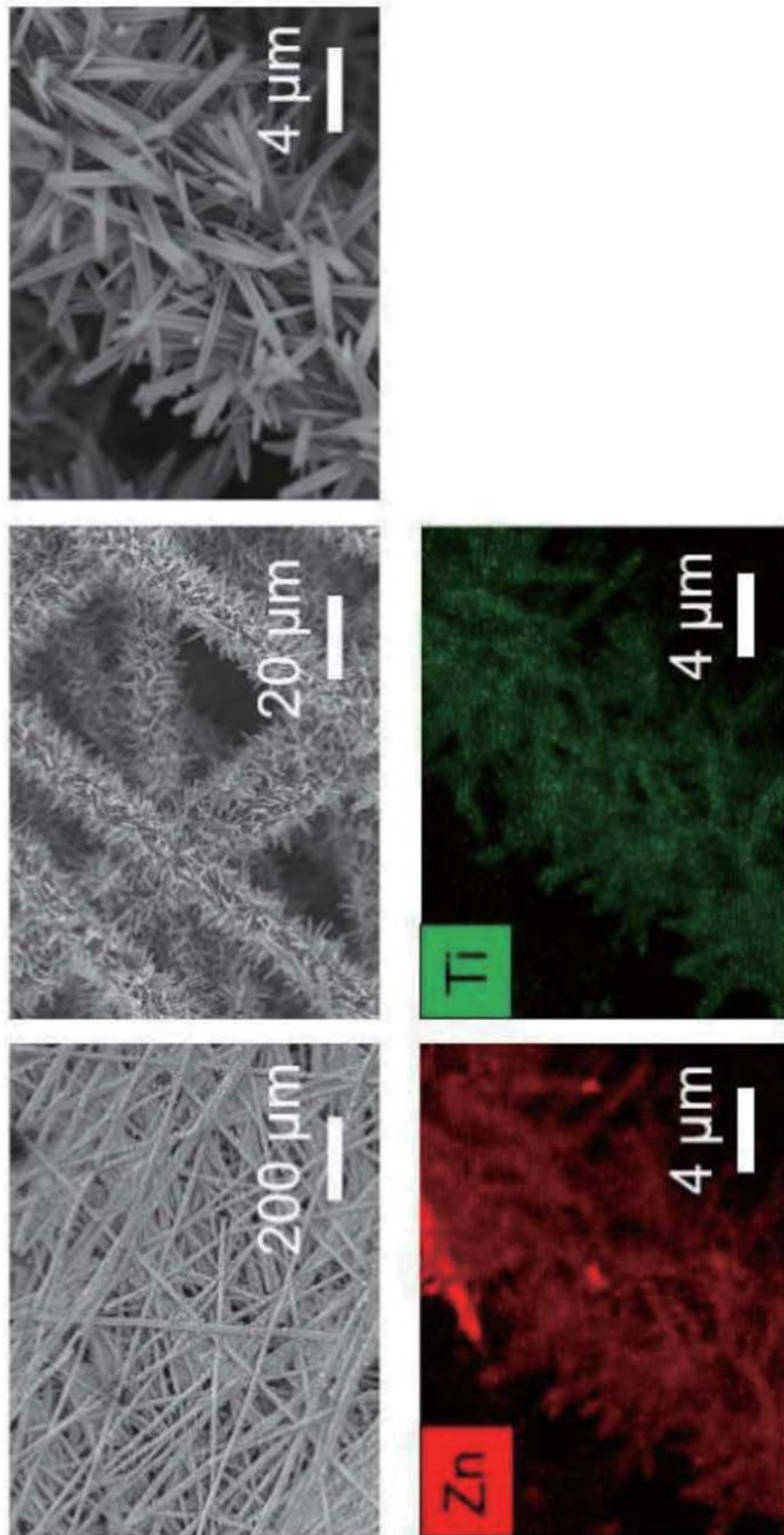


图34

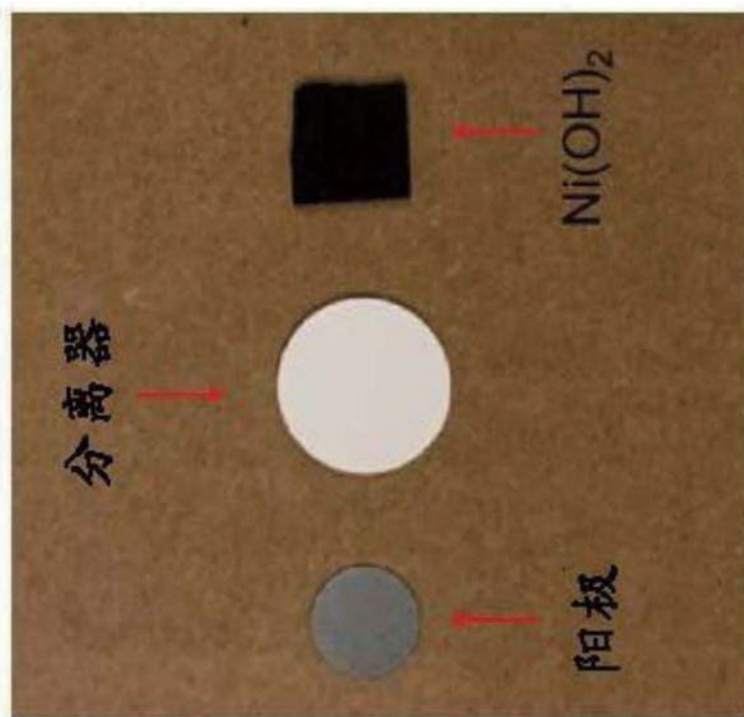


图35A

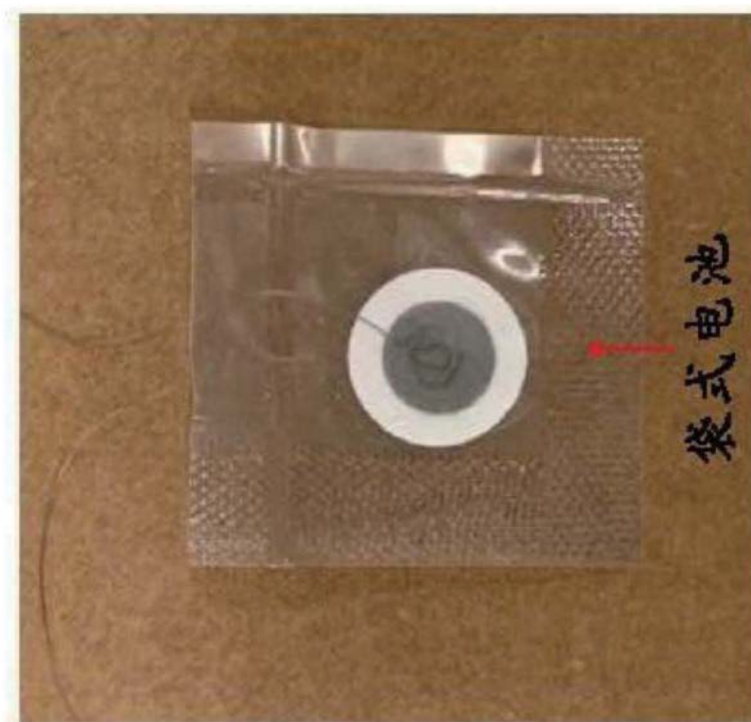


图35B

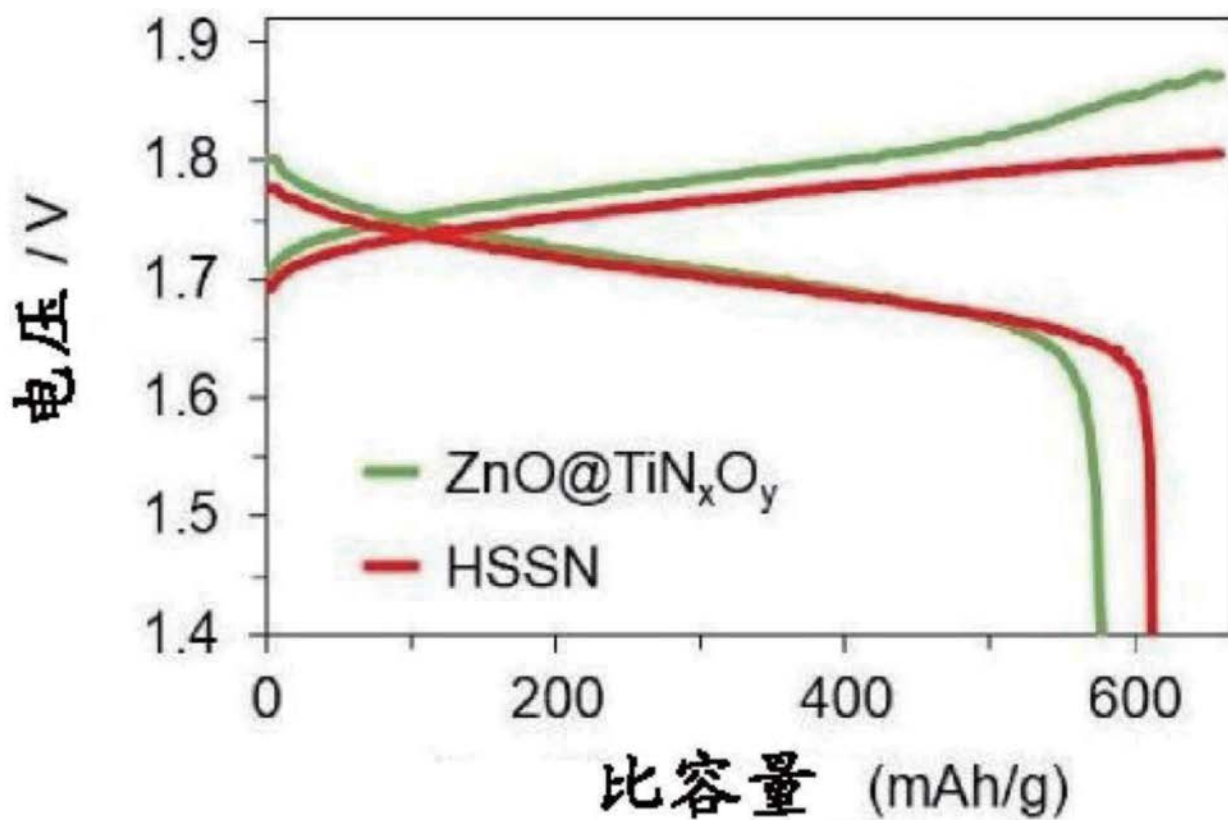


图36

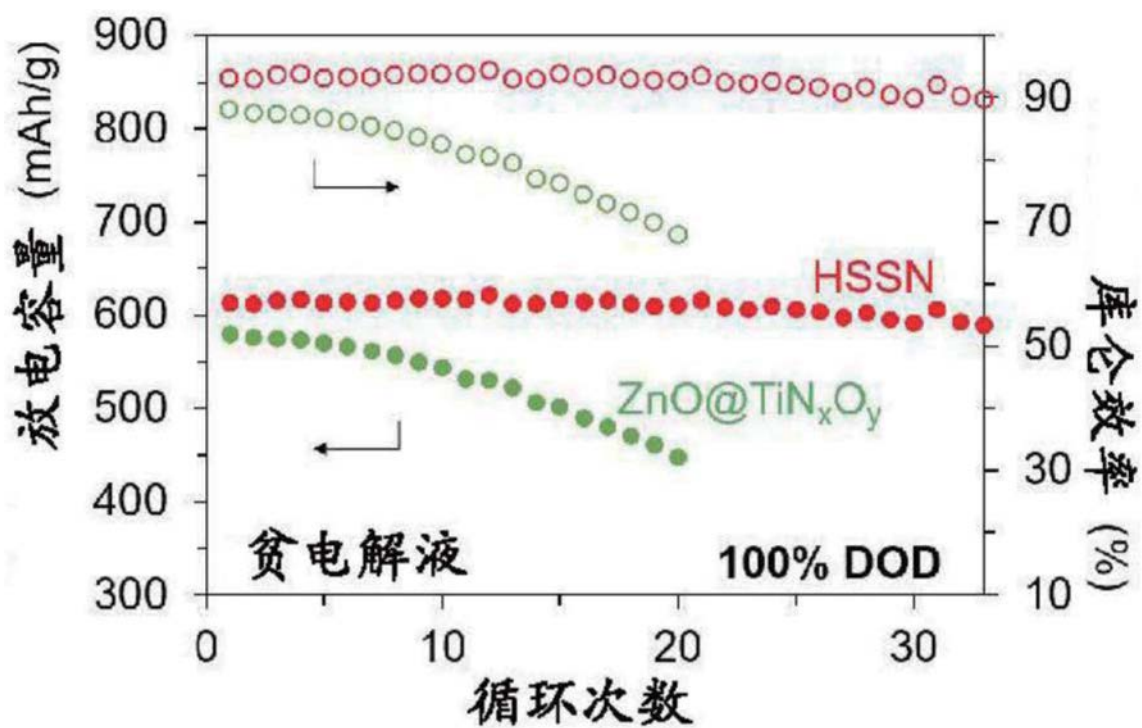


图37A

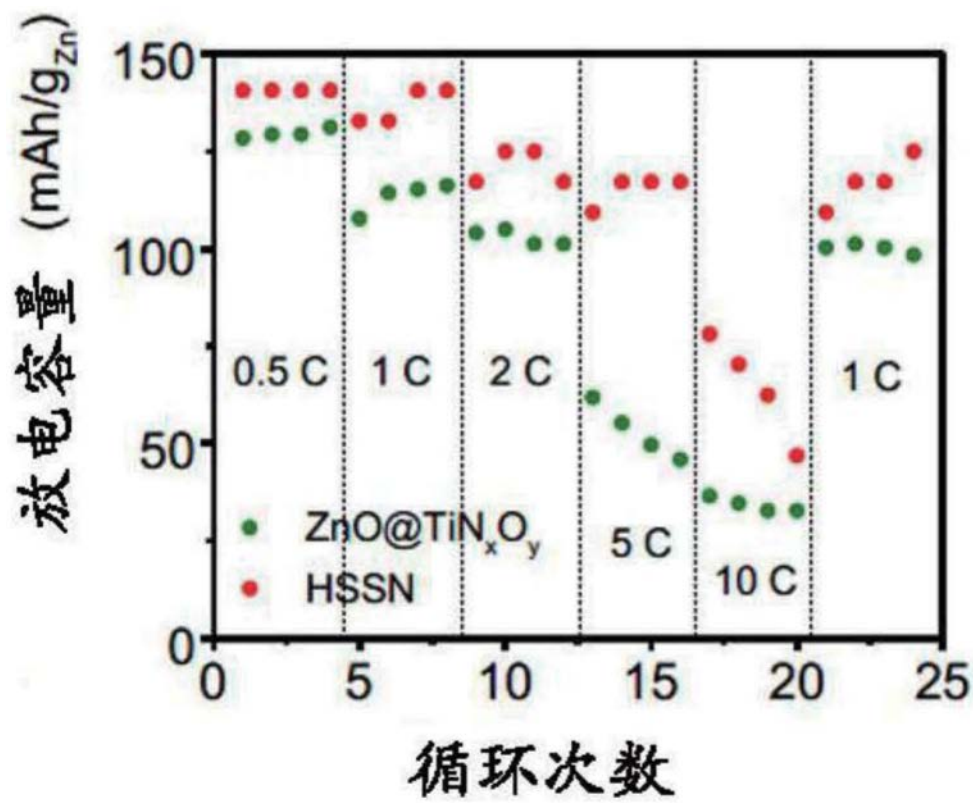


图37B

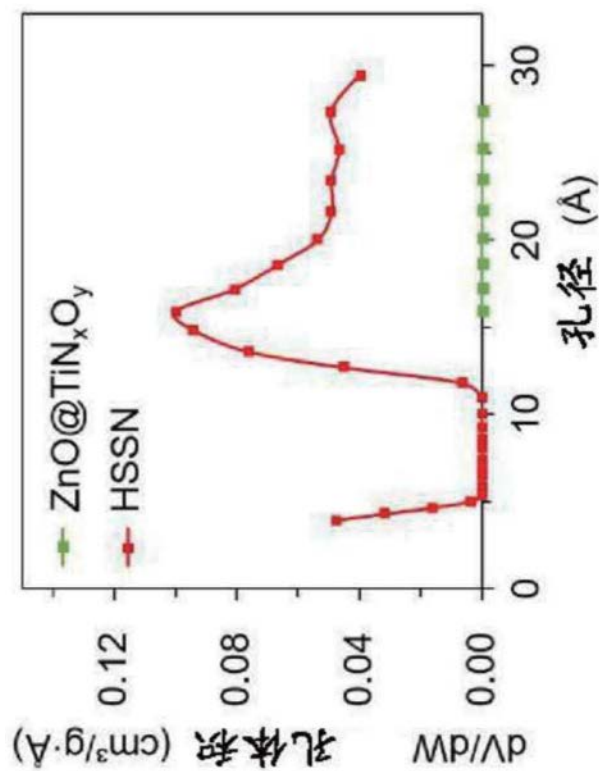


图38A

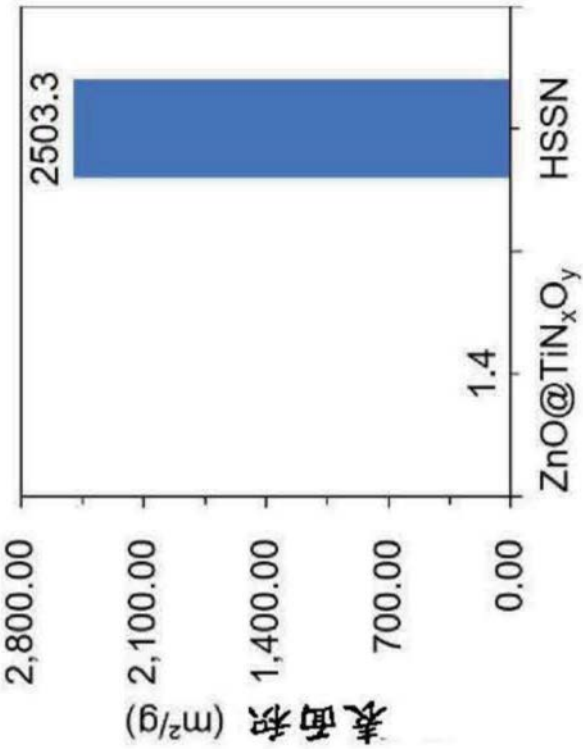


图38B

| 阳极材料                                       | 库伦效率 (%)     |
|--------------------------------------------|--------------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 包裹氧化锌             | 29.10        |
| $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 包裹氧化锌 | 37.50        |
| ZnO 纳米板                                    | 69.15        |
| 银改性氧化锌                                     | 71.43        |
| ZnAlSb-LDH                                 | 78.10        |
| ZnO/SnO <sub>2</sub>                       | 84.62        |
| ZnO@RGO                                    | 85.00        |
| ZnO 微球                                     | 86.63        |
| ZnO@Ag@聚吡咯                                 | 89.00        |
| LDOs                                       | 89.42        |
| Ag/ZnO                                     | 89.67        |
| IZO                                        | 91.04        |
| SnO <sub>2</sub> @ZnO                      | 91.19        |
| Ag-LDH                                     | 93.19        |
| 目前的HSSN阳极                                  | <b>93.50</b> |

图39

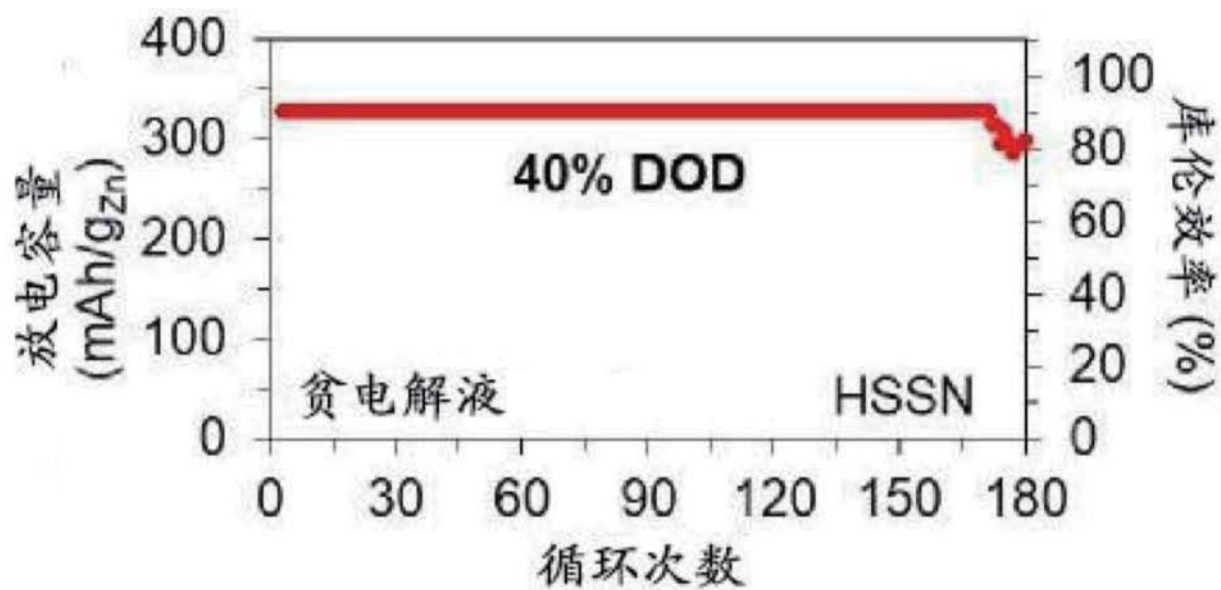


图40

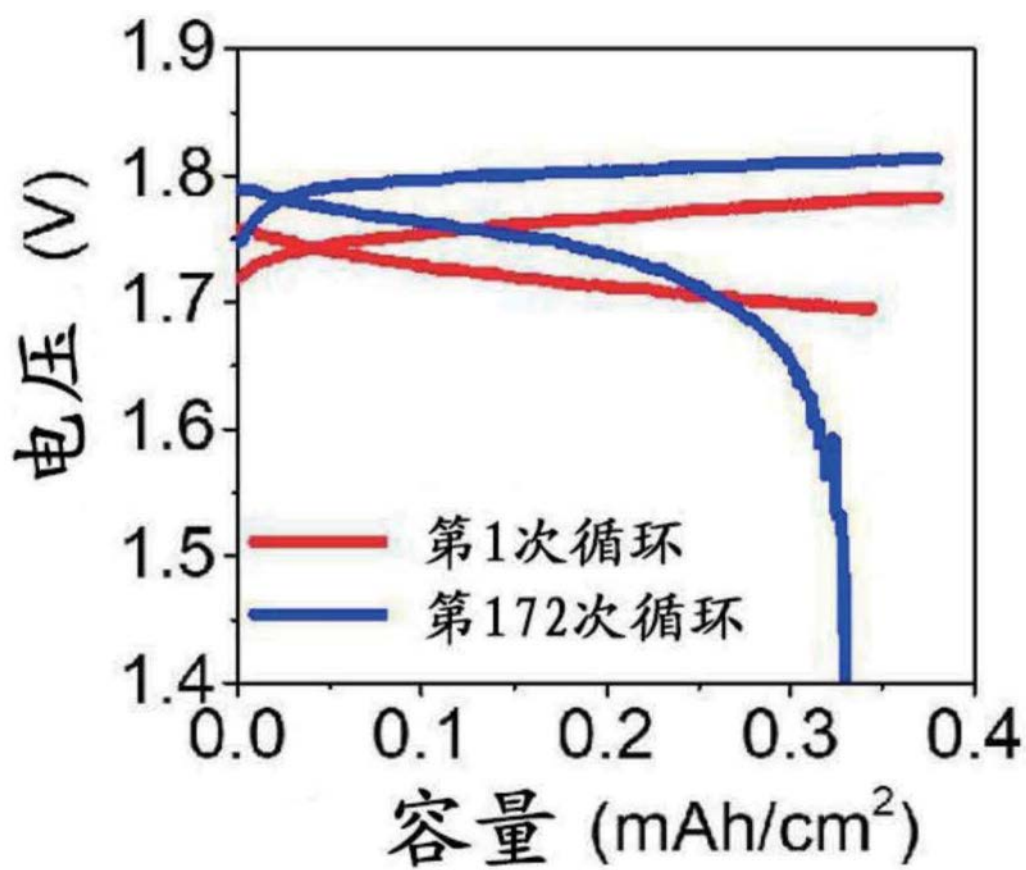


图41

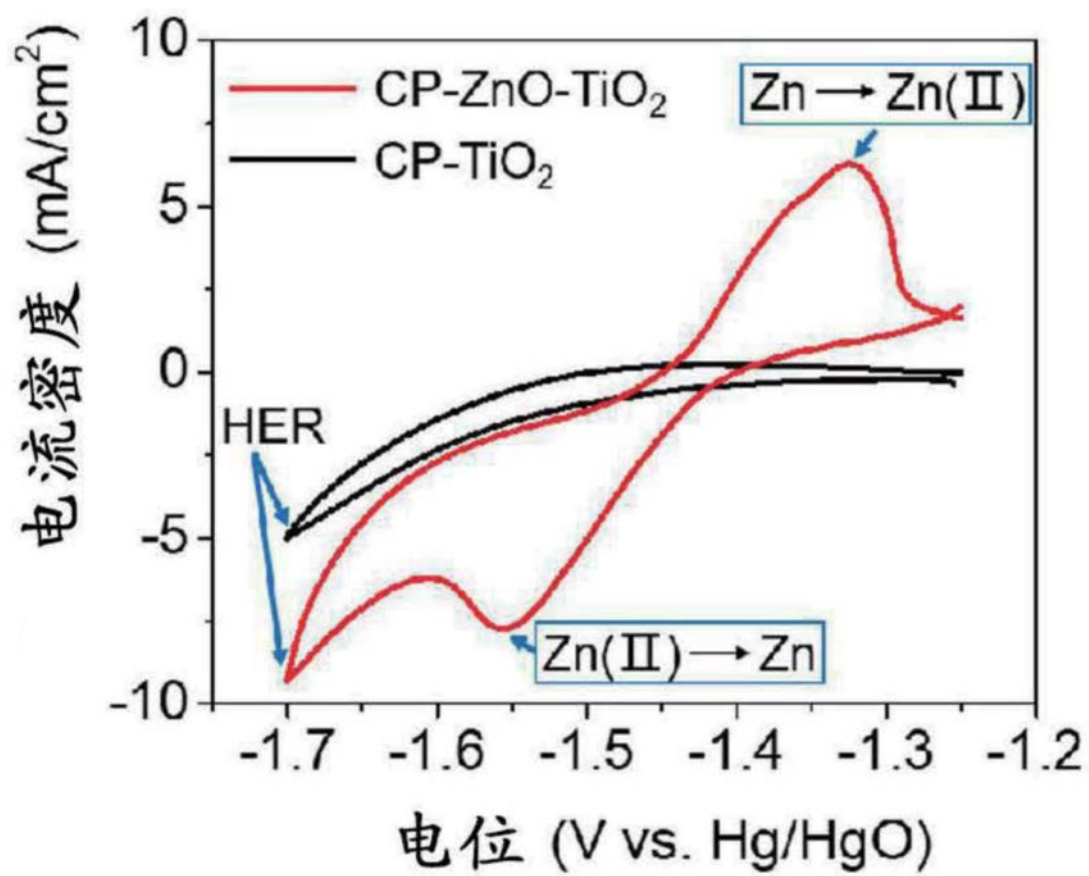


图42

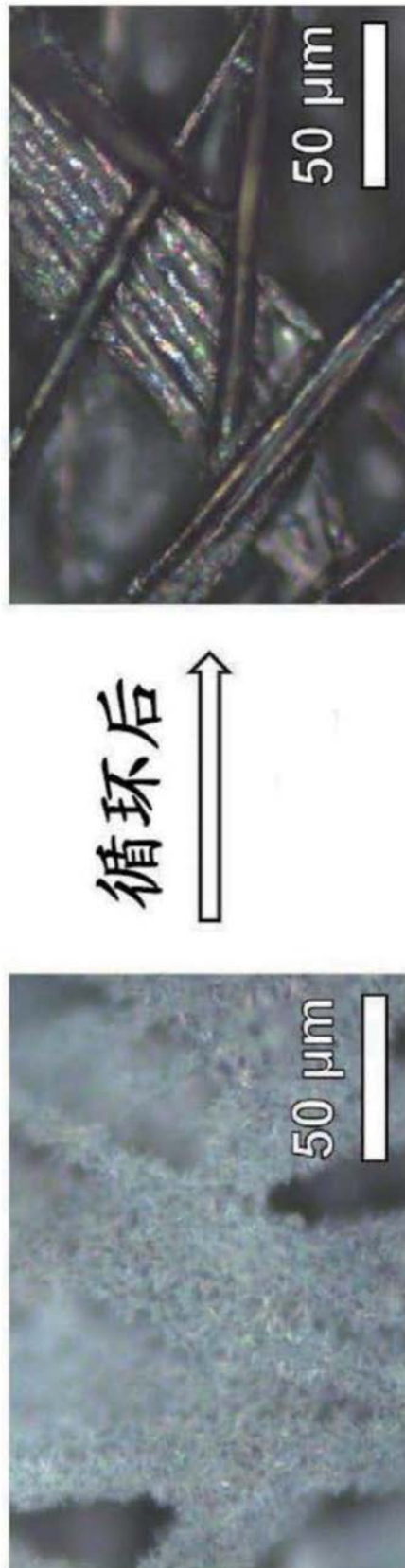


图43

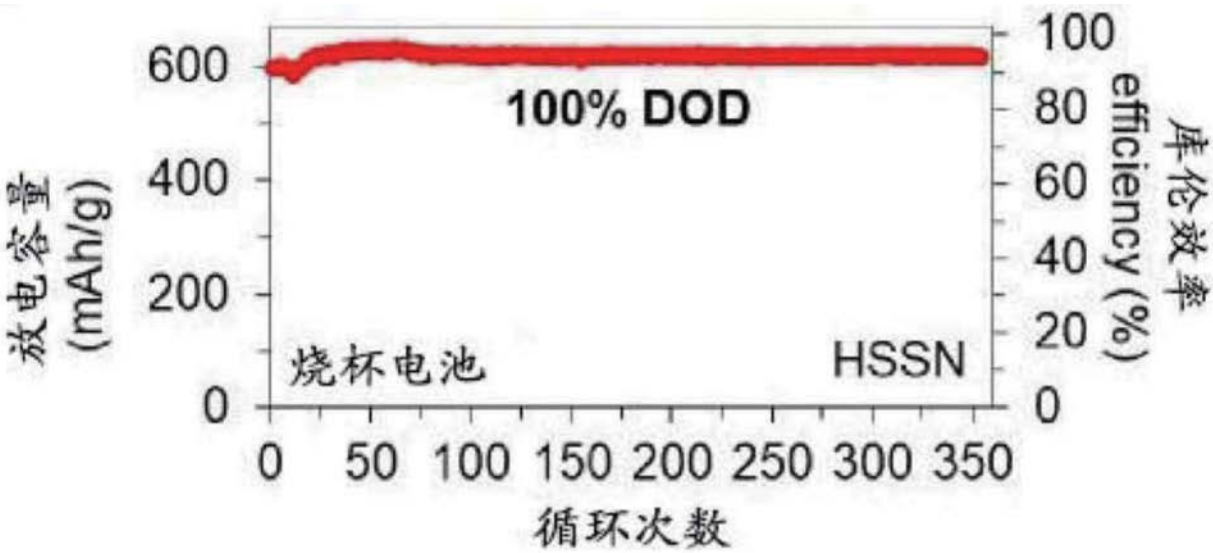


图44

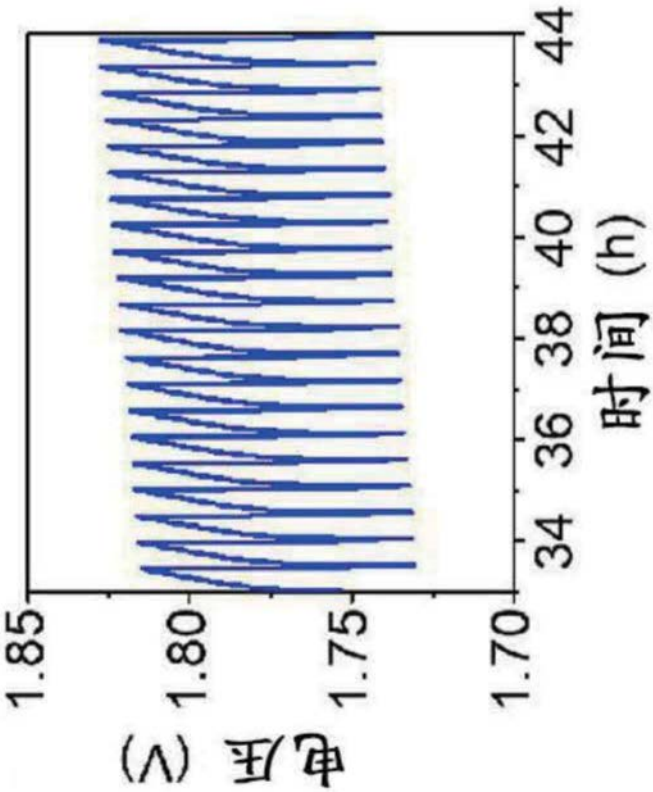


图45A

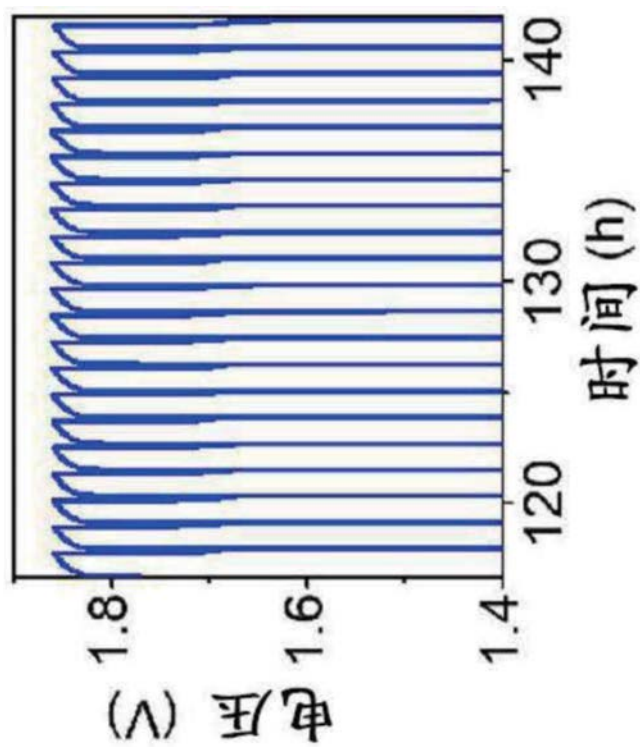


图45B

| 阳极编码      | 阳极材料                                          | E/DC比 (mL/mAh) | 库伦效率 (%)    |
|-----------|-----------------------------------------------|----------------|-------------|
| 0         | 锌海绵                                           | 0.0062         | ~100        |
| 1         | 背面镀锌                                          | 34.09          | 92.0        |
| 2         | ZnO@C                                         | 0.29           | 58.8        |
| 3         | ZnO@TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>           | 0.47           | 81.6        |
| 4         | Zn-pome                                       | 0.27           | 55.5        |
| 5         | ZnO条                                          | 0.32           | 47.9        |
| 6         | ZnO纳米颗粒                                       | 0.06           | 67.1        |
| 7         | ZnO颗粒                                         | 0.05           | 72.7        |
| 8         | ZnO纳米棒                                        | 0.05           | 79.3        |
| 9         | 锌酸钙                                           | 0.10           | 77.5        |
| 10        | Zn@Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-ZnO 玻璃 | 8.00           | 83.3        |
| 11        | IHCP-ZnO/C                                    | 0.10           | 60.8        |
| 12        | 商用 ZnO                                        | 0.58           | 85.5        |
| 13        | TRIEN-ZnO                                     | 0.59           | 84.5        |
| 14        | EN-ZnO                                        | 0.58           | 86.5        |
| 15        | DIEN-ZnO                                      | 0.53           | 93.7        |
| 16        | Cr <sub>x</sub> ZnO                           | 0.41           | 82.0        |
| 17        | Ni <sub>x</sub> Zn <sub>(1-x)</sub> O         | 0.34           | 98.0        |
| 18        | 微晶 ZnO                                        | 0.38           | 87.0        |
| 19        | Fe <sub>0.01</sub> ZnO                        | 0.72           | 92.0        |
| 20        | ZnO-LiOH                                      | 0.36           | 93.0        |
| 21        | Mg <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> O           | 0.58           | 85.5        |
| <b>22</b> | <b>目前的HSSN阳极</b>                              | <b>0.14</b>    | <b>93.5</b> |

图46

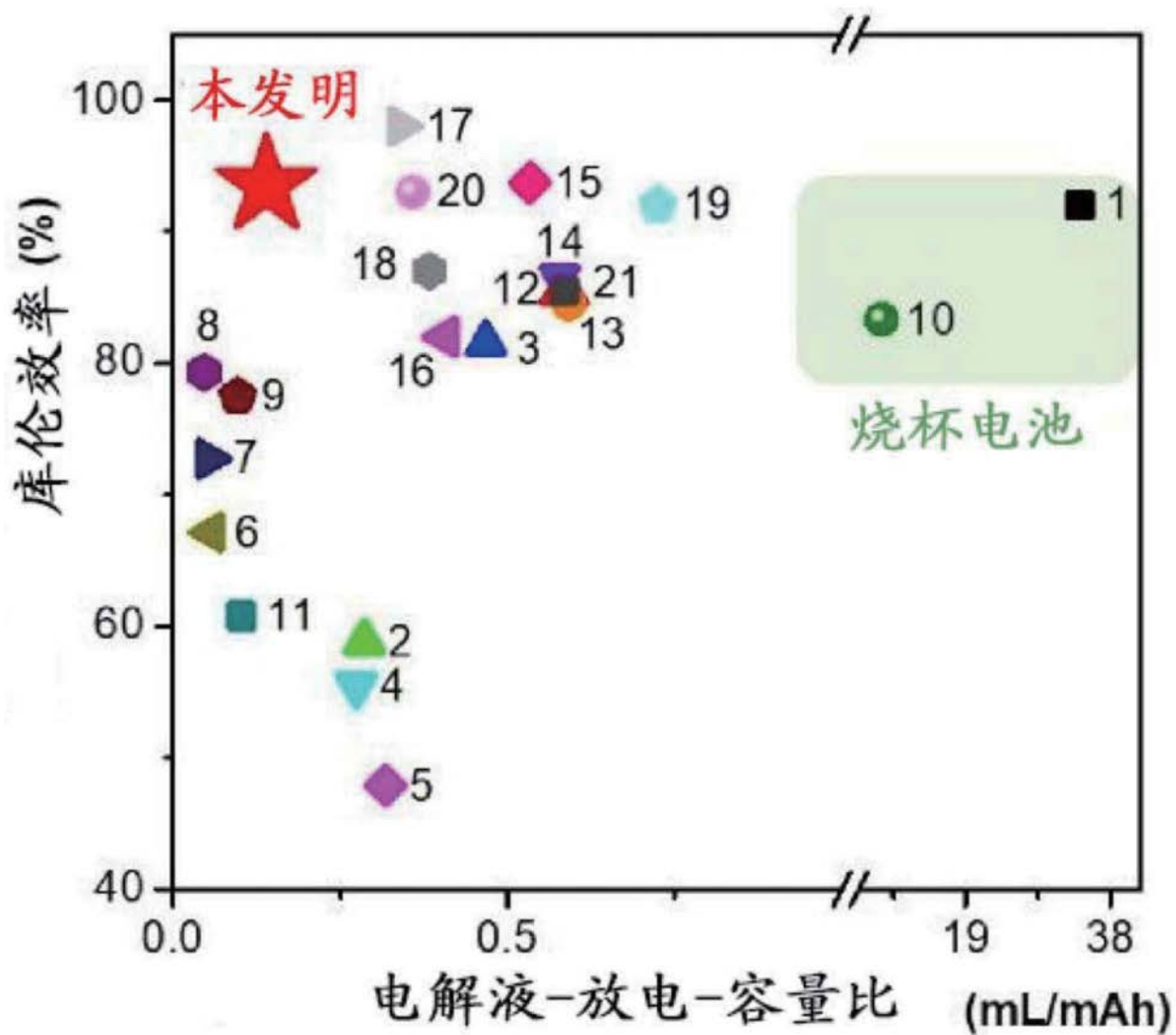


图47

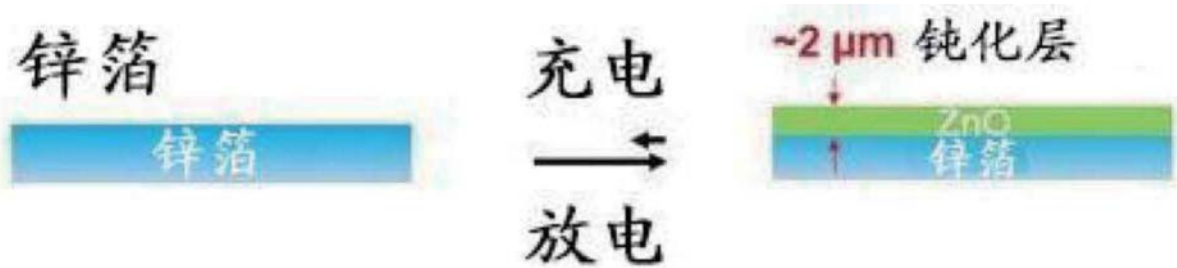


图48

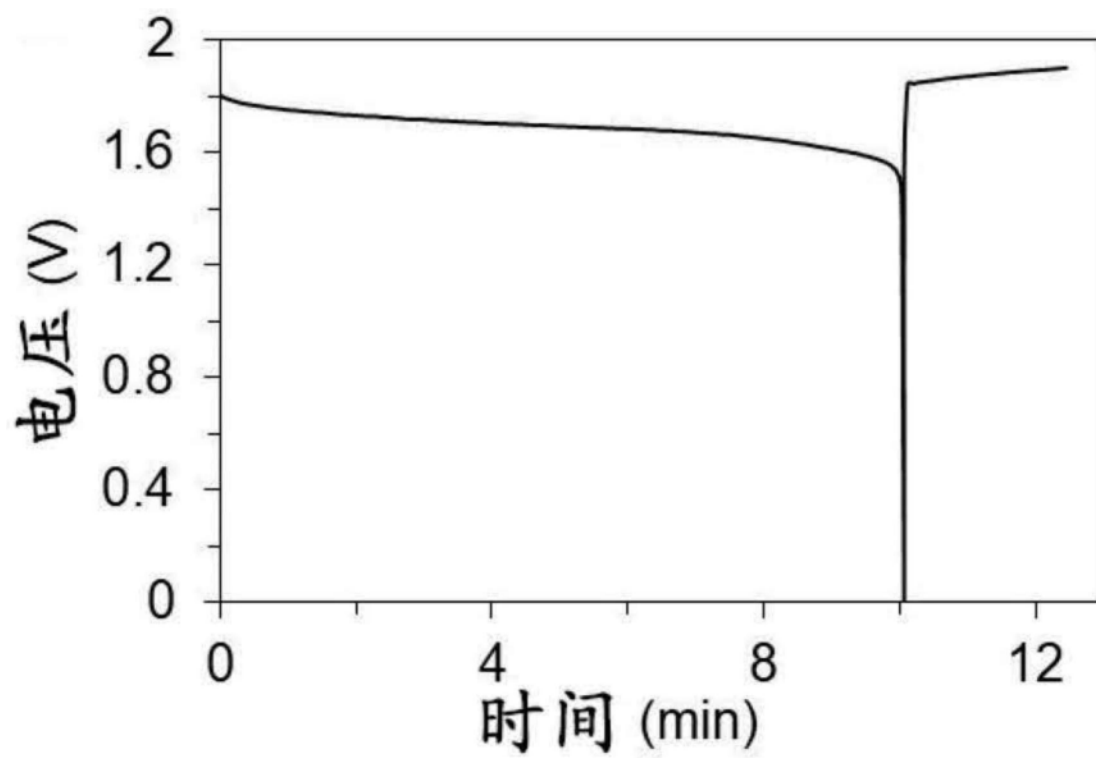


图49

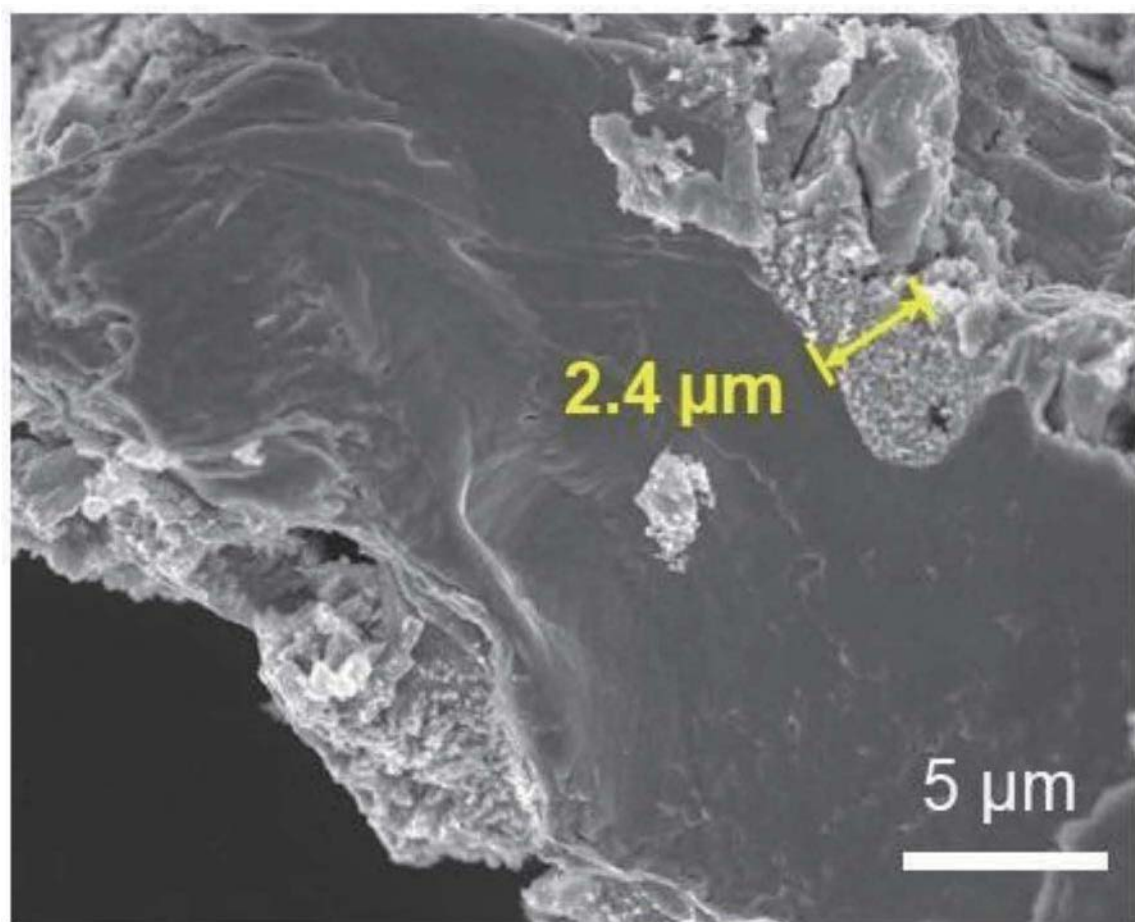


图50

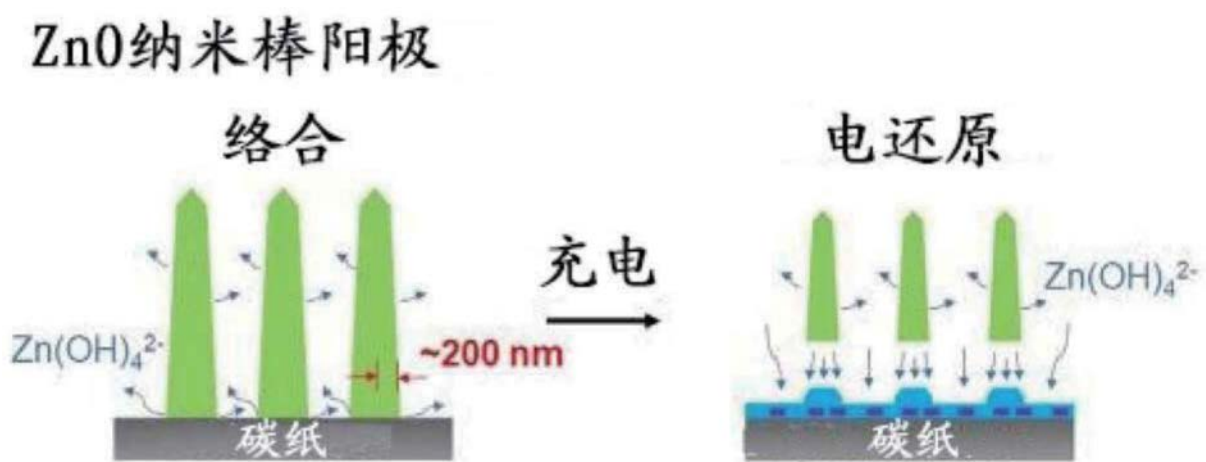


图51

# ZnO@TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 纳米棒阳极

## 络合/沉淀



## 电还原/电氧化

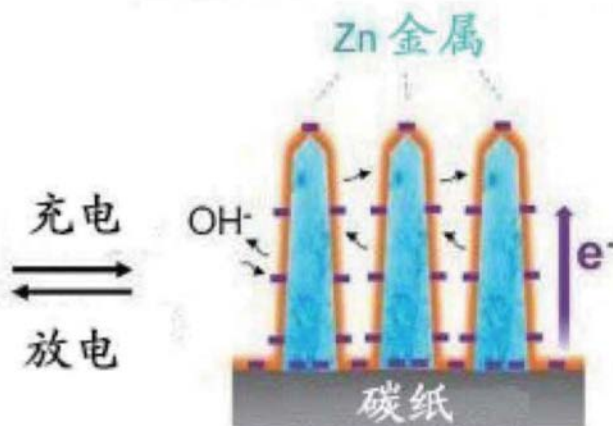


图52

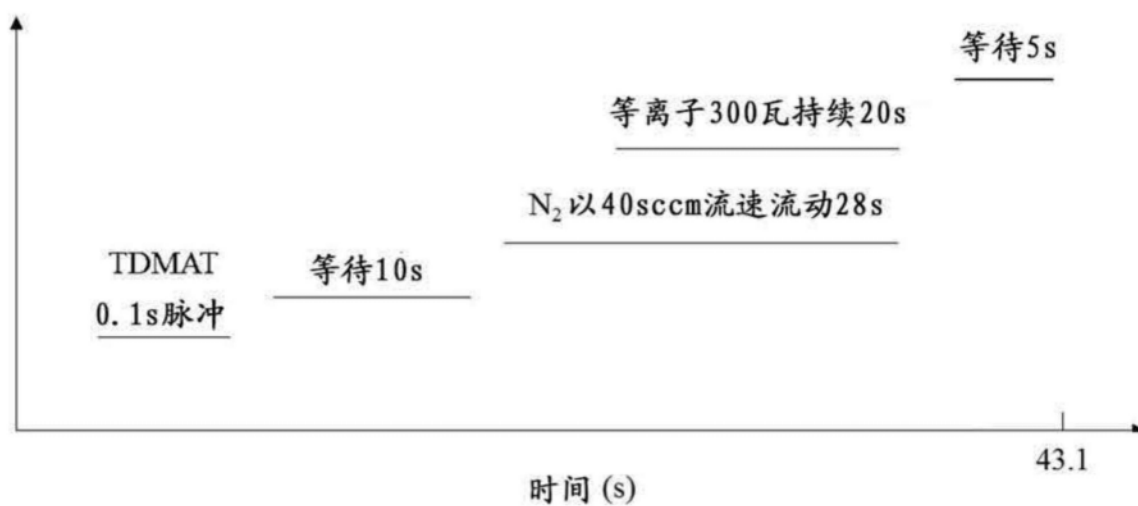


图53



图54A



图54B

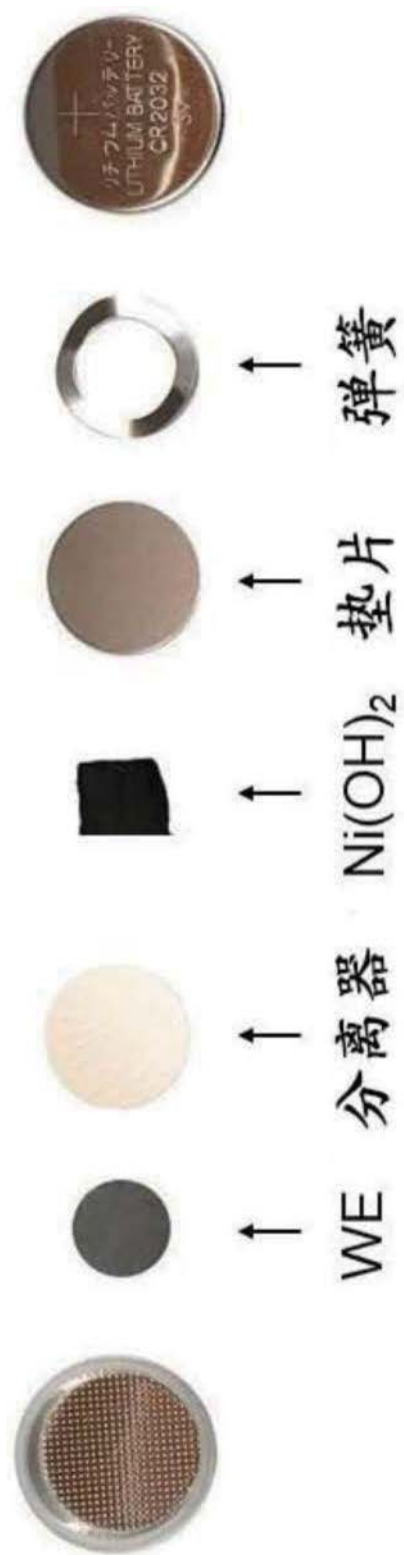


图54C



图55



图56

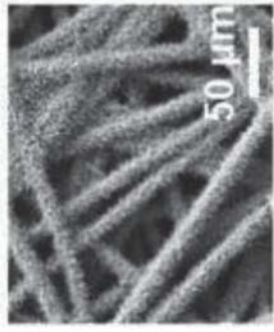


图57

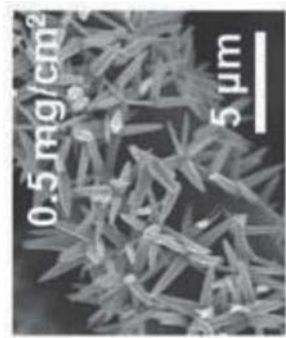


图58A

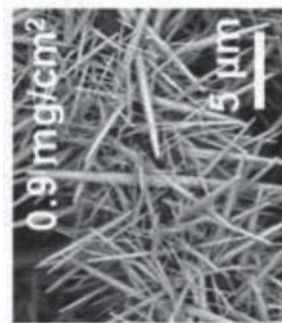


图58B



图58C



图59



图60

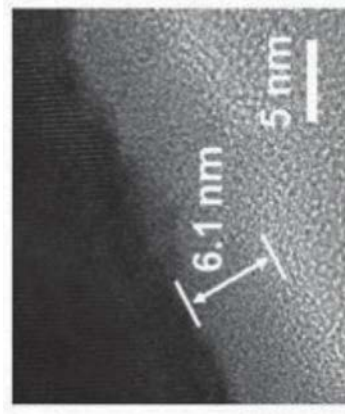


图61

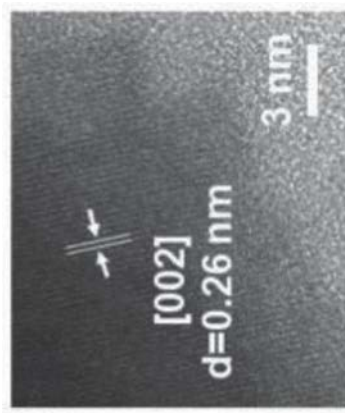


图62

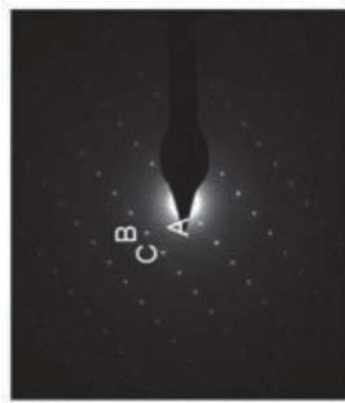


图63

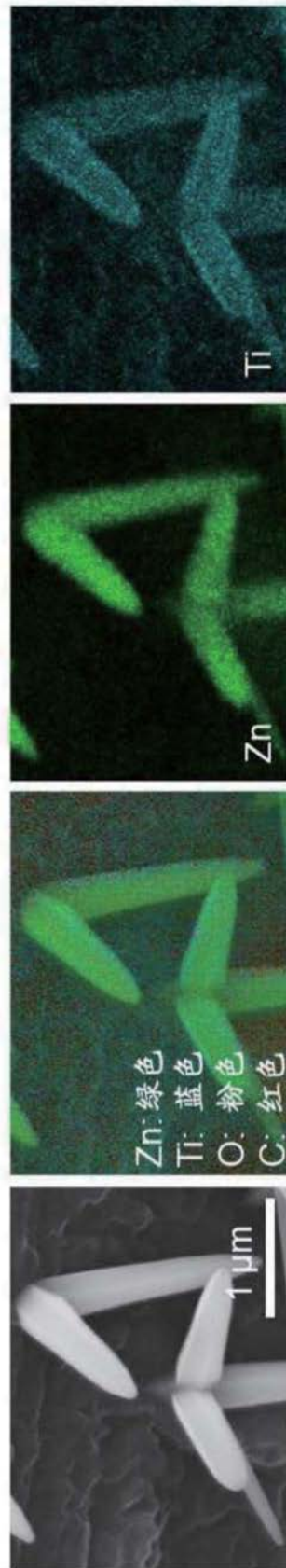


图64

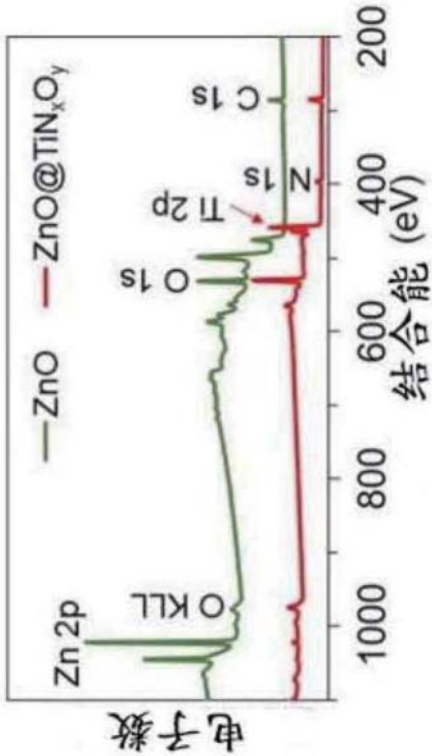


图65

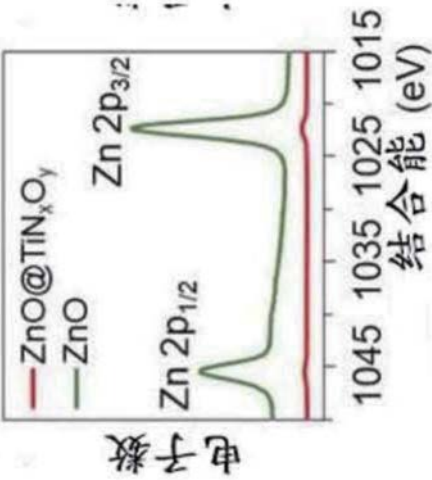


图66

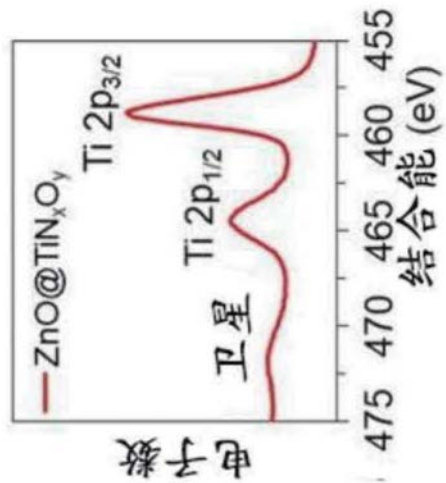


图67

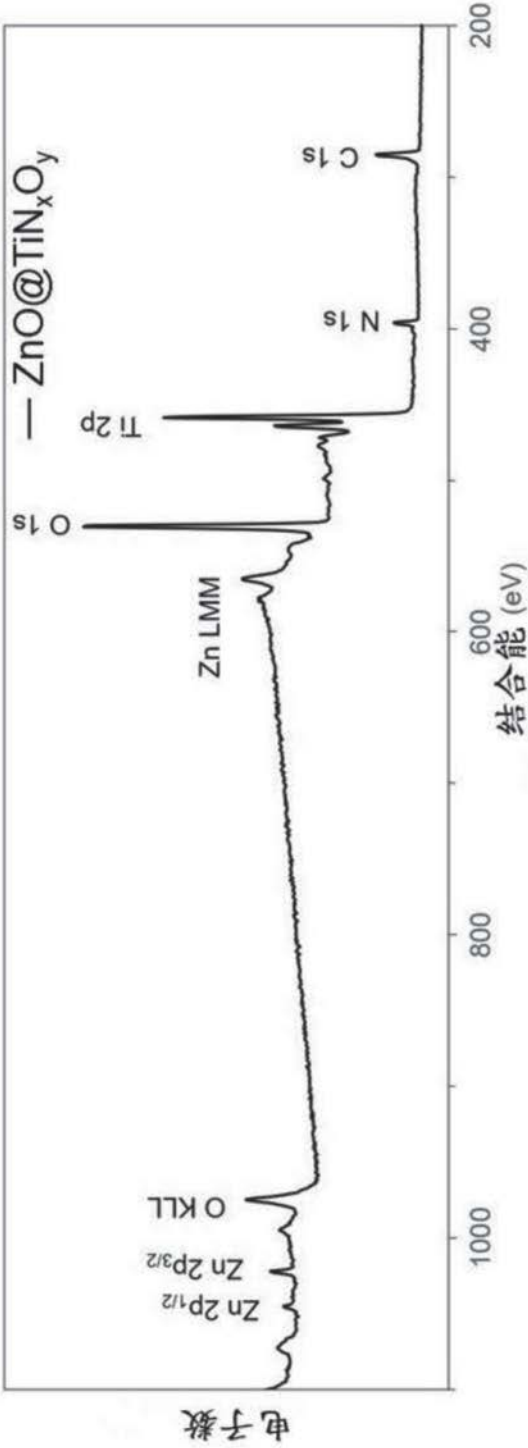


图68

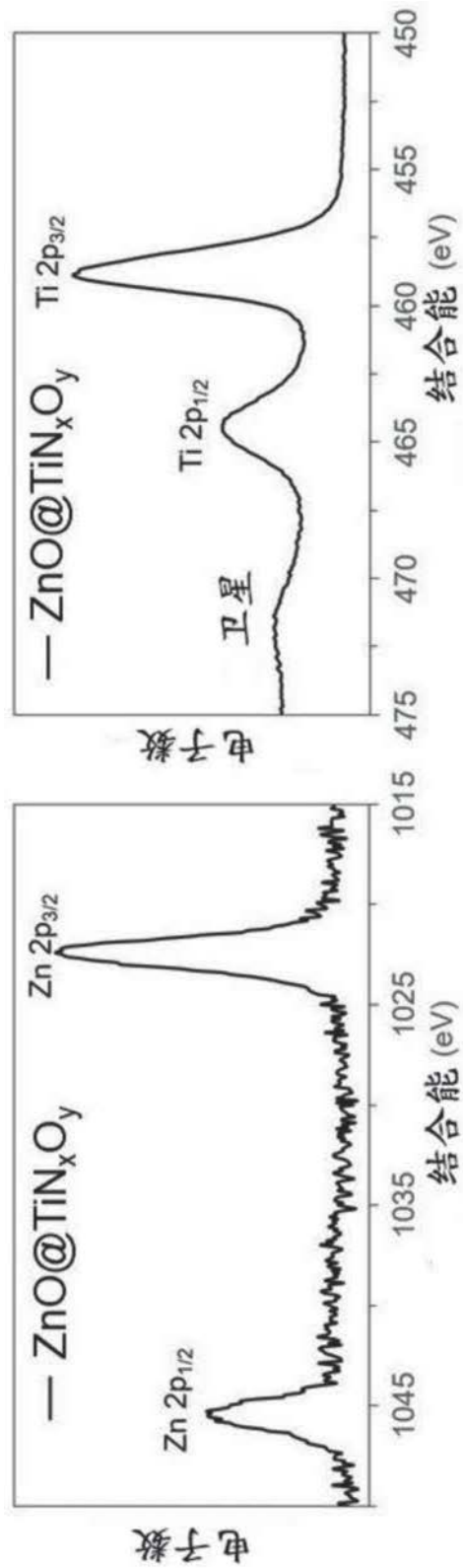


图69

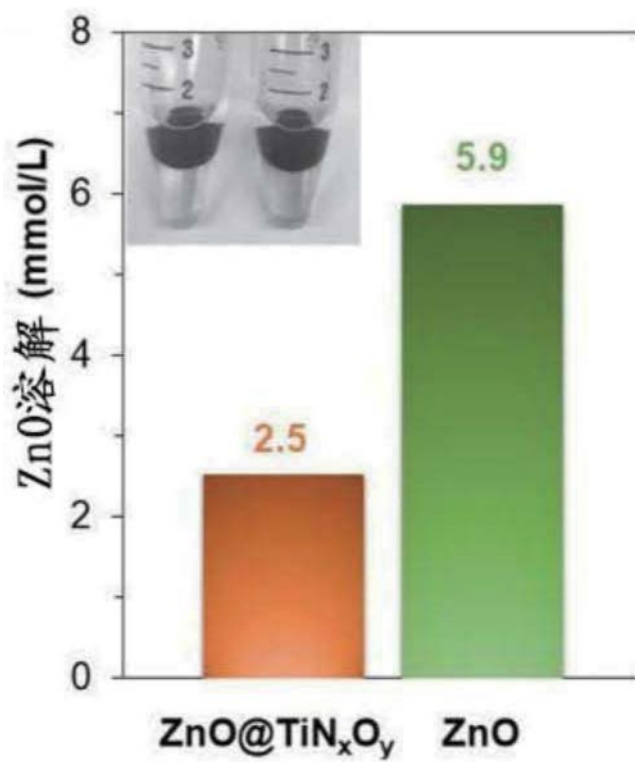


图70

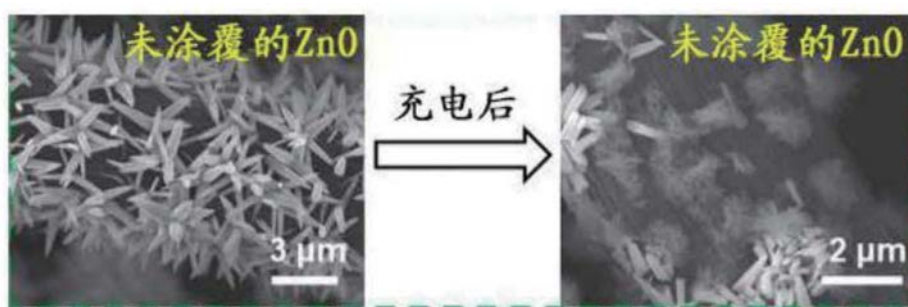


图71

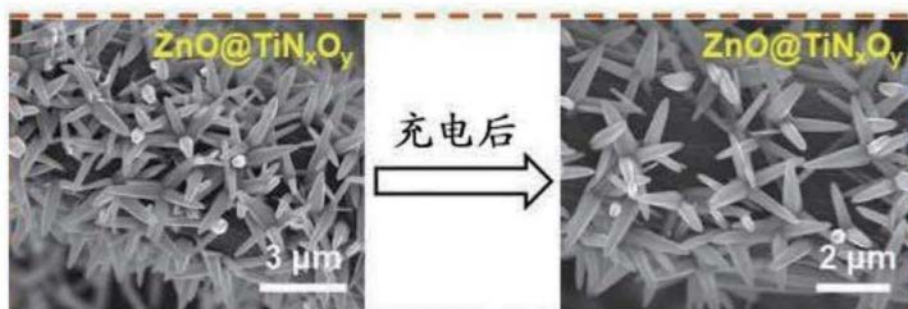


图72

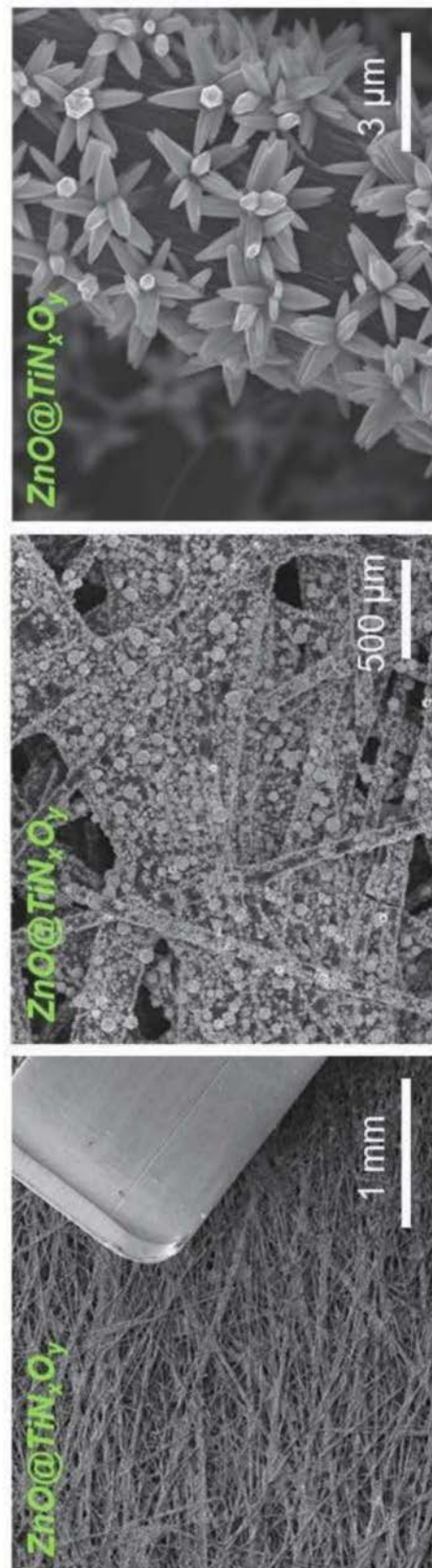


图73

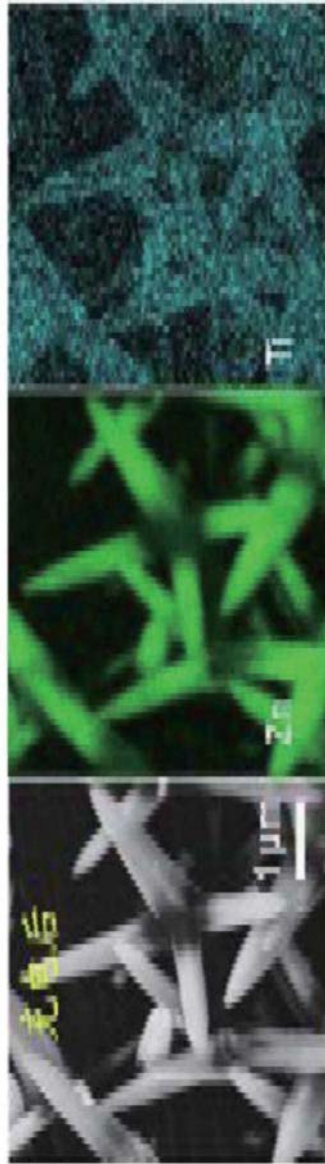


图74



图75

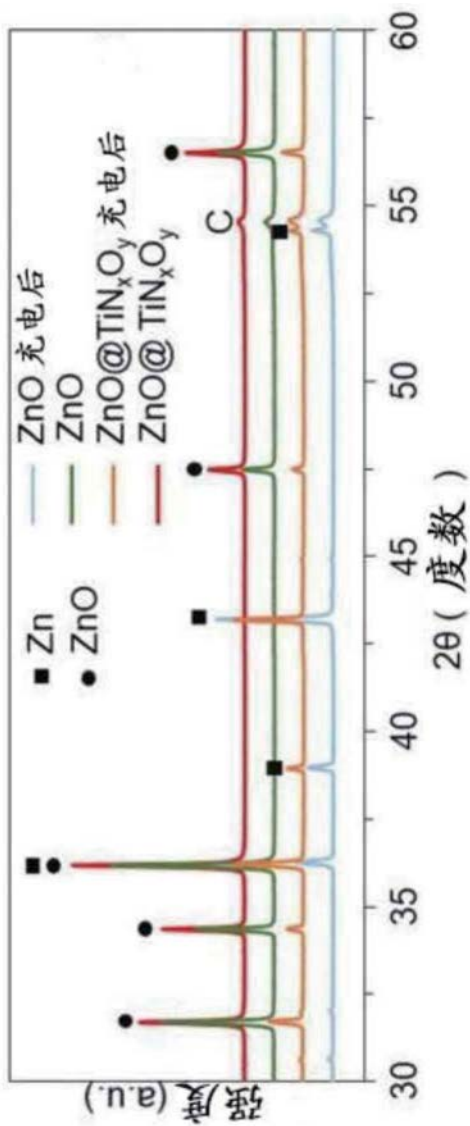


图76

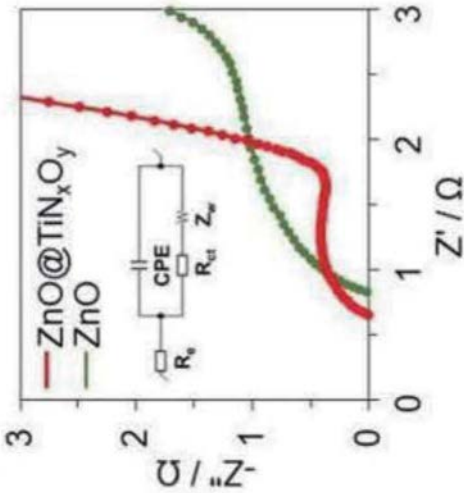


图77

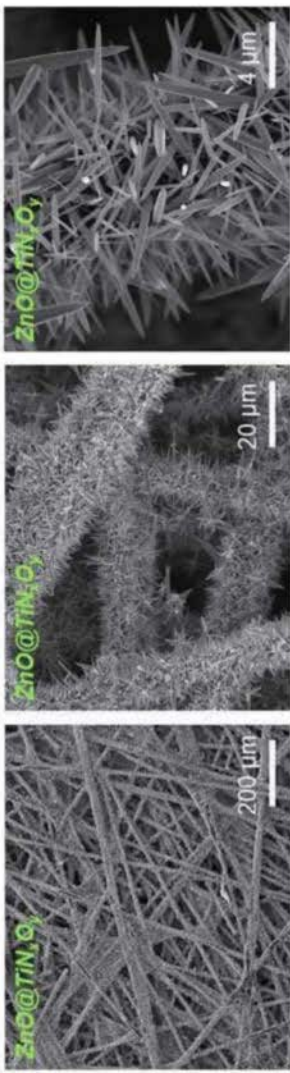


图 78

充电

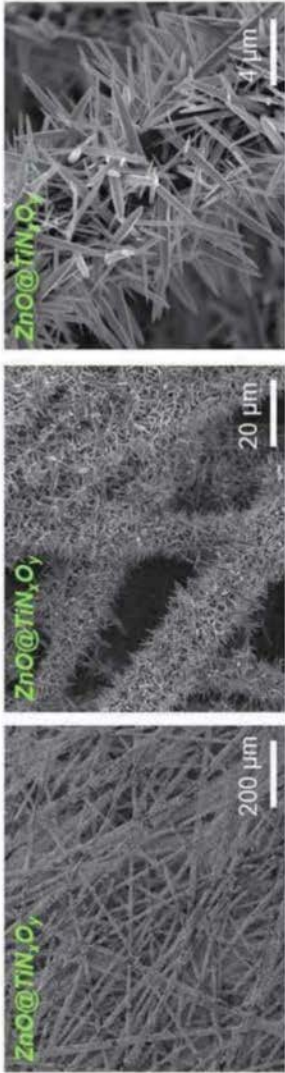


图 79

放电

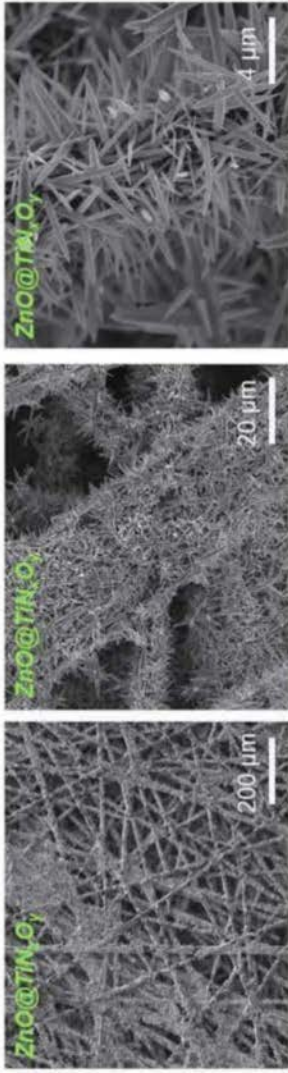
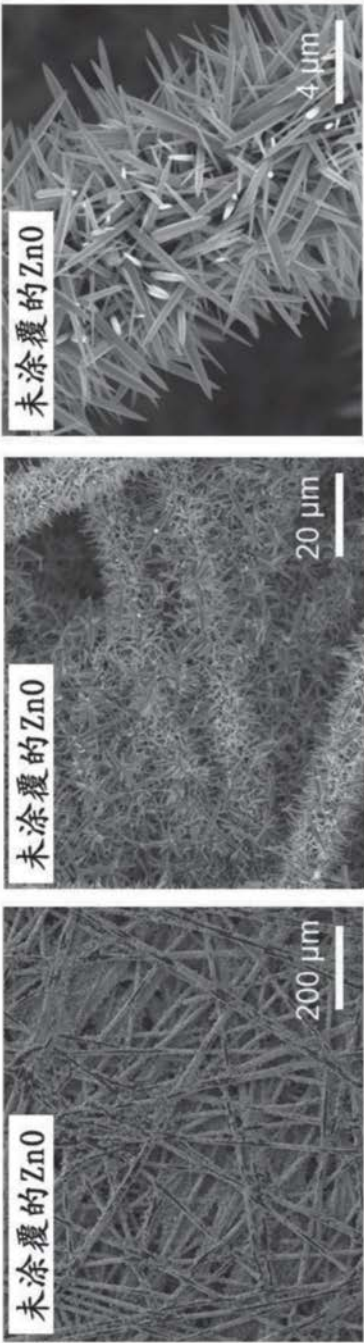


图 80



充电

图 81

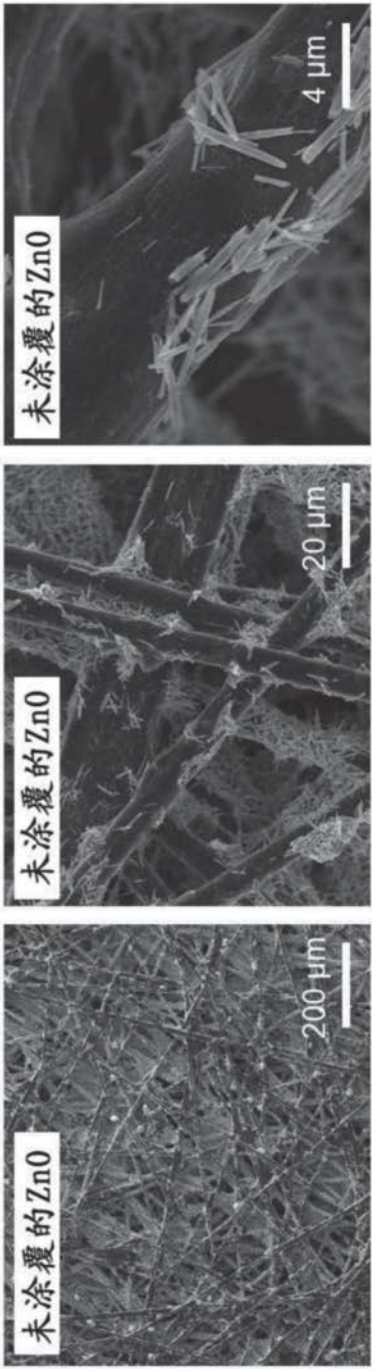


图 82

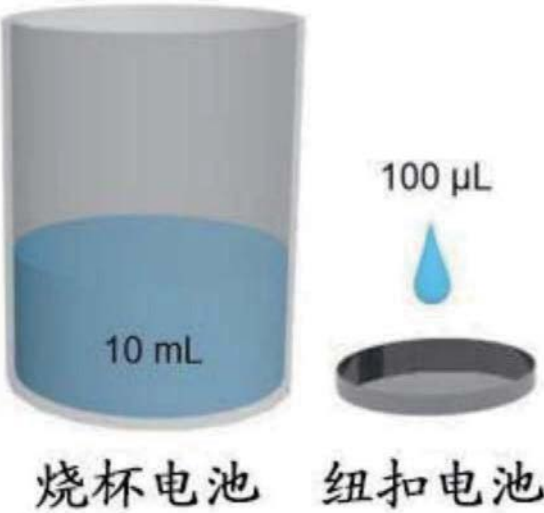


图83

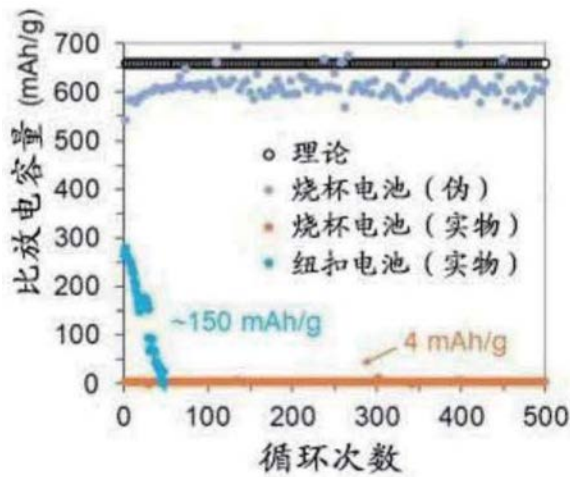


图84

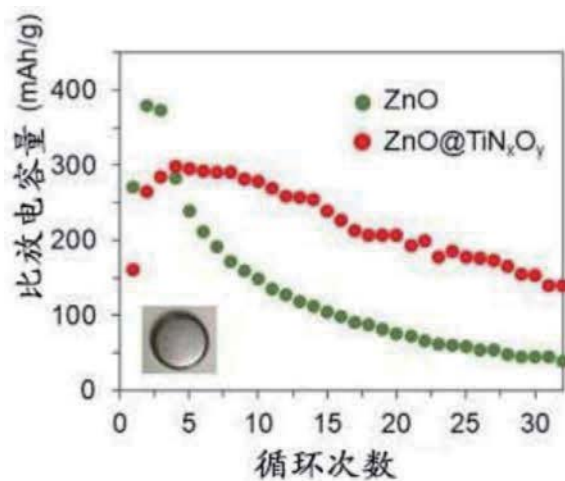


图85

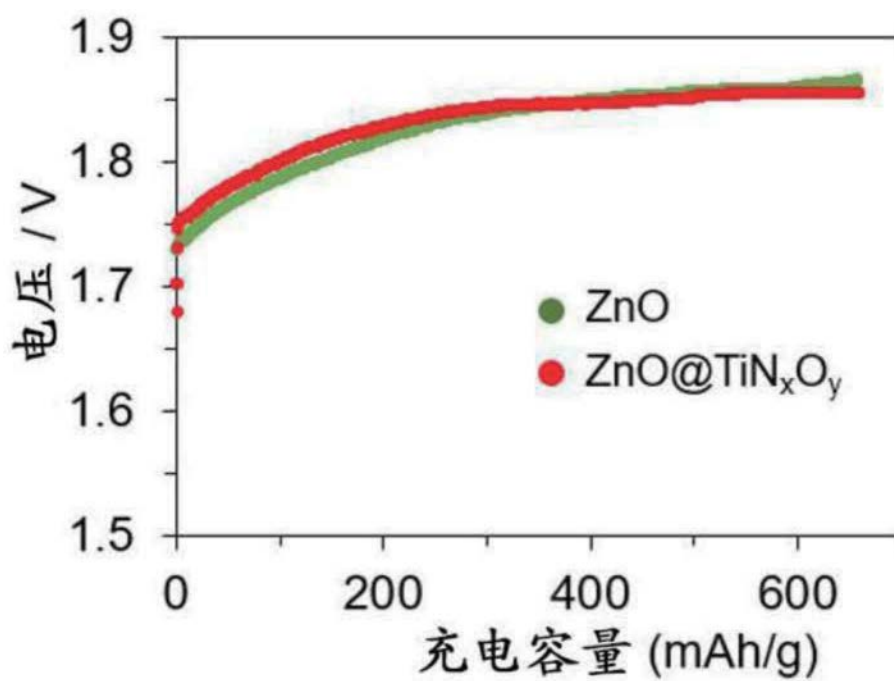


图86

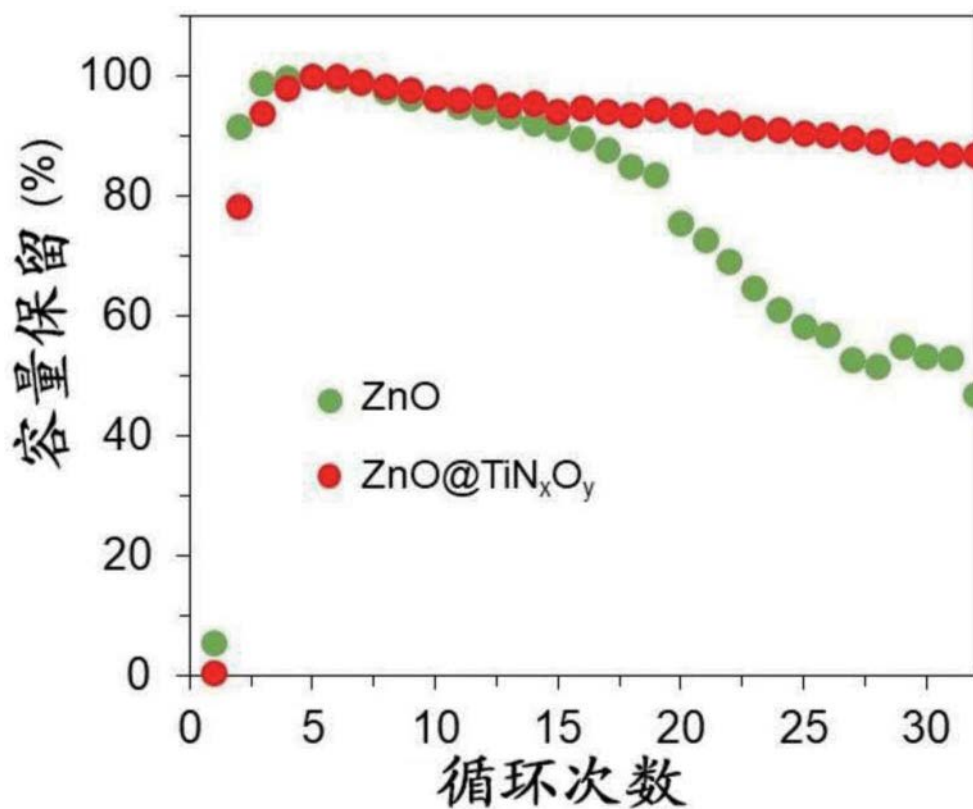


图87

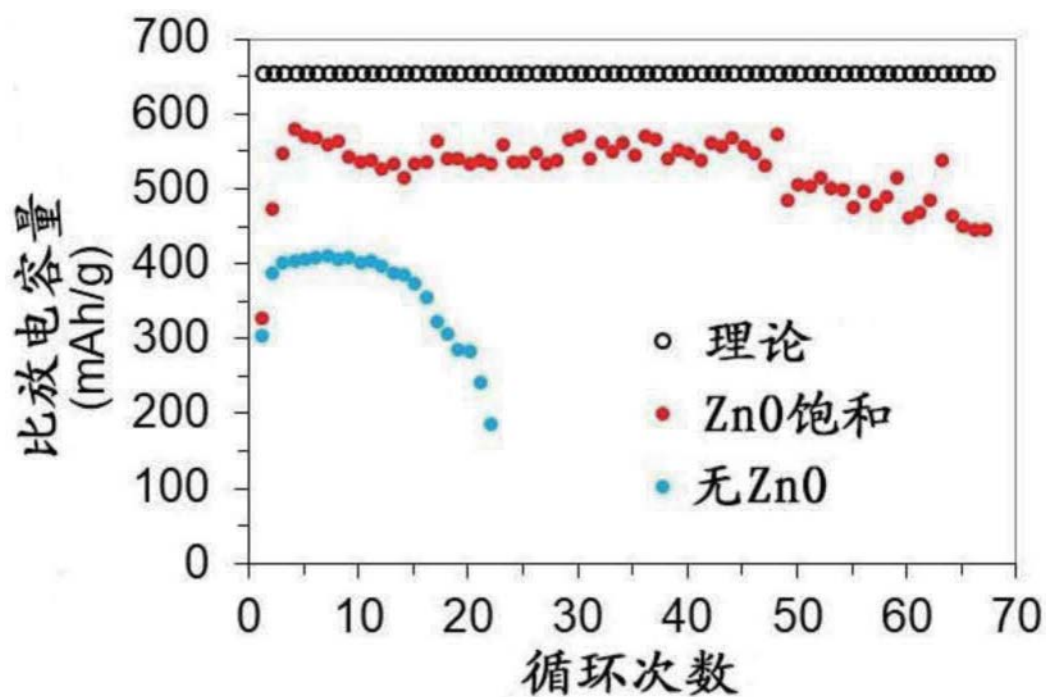


图88

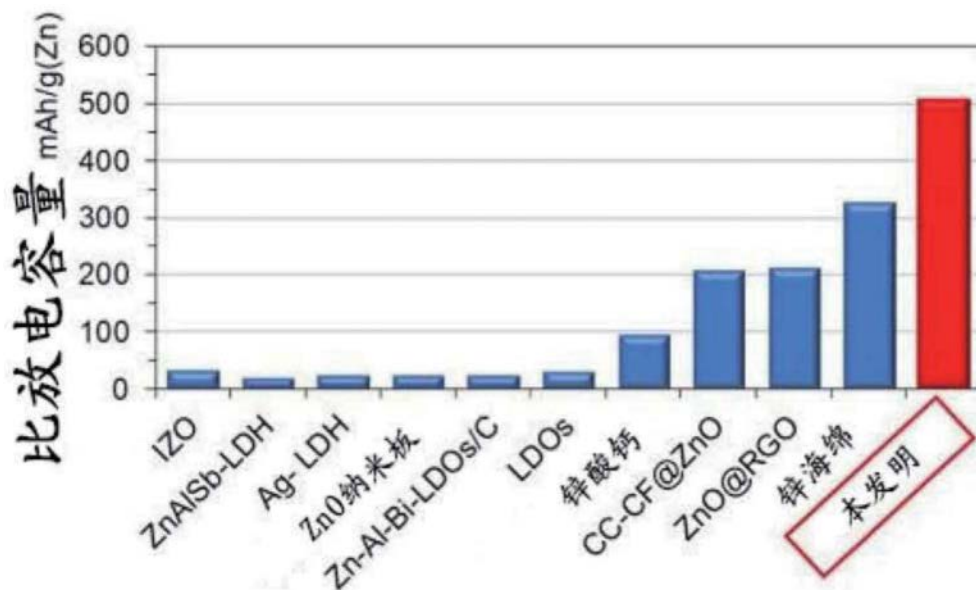


图89

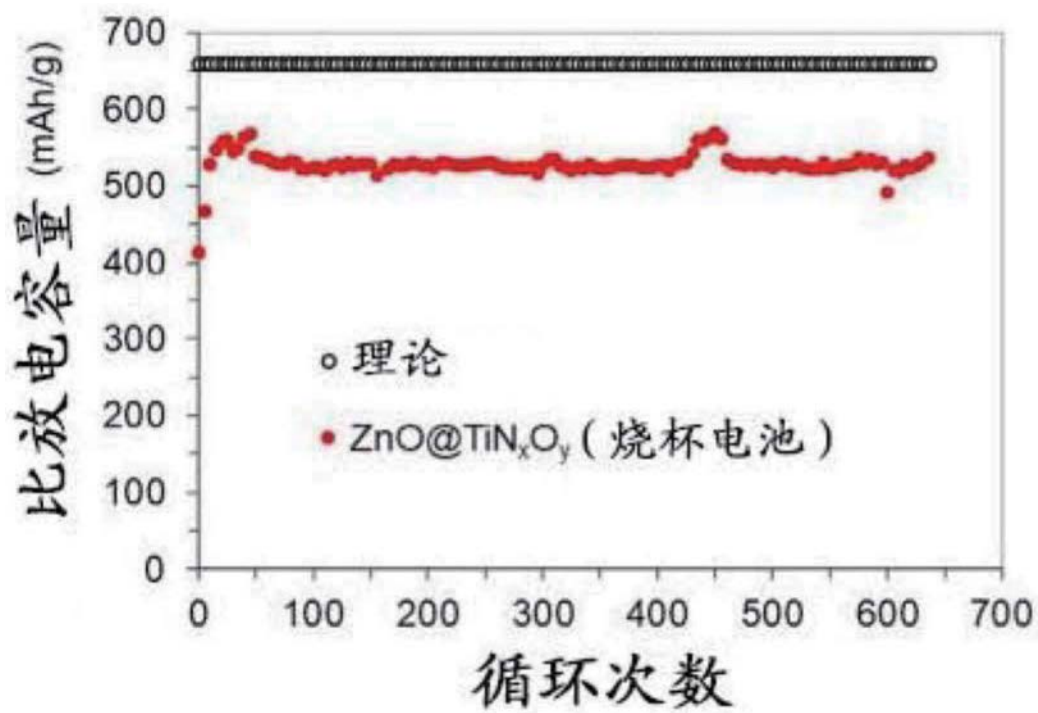


图90

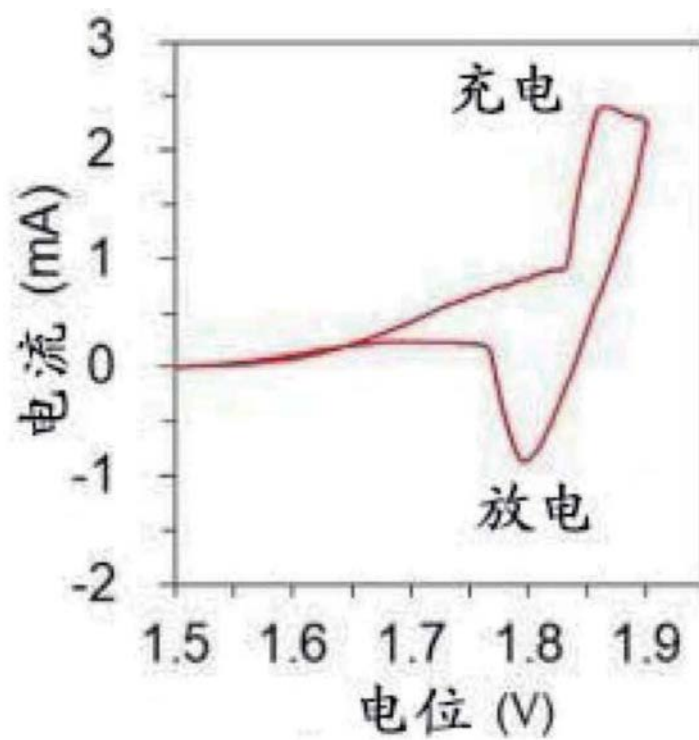


图91

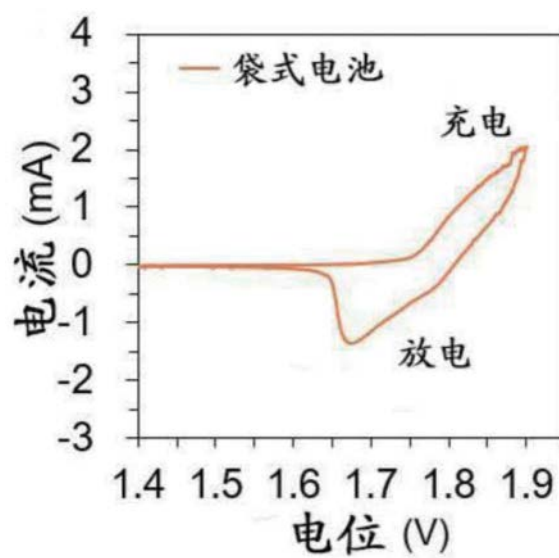


图92

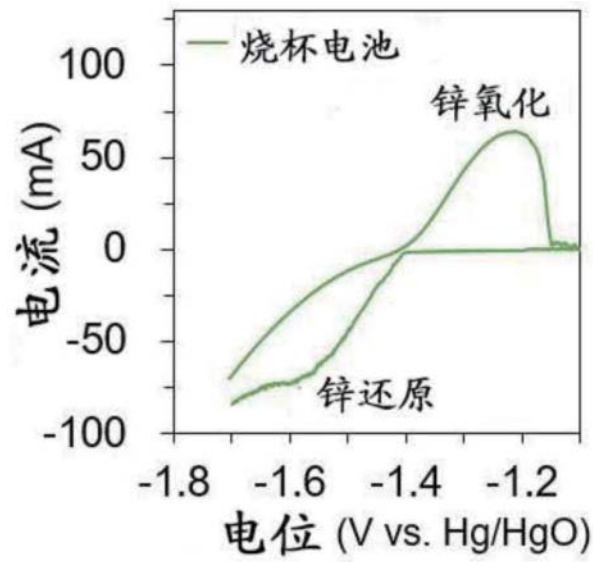


图93

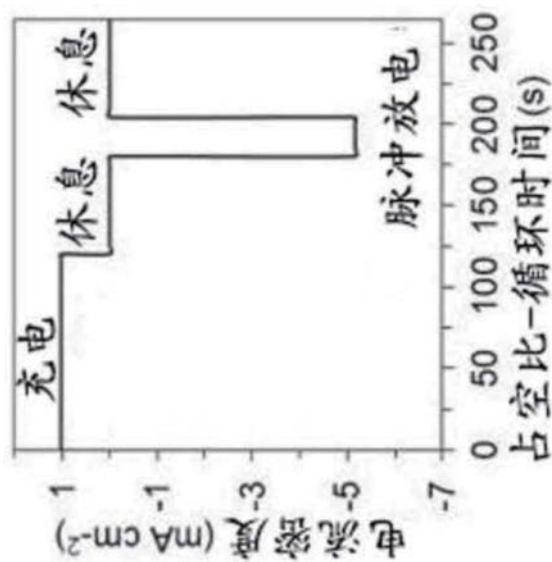


图94

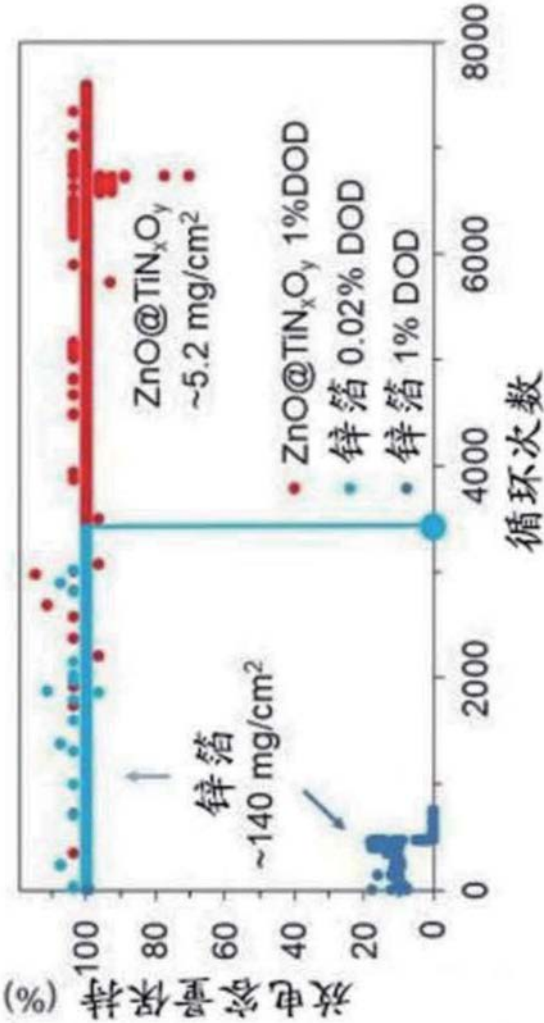


图95

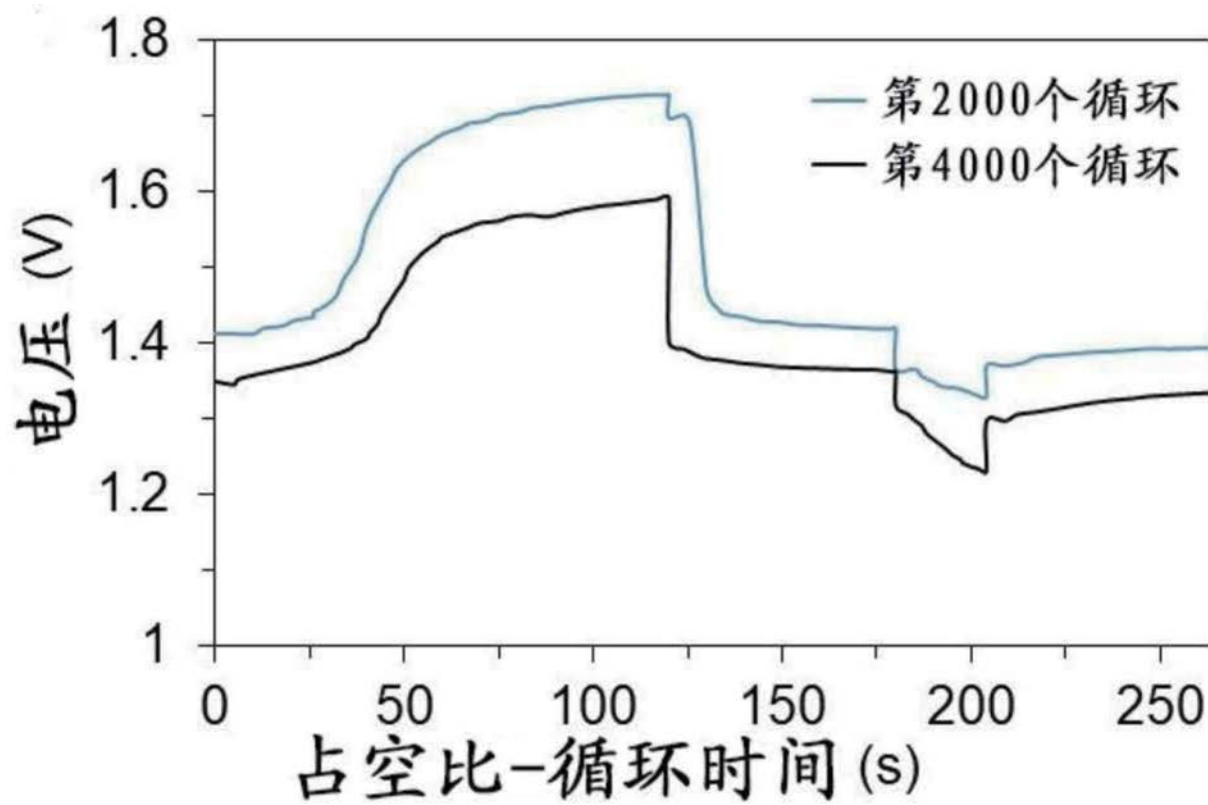


图96



图97



图98

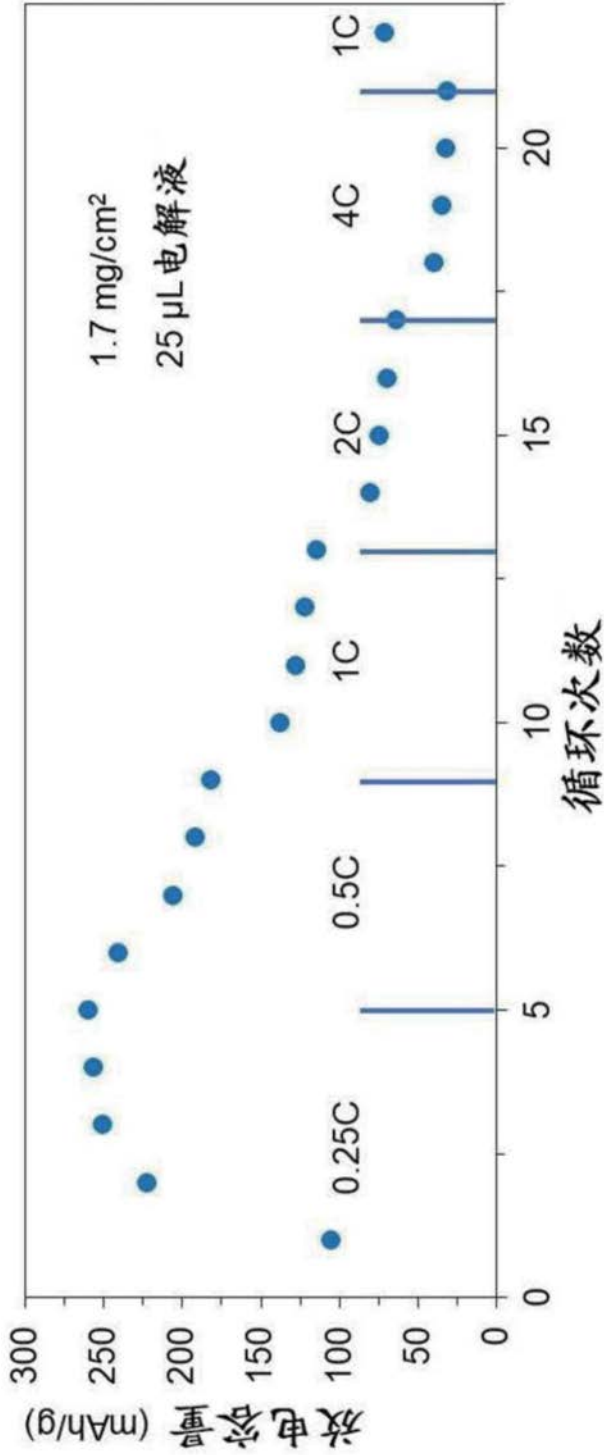


图99

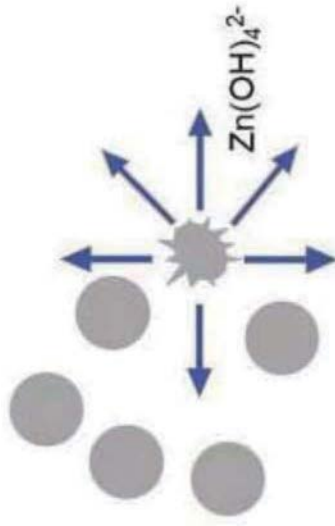


图100A

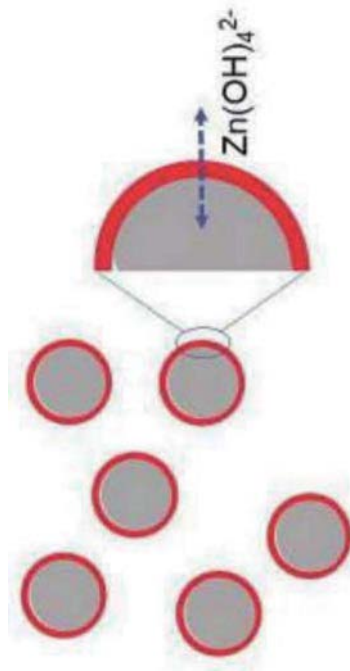


图100B

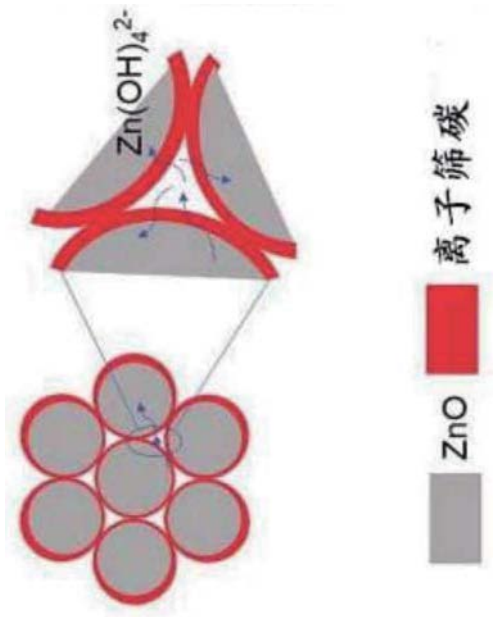


图100C

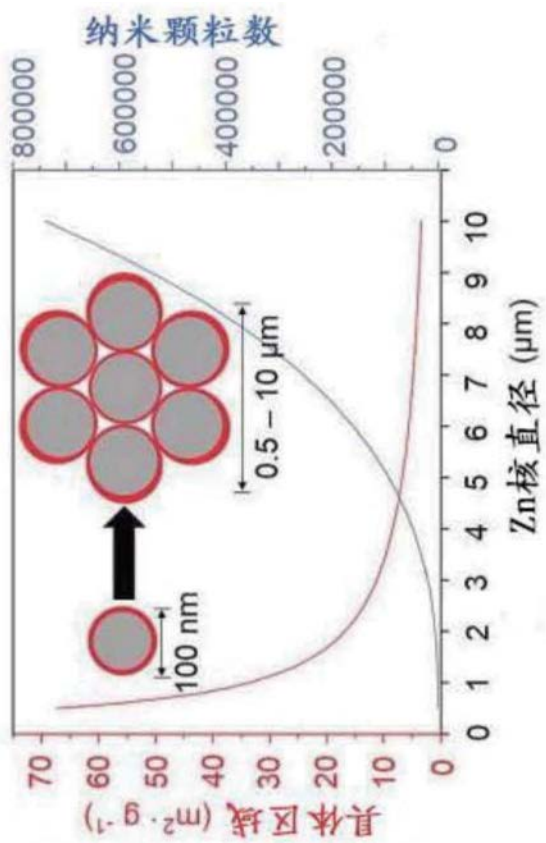


图100D

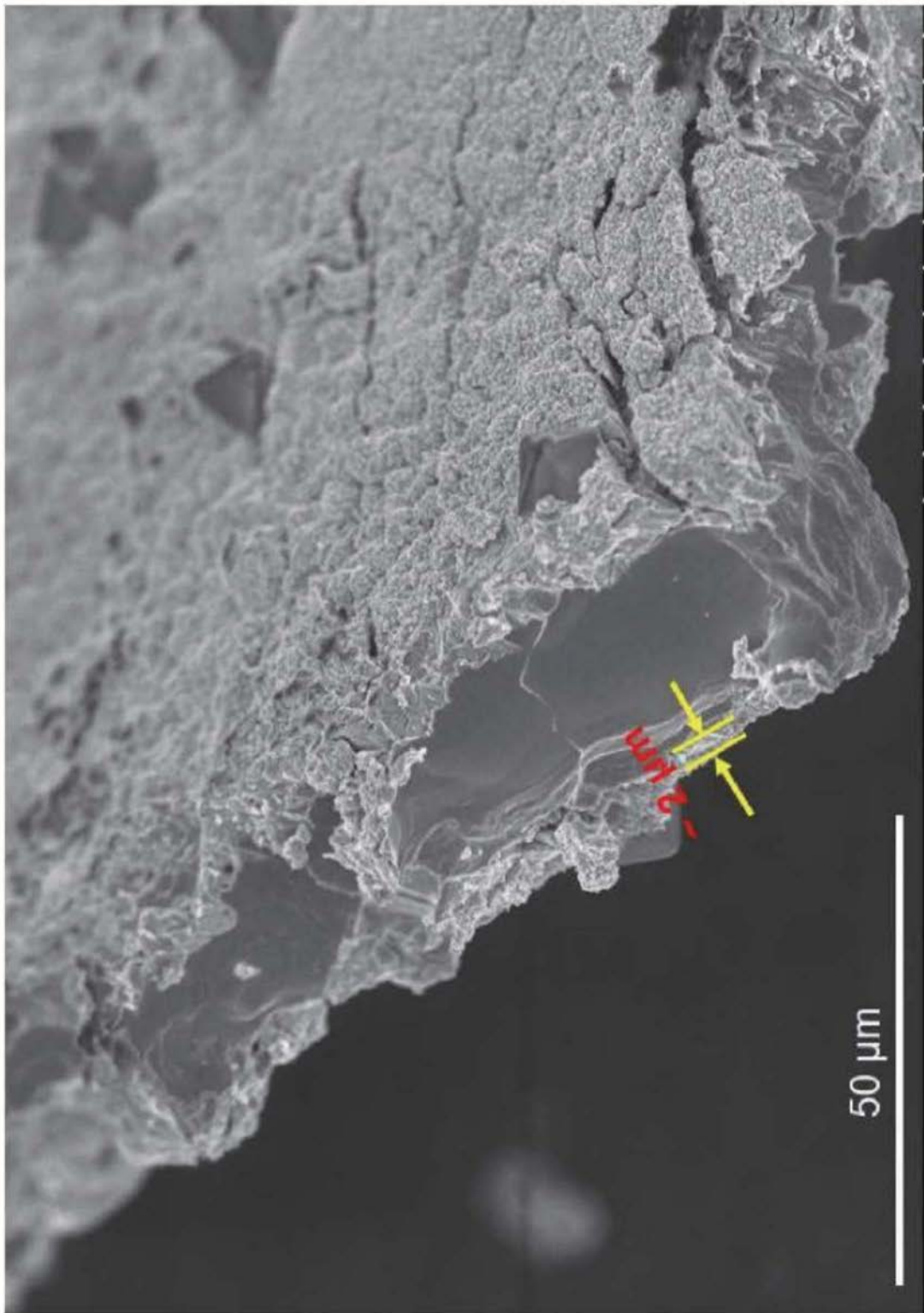
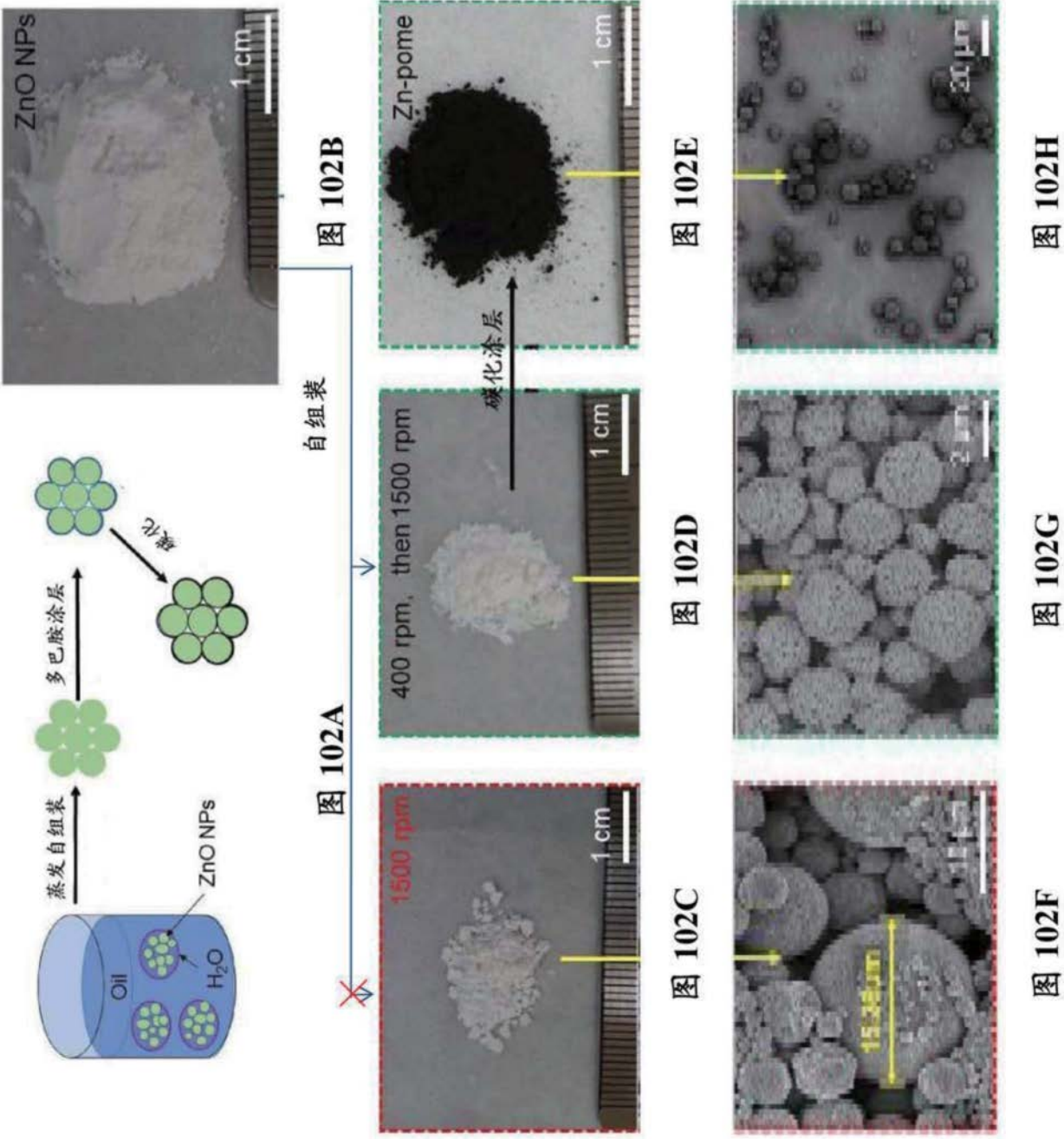
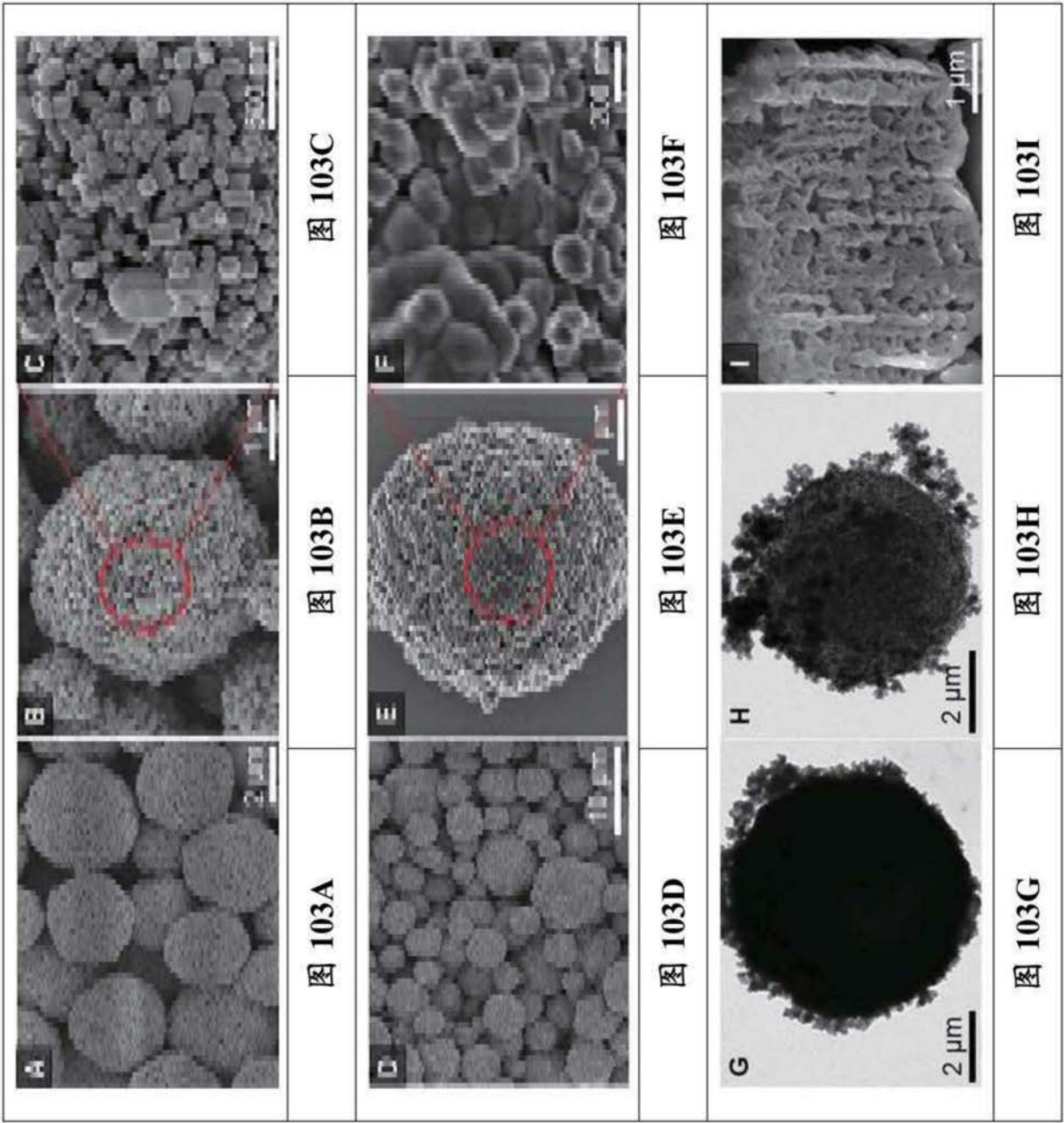


图101





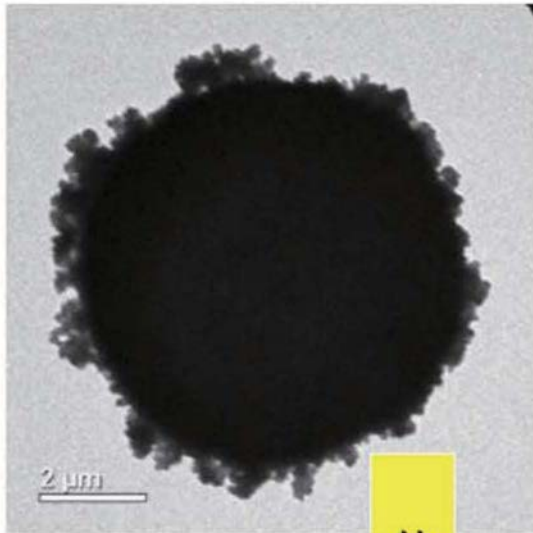


图 104A

蚀刻

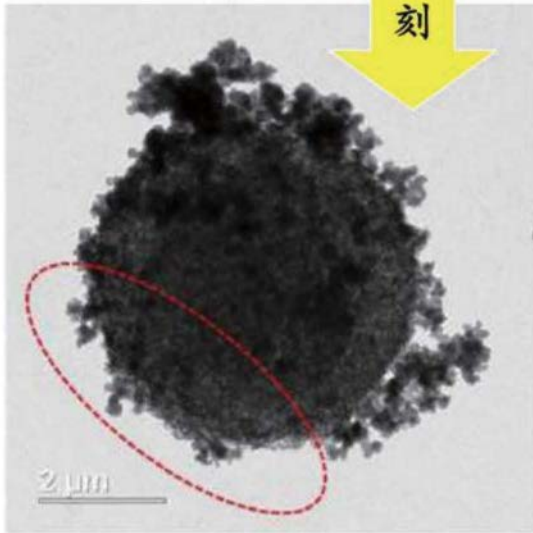


图 104C

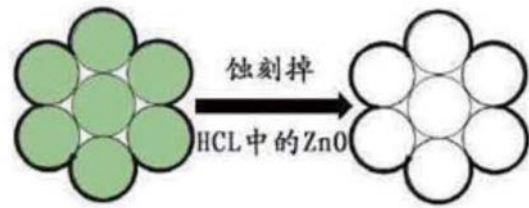


图 104B

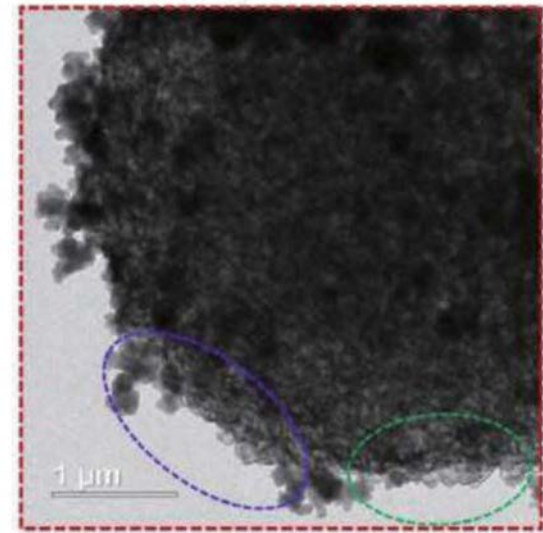


图 104D

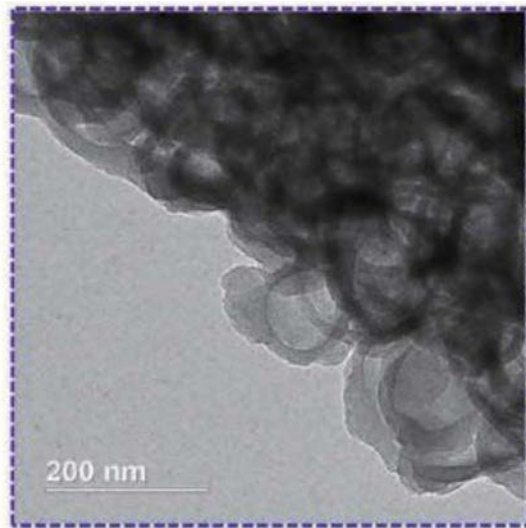


图104E

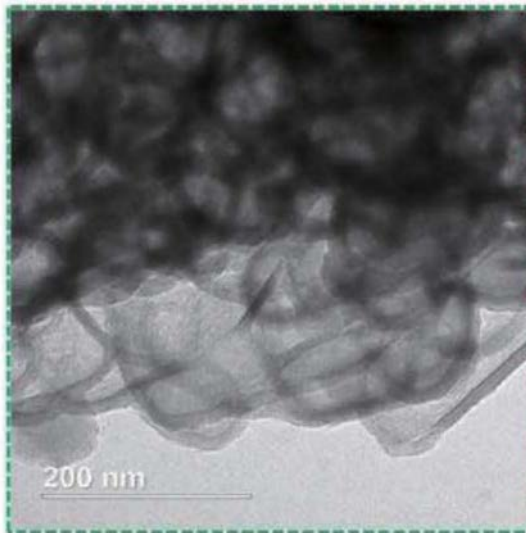


图104F

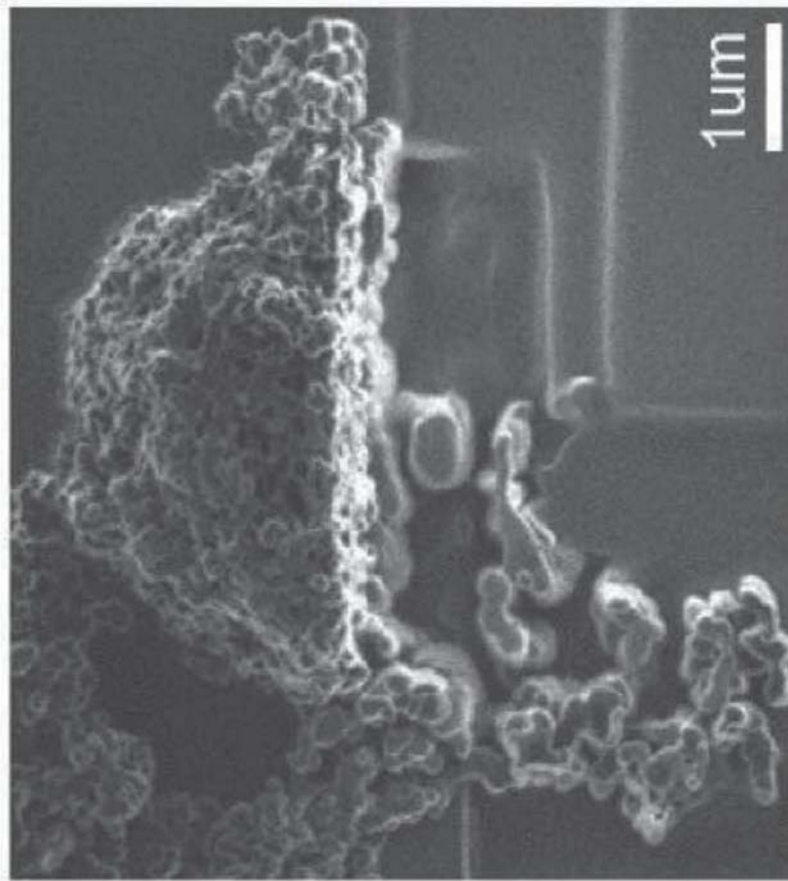


图105

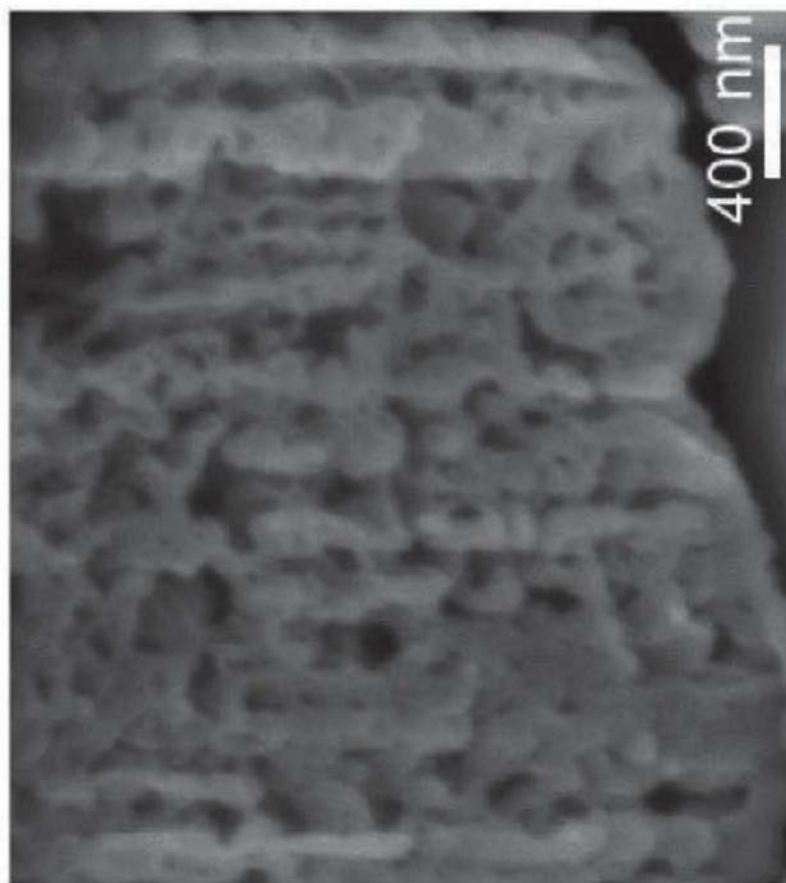


图106

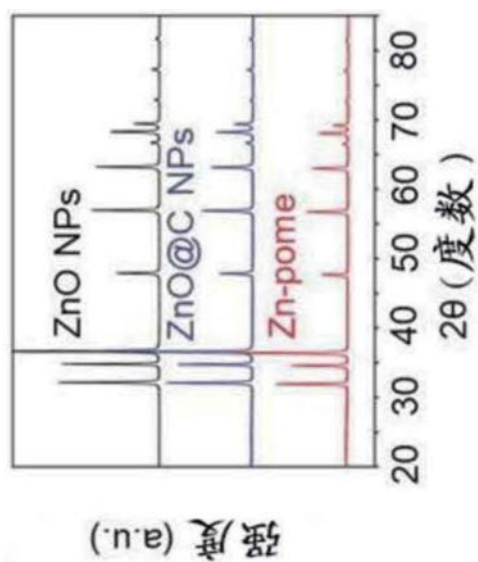


图107A

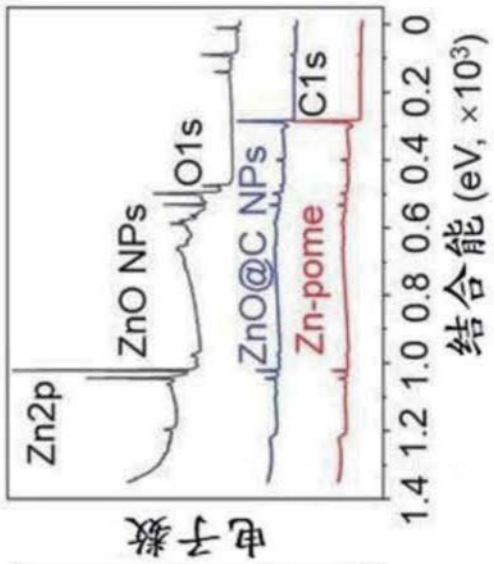


图107B

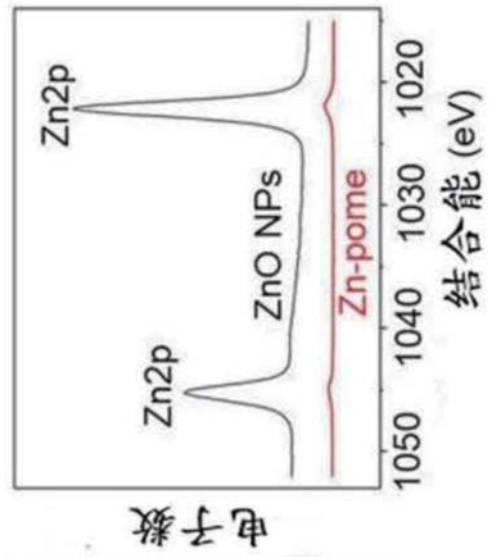


图107C

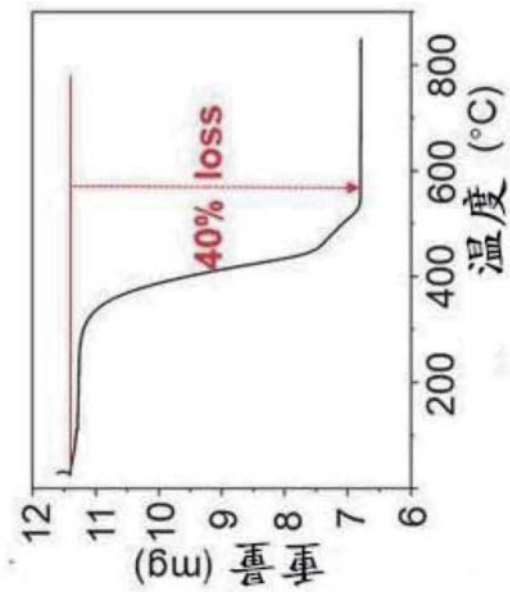


图107D

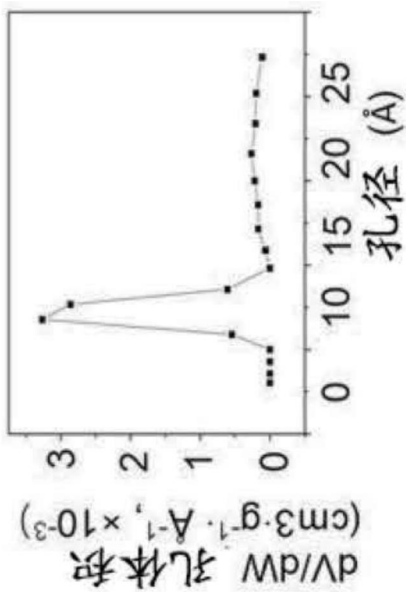


图107E

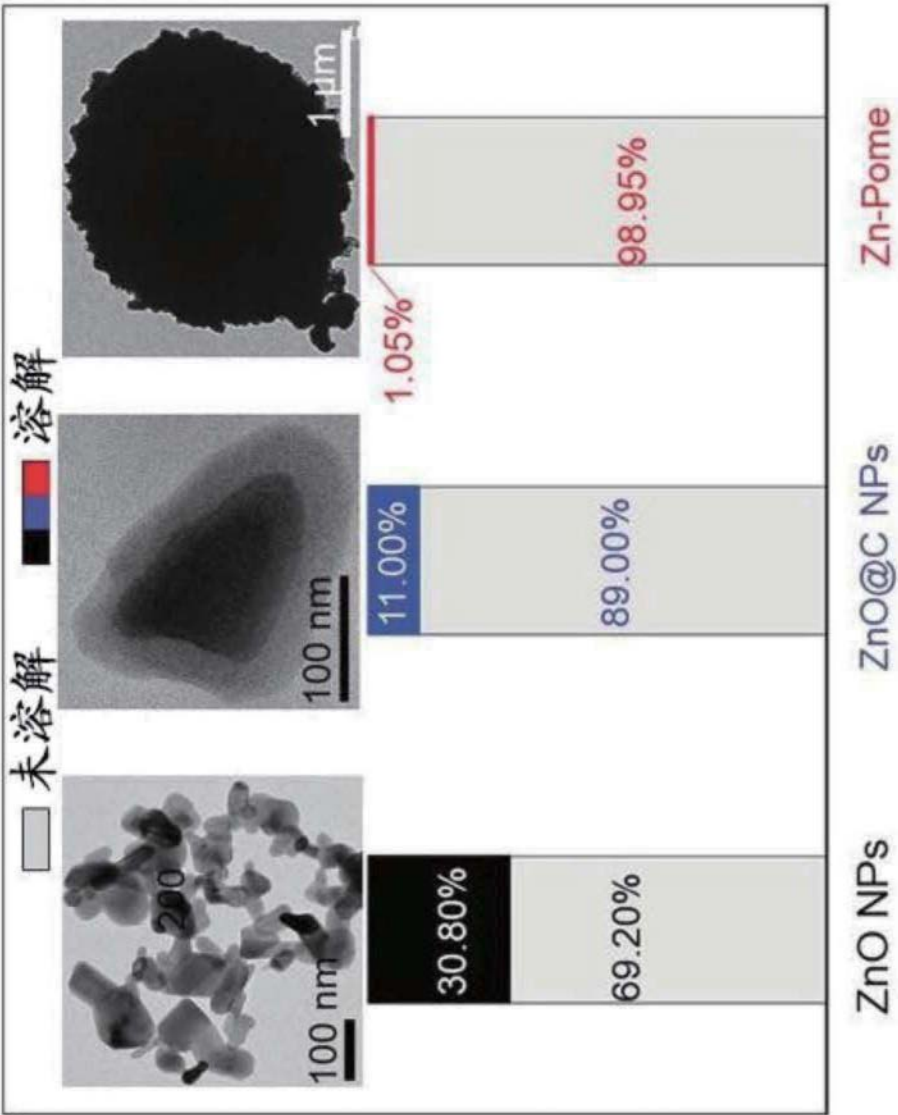


图107F

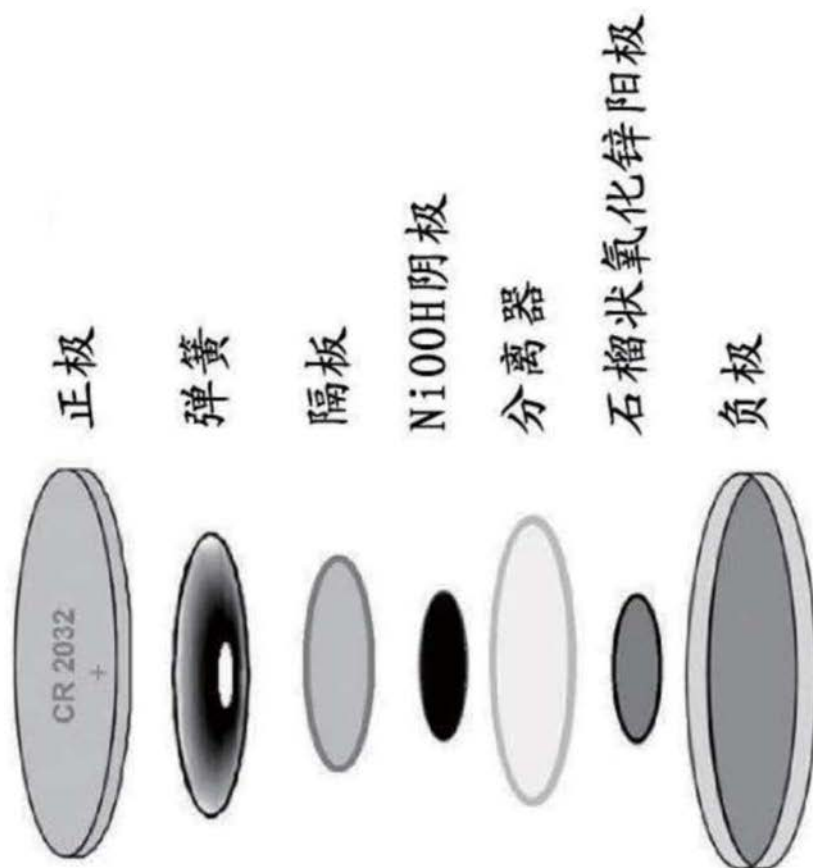


图108

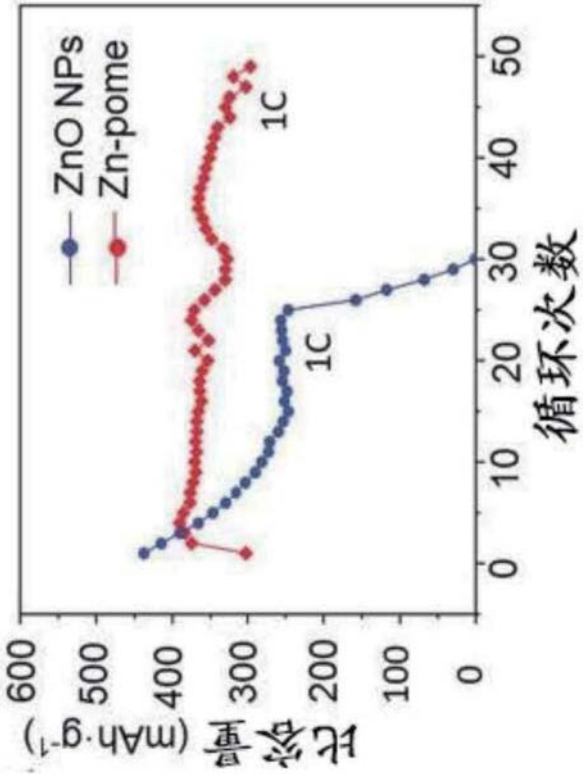


图109A

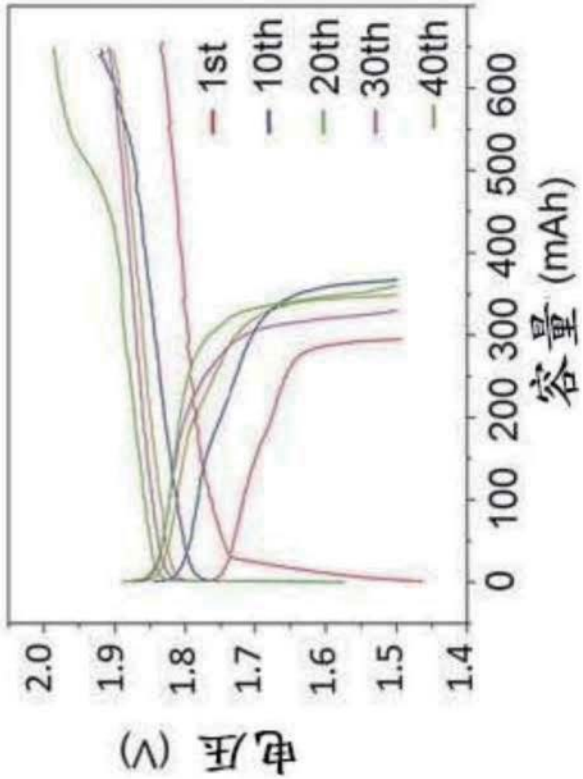


图109B

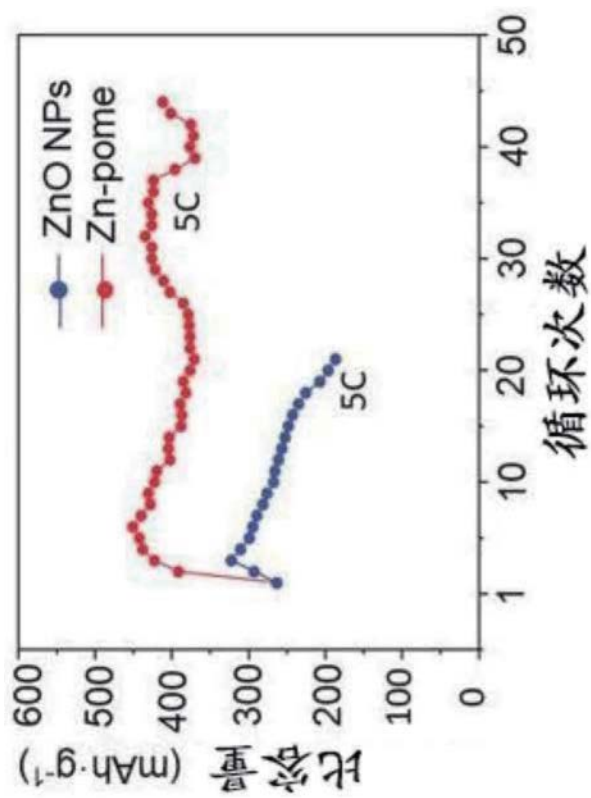


图109C

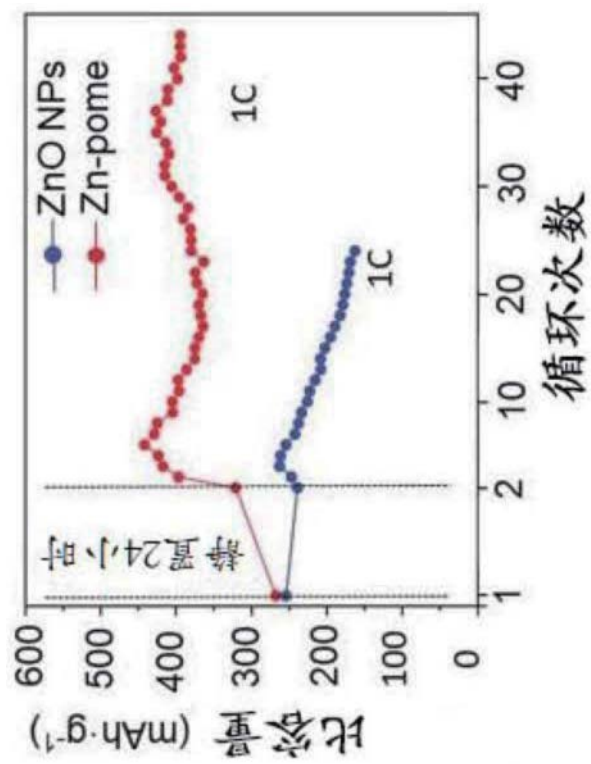


图109D

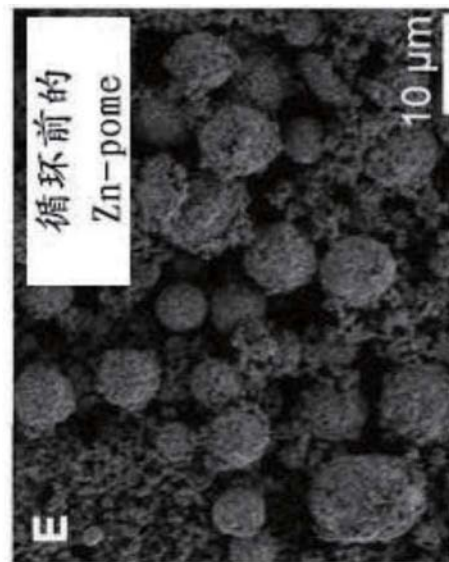


图109E

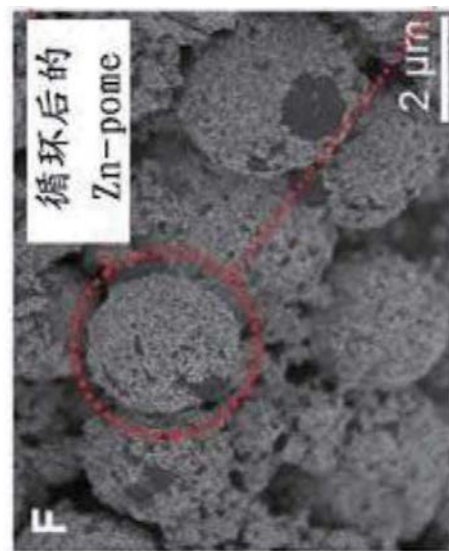


图109F

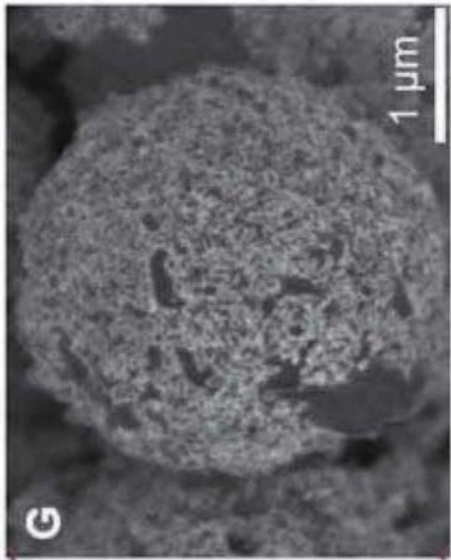


图109G

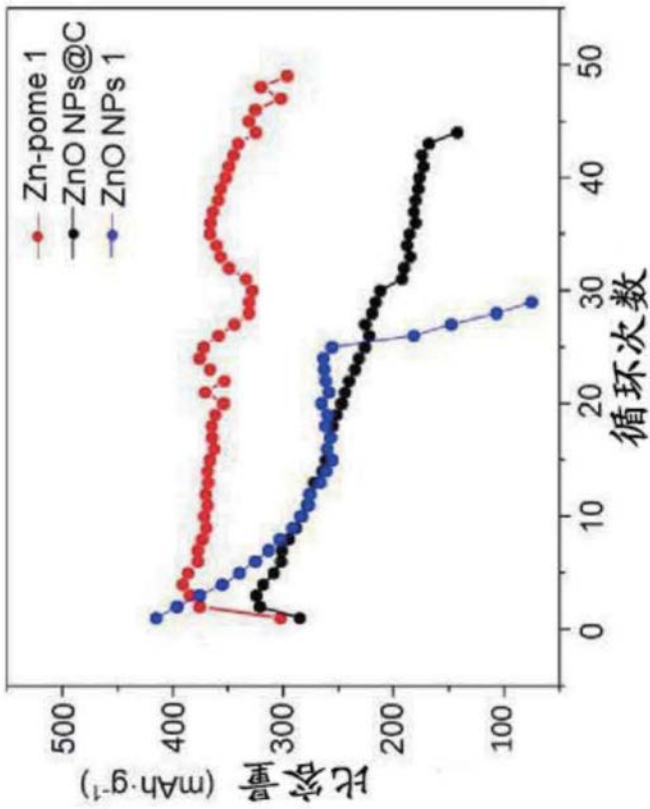


图110A

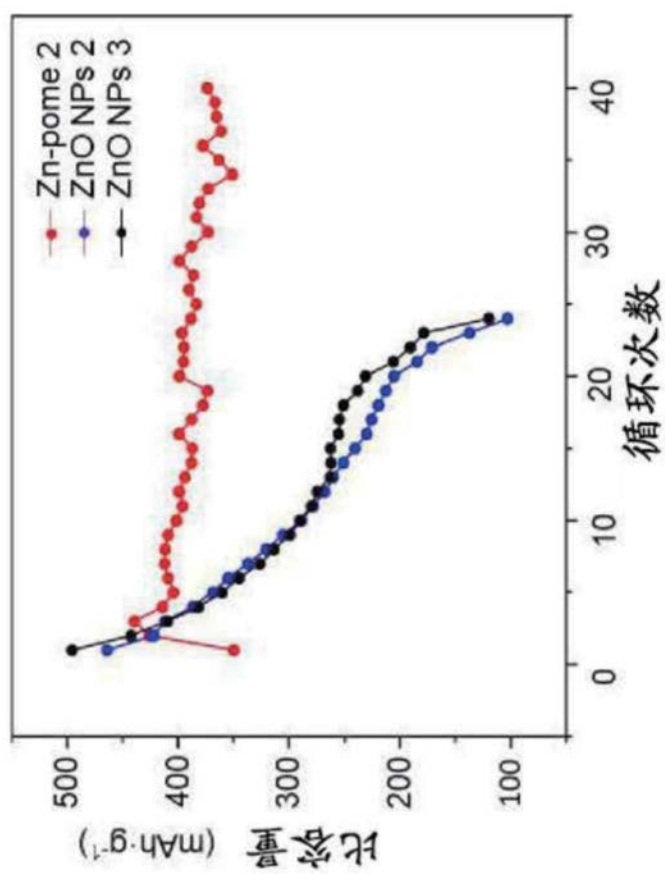


图110B

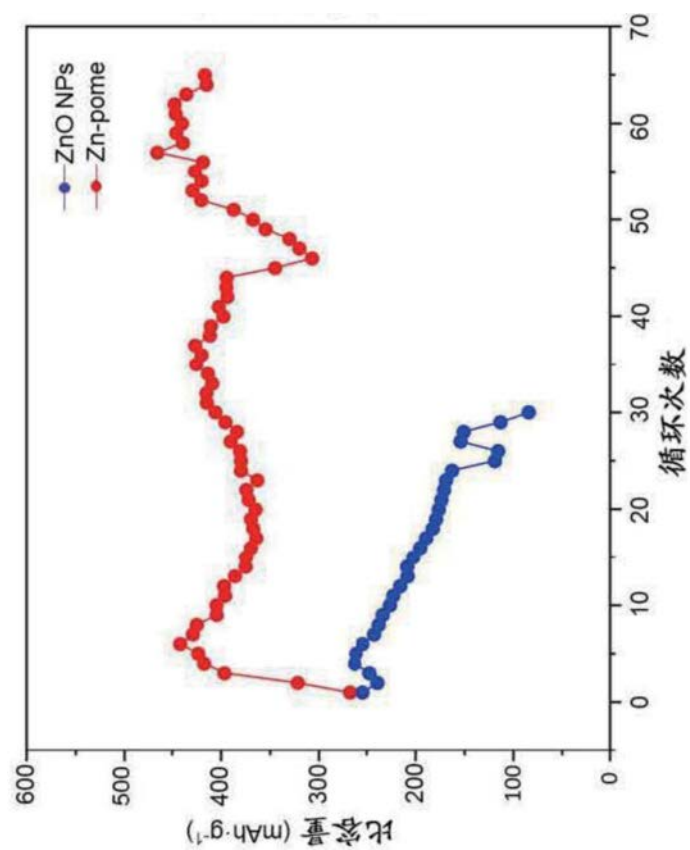


图111

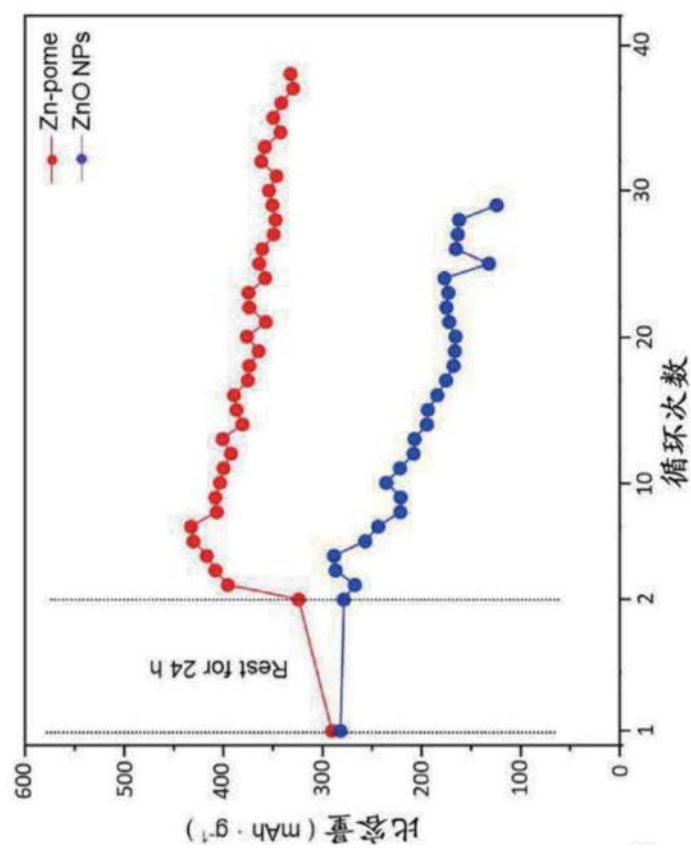


图112

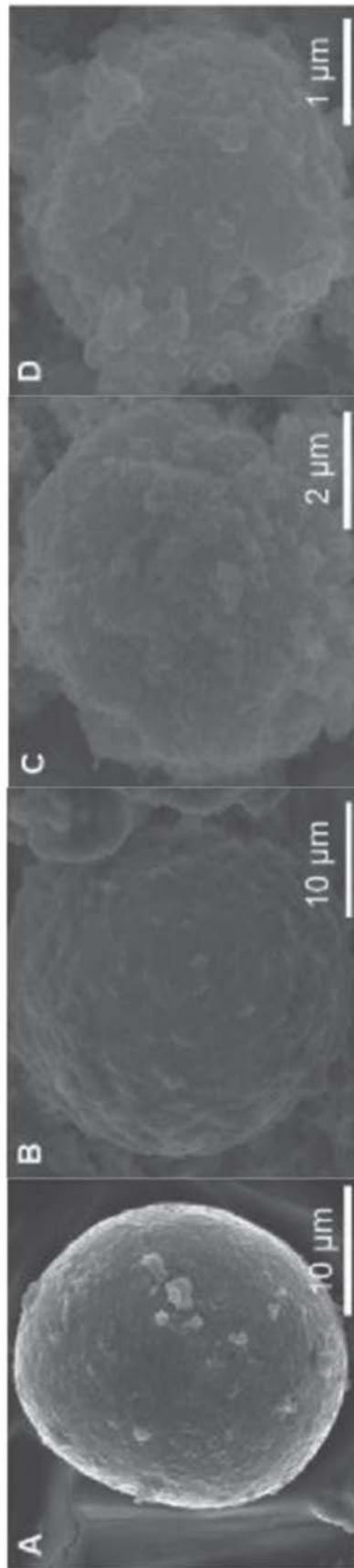


图 113A

图 113B

图 113C

图 113D

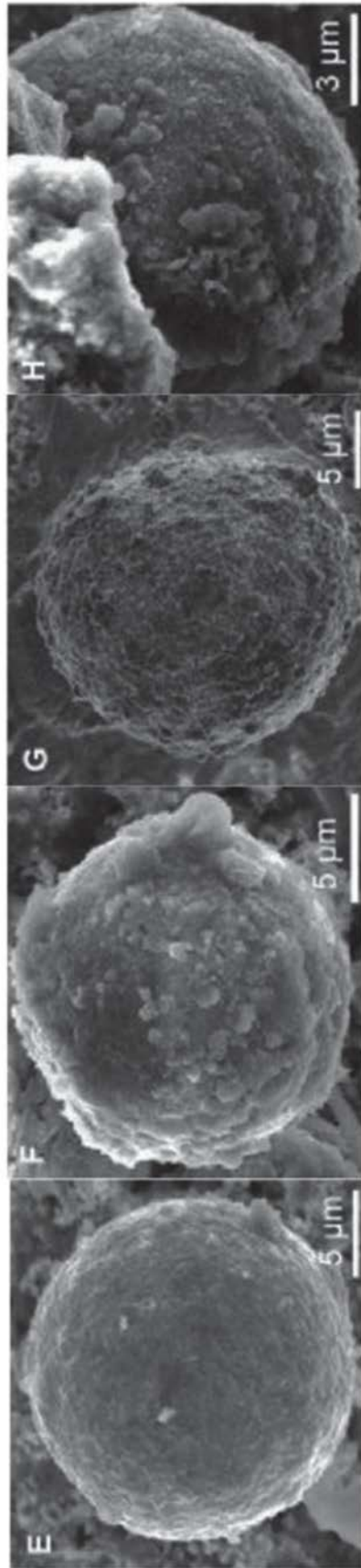


图 113E

图 113F

图 113G

图 113H

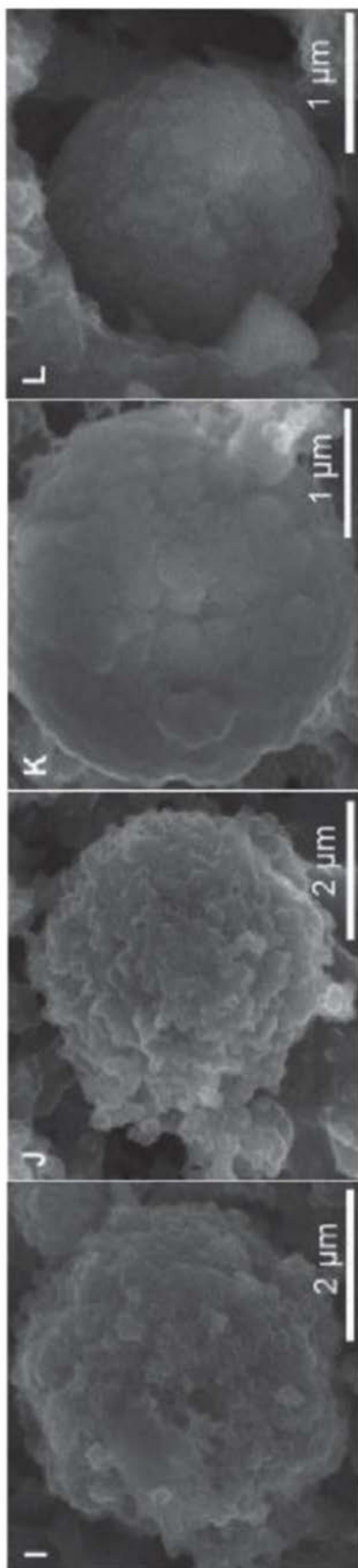


图 113I

图 113J

图 113K

图 113L



图114A

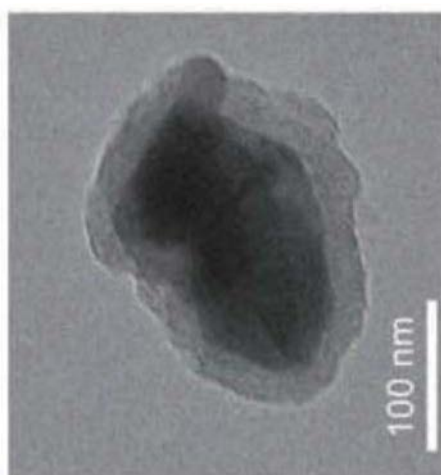


图114B

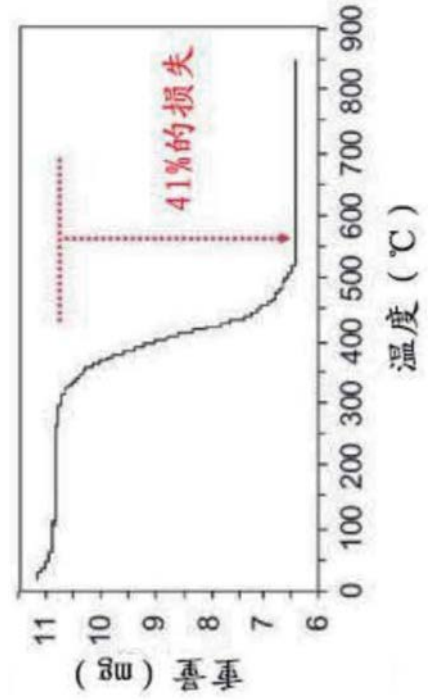


图114C



图114D



图114E

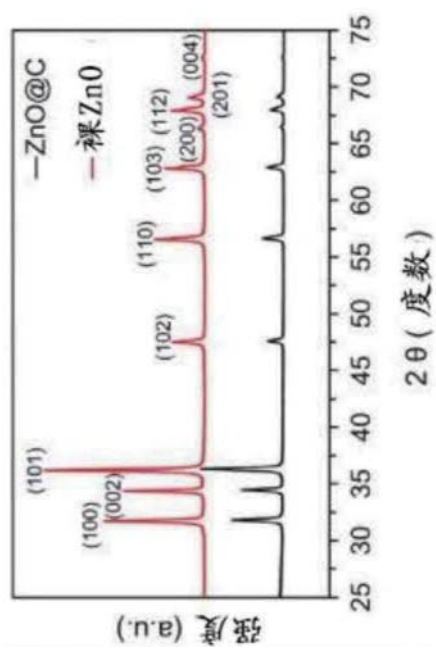


图114F

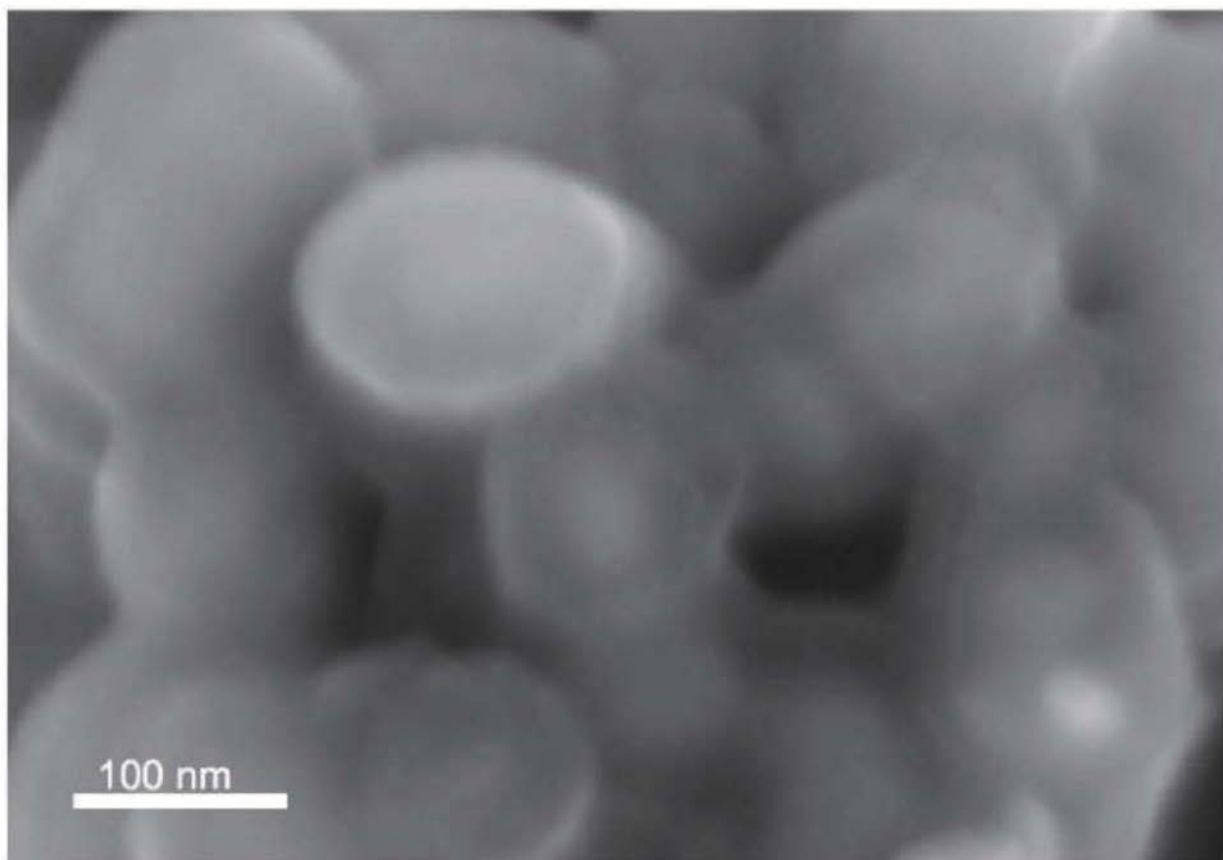


图115

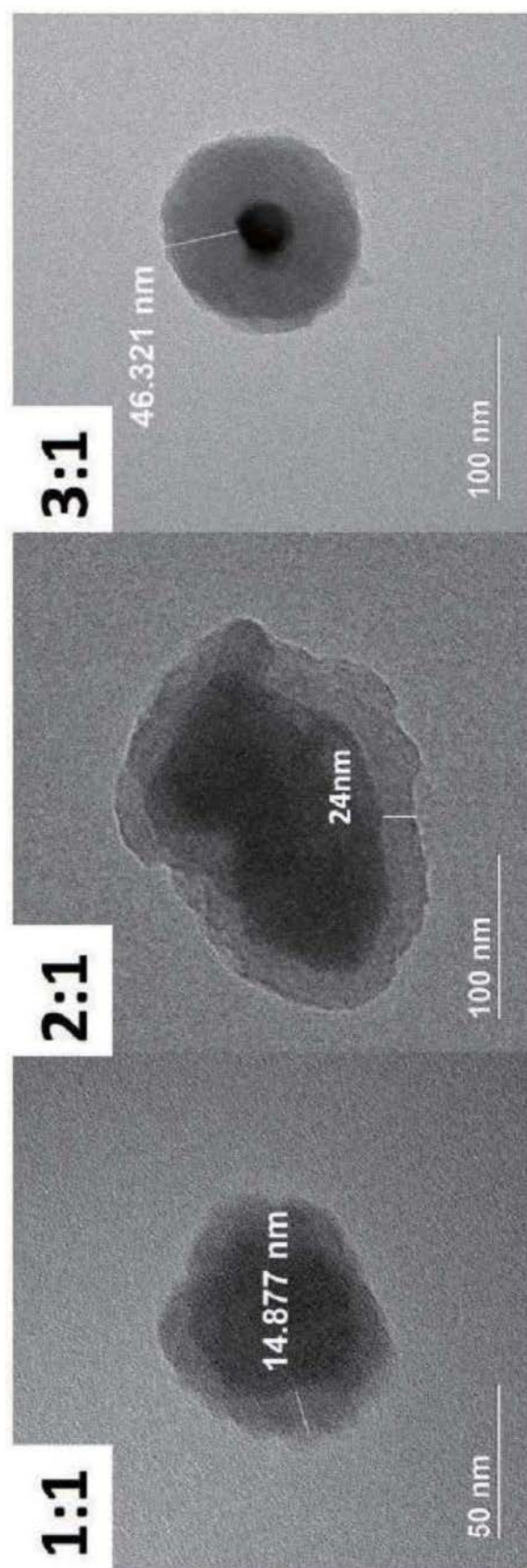


图116

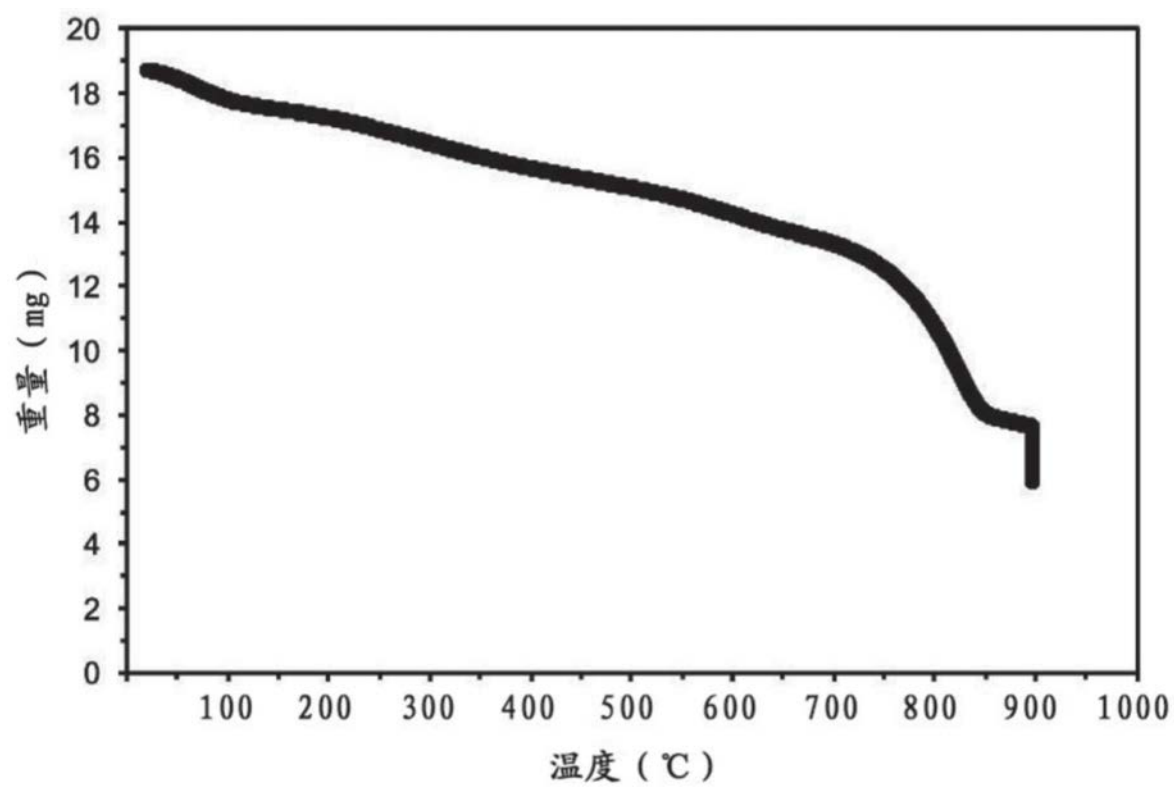


图117

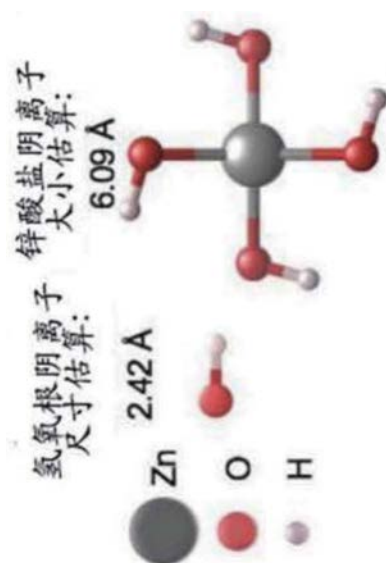


图118A

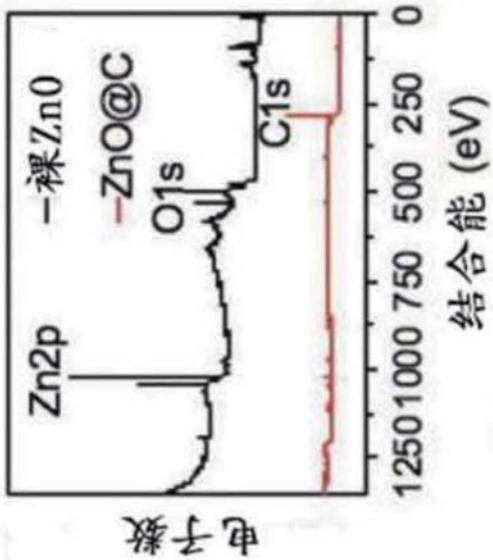


图118B

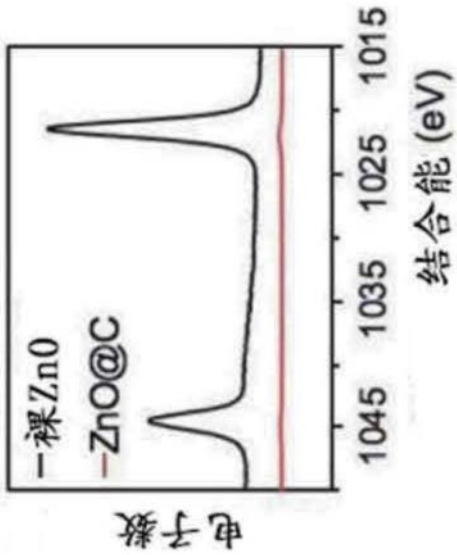


图118C

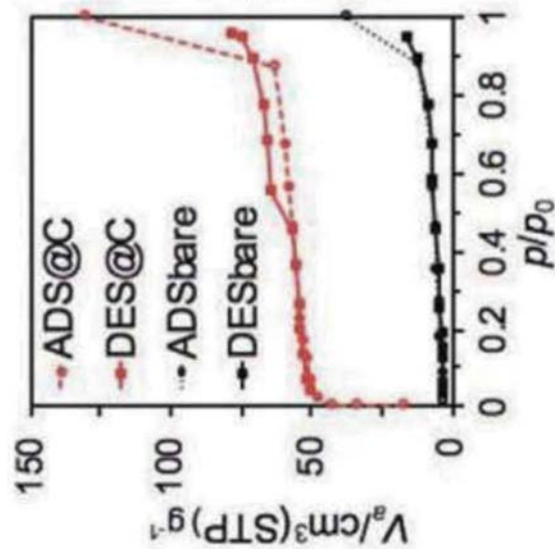


图118D

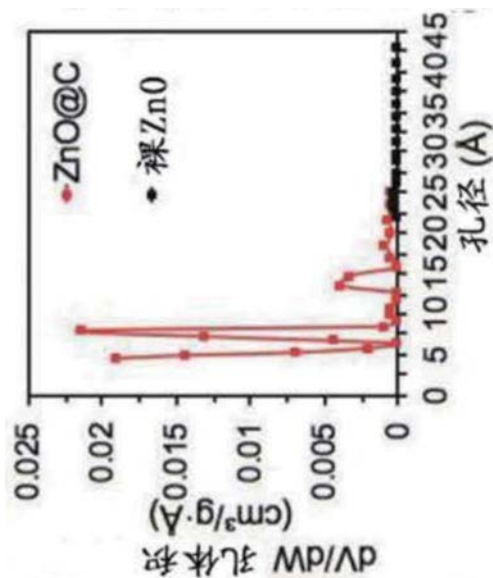


图118E

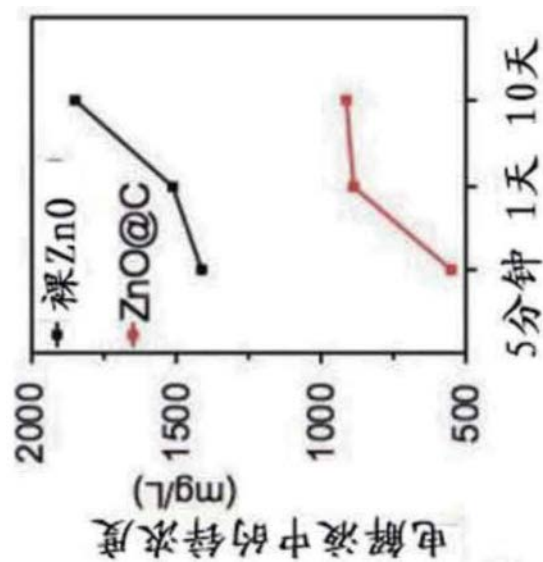


图118F

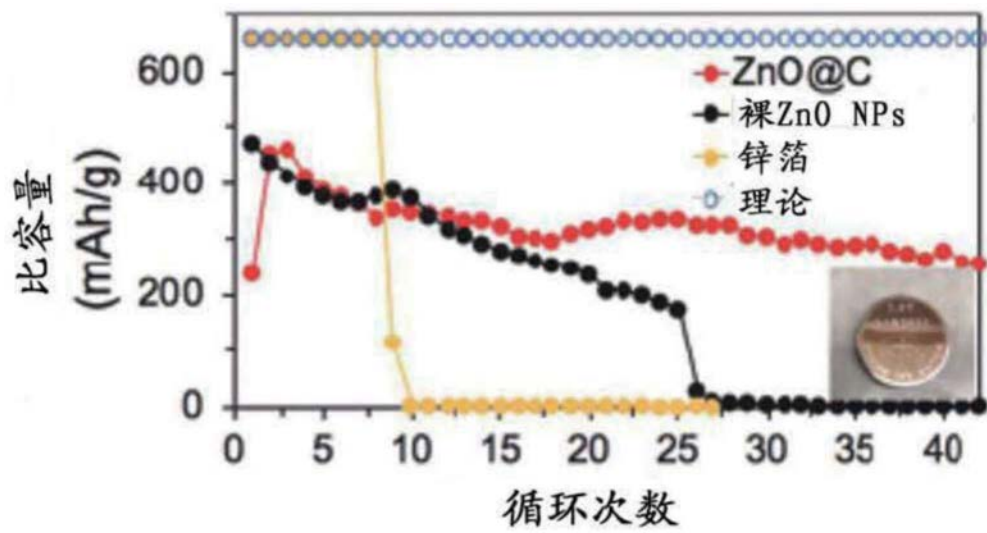


图119

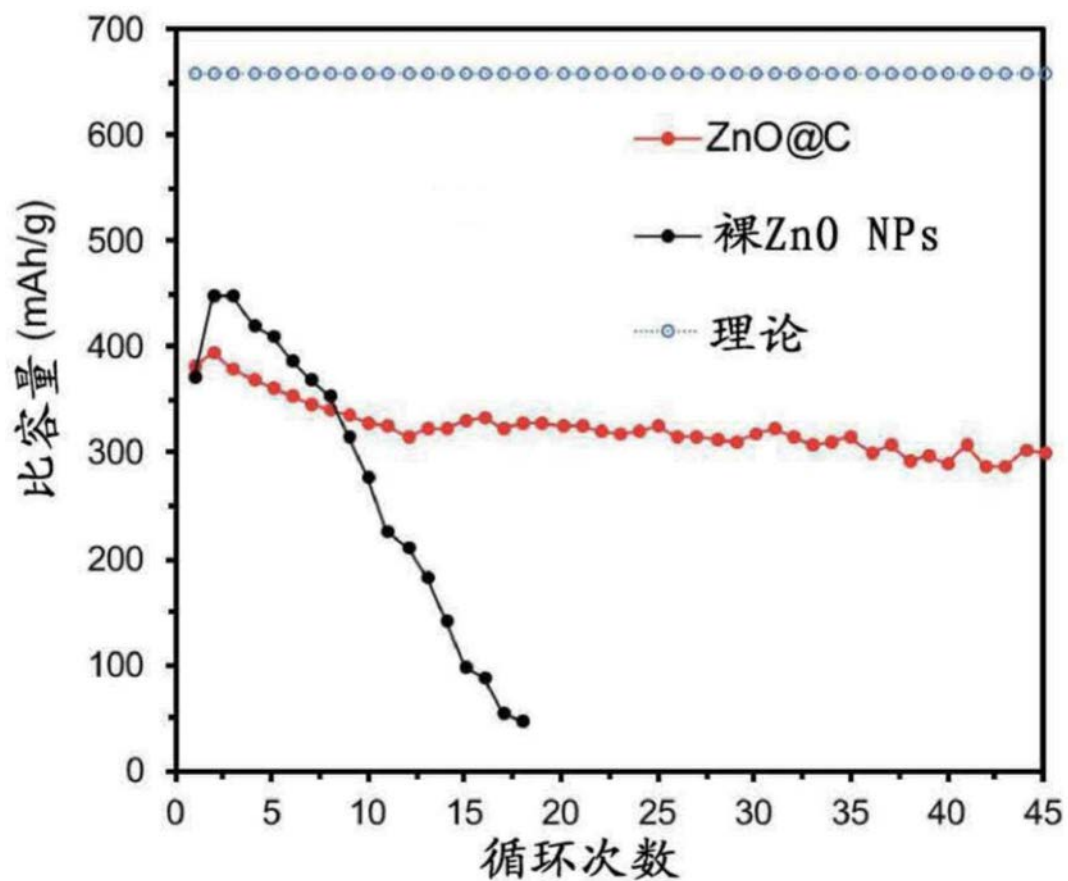


图120

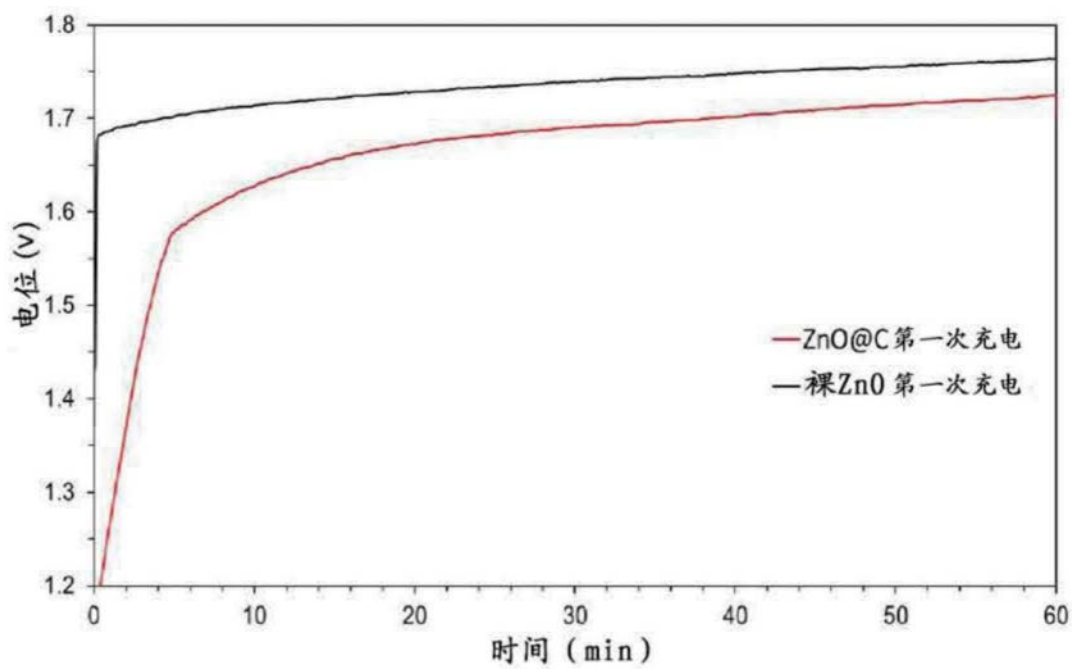


图121

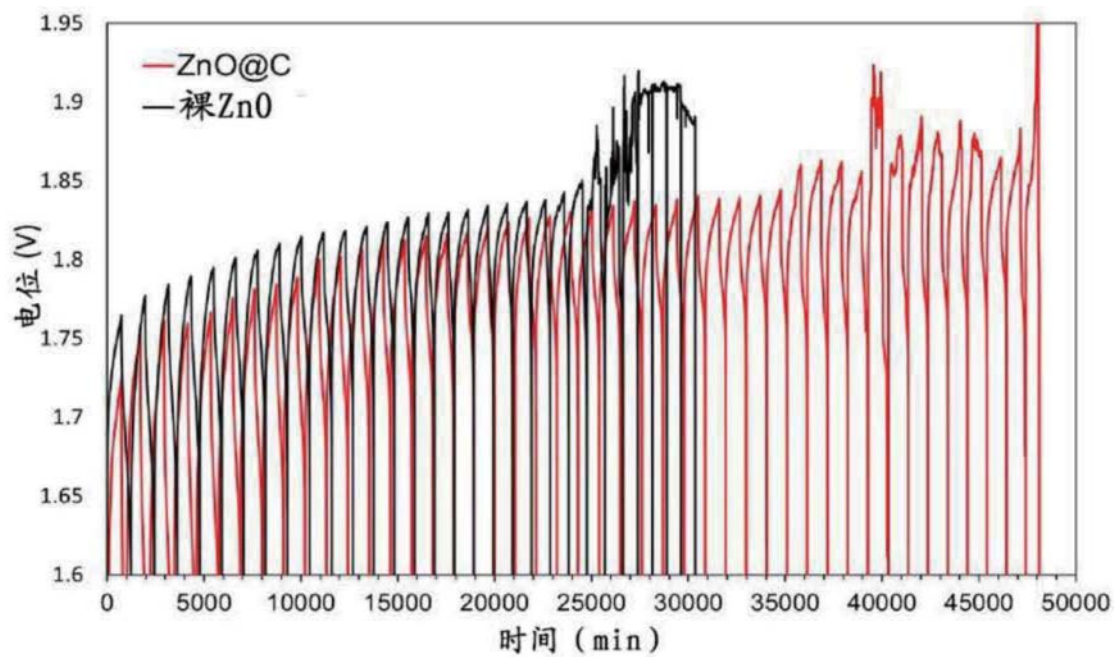


图122

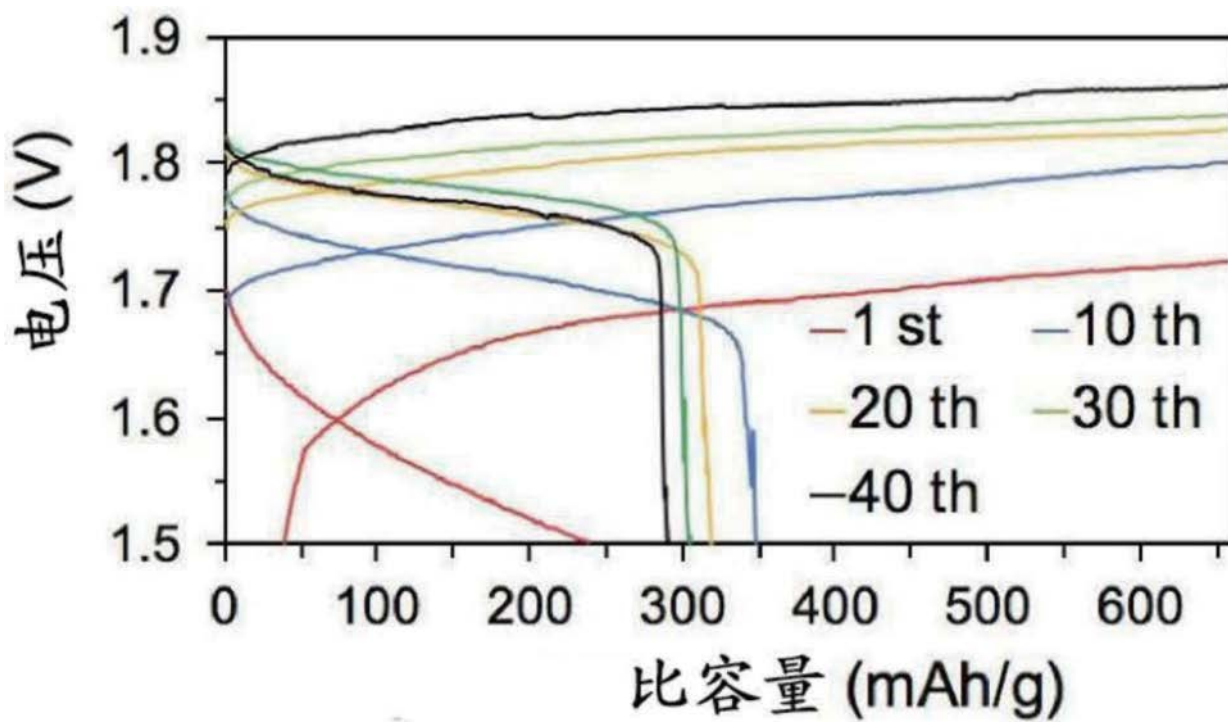


图123

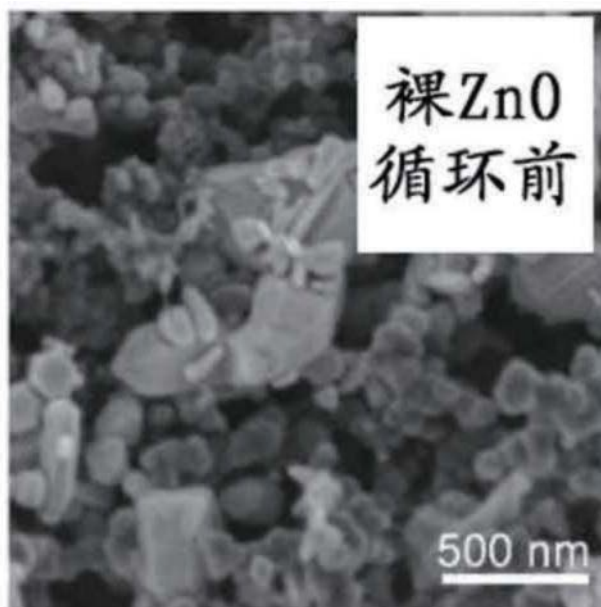


图124A

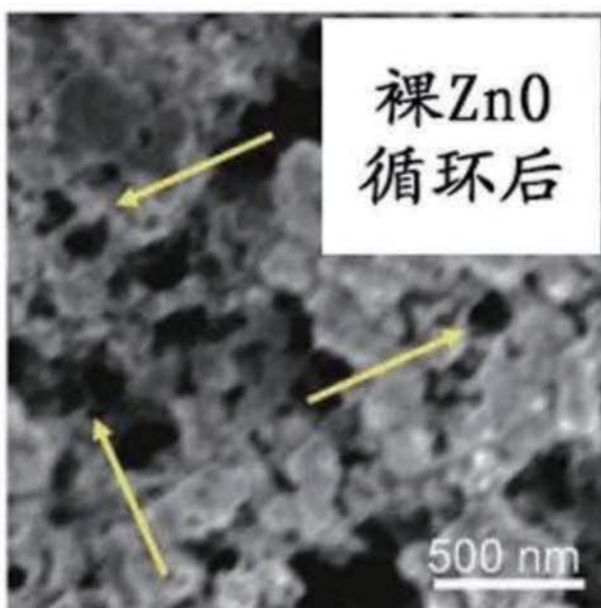


图124B

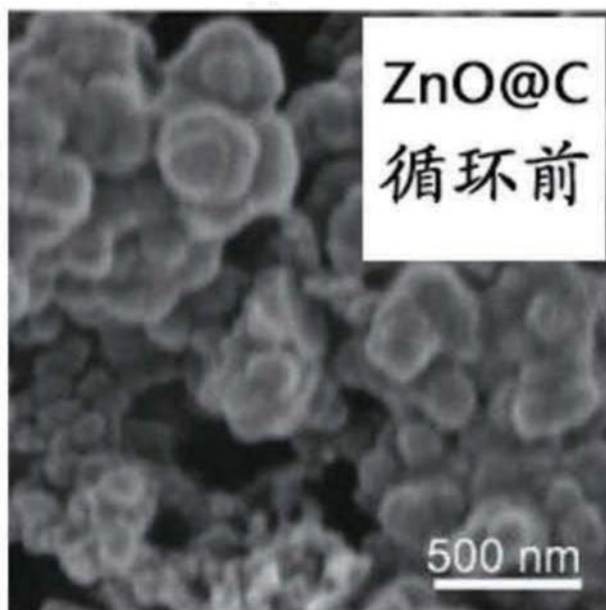


图124C

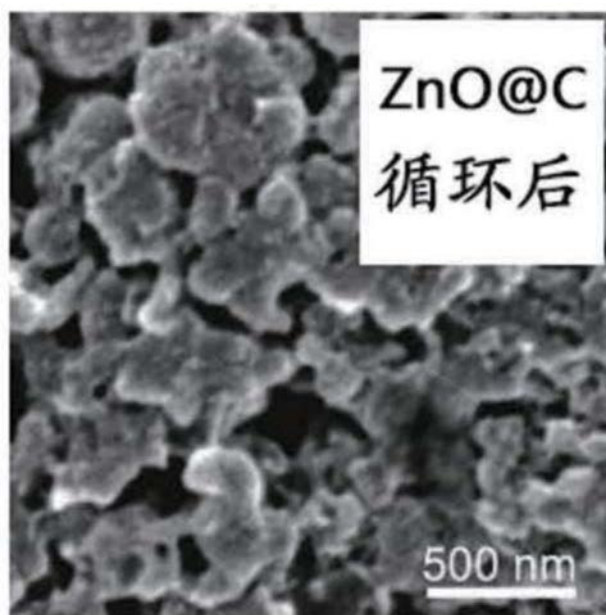


图124D

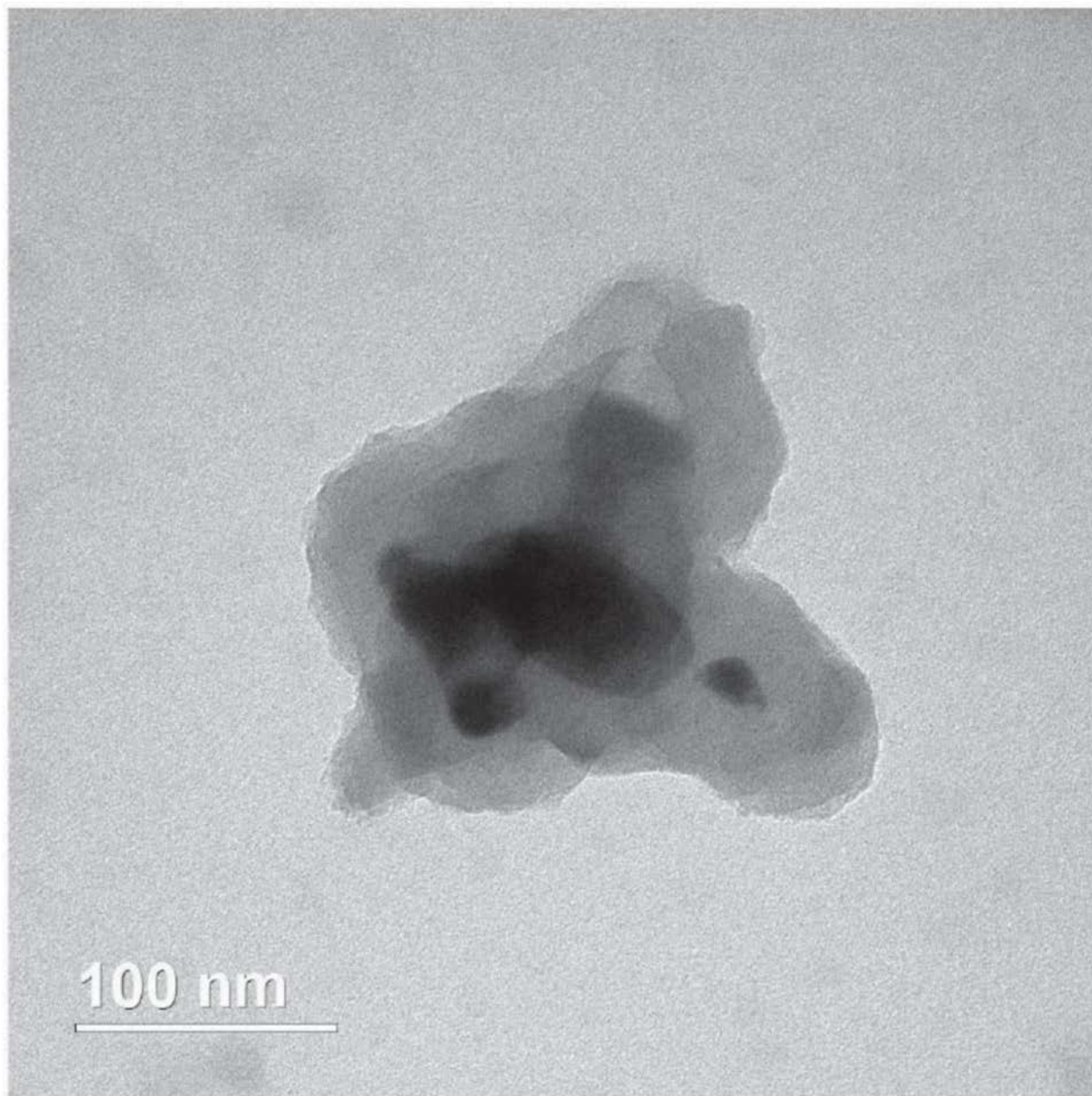


图125

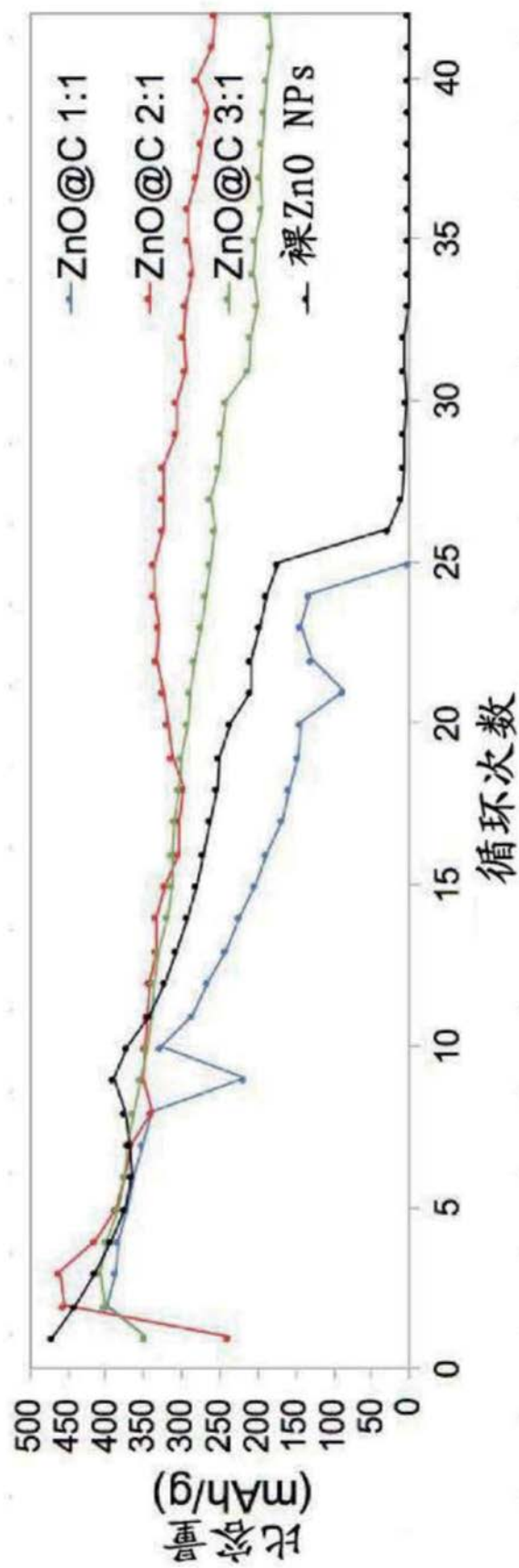


图126

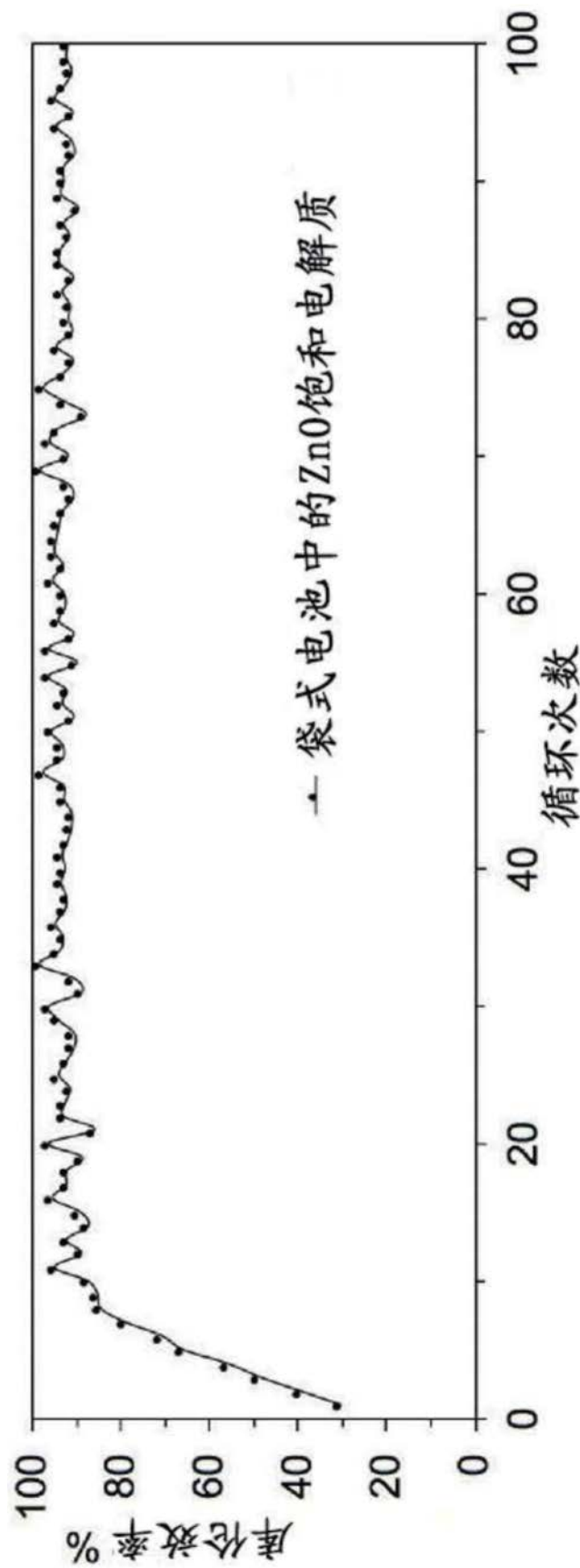


图127

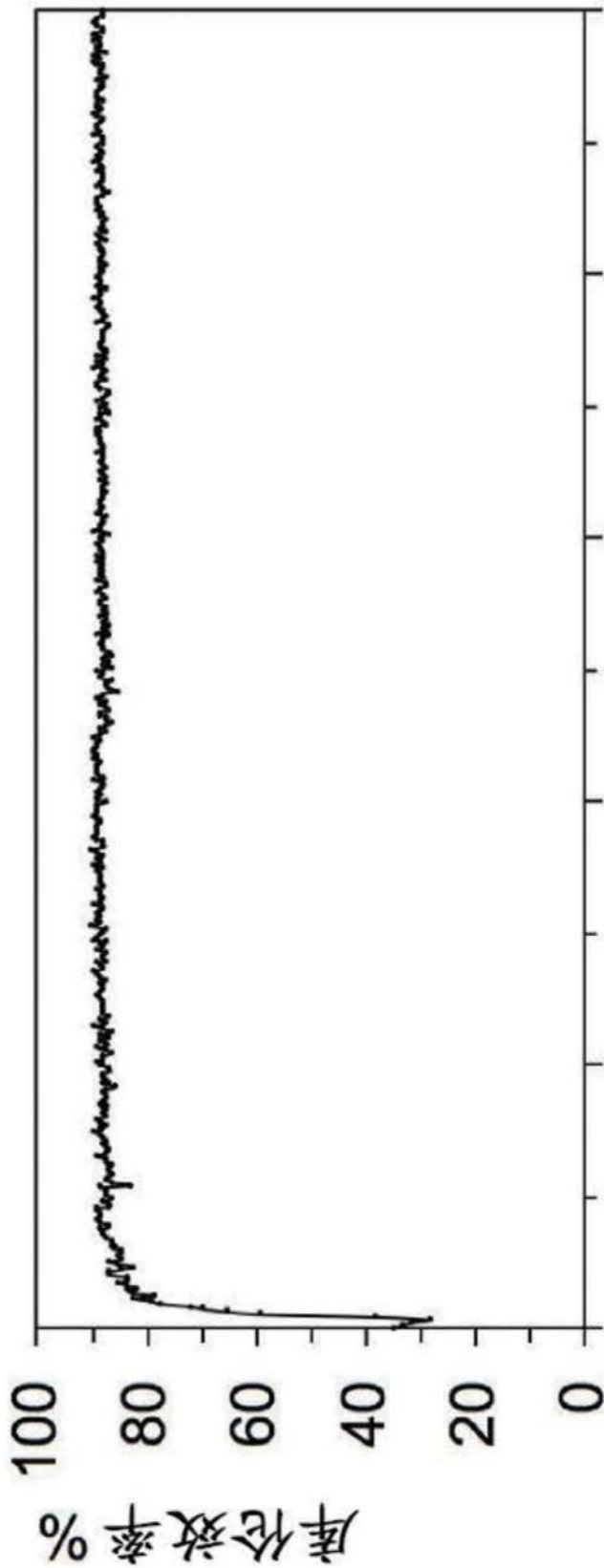


图128