

构筑镧基耐蚀膜助力水系锌电池 实现超长循环寿命

苟 蕾, 孙爱红, 梁 凯, 王延静, 樊小勇, 李东林
(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘要 在锌负极表面生长的镧基耐蚀膜(LaCRF)有效降低了锌离子的成核过电位, 显著抑制了锌枝晶、基体腐蚀和副产物的生成. 电化学性能测试结果表明, 采用Zn@LaCRF改性的对称电池在电流密度为2 mA/cm², 面容量为1 mA·h/cm²的条件下展现出超过3000 h的循环稳定性和较小的极化现象; 在Zn@LaCRF||Cu半电池中, 循环次数超过800次; Zn@LaCRF||MnO₂全电池在1.8 A/g电流密度下经过2000次循环后, 容量保持率高达91.9%.

关键词 水系锌电池; 锌负极; 耐蚀膜; 稀土元素; 长循环性能

中图分类号 0646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250105

Construction of Lanthanide-based Corrosion-resistant Films for Aqueous Zinc Batteries with Ultra-long Cycle Life

GOU Lei*, SUN Aihong, LIANG Kai, WANG Yanjing,
FAN Xiaoyong*, LI Donglin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract Herein, a lanthanum-based corrosion-resistant film(LaCRF) was grown on the surface of the zinc anode, which effectively reduced the nucleation overpotential of zinc ions and significantly inhibited the formation of zinc dendrites, substrate corrosion, and by-products. Electrochemical performance tests indicate that symmetric cells modified with LaCRF exhibit over 3000 h of cycling stability and minimal polarization at a current density of 2 mA/cm²-1 mA·h/cm². Furthermore, in Zn@LaCRF||Cu half-cell, the cycle life exceeds 800 cycles; meanwhile, in Zn@LaCRF||MnO₂ full cell, the capacity retention rate remains as high as 91.9% after 2000 cycles at a current density of 1.8 A/g. This achievement not only provides a new solution for addressing the corrosion issues of zinc anodes but also paves a new direction for the application of rare earth elements in rechargeable aqueous zinc batteries.

Keywords Aqueous zinc battery; Zinc anode; Corrosion resistant film; Rare earth element; Long cycling performance

收稿日期: 2025-04-11. 网络首发日期: 2025-08-01.

联系人简介: 苟 蕾, 女, 博士, 教授, 主要从事新能源材料合成制备与理论计算方面的研究. E-mail: leigou@chd.edu.cn

樊小勇, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学储能方面的研究. E-mail: xyfan@chd.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22179011)、咸阳市秦创原科技创新专项(批准号: L2022-QCYZX-GY-005)、陕西省重点研发计划项目(批准号: 2023-YBGY-445)、陕西省教育厅服务地方专项计划项目(批准号: 22JE001)和长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 300102315501)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22179011), the Xianyang Qinchuangyuan Science and Technology Innovation Project, China(No.L2022-QCYZX-GY-005), the Key Research and Development Program of Shaanxi Province, China(No.2023-YBGY-445), the Special Scientific Research Project for Local Service, Shaanxi Province Education Department, China(No.22JE001) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, CHD, China(No.300102315501).

面对全球能源需求的持续增长、化石燃料资源的逐渐枯竭,以及环境污染的日益加剧,开发新资源和先进的储能技术变得尤为紧迫^[1].近30年来,锂离子二次电池(LIBs)以其高能量比、出色的循环稳定性、高库仑效率及无记忆效应等特性,在移动电源、消费电子、电动汽车等多个领域发挥了关键作用.然而,锂资源的日益稀缺、有机电解液的泄漏风险和安全问题,限制了其在大规模储能系统中的应用^[2].近年来,水系锌电池(AZB)以其金属锌负极和水电解液的组合吸引了广泛的关注.锌金属不仅资源储量丰富,还具有高理论能量密度(820 mA·h/g和5855 mA·h/cm³)和低氧化还原电位[-0.76 V (*vs.* SHE)],同时水系电解液则因其环境友好性和高安全性而受到青睐.这些特性使得水系锌电池在电化学储能解决方案中展现出巨大的市场潜力和竞争力^[3-6].

在水系锌电池的负极研究中,锌枝晶的形成、析氢反应、腐蚀和钝化等问题一直是影响电池性能的主要障碍^[7-9].锌金属在ZnSO₄电解质中沉积时的不规则枝晶生长,会导致库仑效率下降、电池容量衰减和电池短路.析氢反应通常会引起电池极化增加和显著的体积膨胀.腐蚀通常是由锌与电解液中的水和氧气反应引起的,导致锌的不可逆损失和电池性能的快速衰减.钝化则是由电解质中的杂质、pH值变化或不均匀沉积引起,导致电化学活性表面积减少,增加了电池的内阻,从而降低了电池的效率和循环稳定性.针对上述挑战,研究人员已提出负极结构设计、电解质工程优化及锌负极表面人工界面层构建等多种策略^[10-14].其中,人工界面层构建作为高效的界面保护手段被广泛研究,如TiN^[15],Ti₄O₇^[16]等无机涂层,以及聚丙烯腈(PAN)/硅酸钛分子筛(TS)^[17]、纤维素纳米晶(CNC)/碳纳米管(CNT)^[18]等有机-无机复合涂层已被报道.然而,传统旋转涂层或刮刀涂布技术存在明显的局限性:涂层局部均匀性不足及粘结性能欠佳,易导致界面层从锌基板脱落.因此,开发工艺简单、高效稳定的人工界面层薄膜制备技术具有重要的研究价值.

镧基薄膜在热浸镀锌工艺中已经显示出良好的耐腐蚀性^[19],本文采用化学转化策略成功地在锌负极表面构建了一种易于规模化制备的镧基耐蚀膜(LaCRF).本文将其应用于水系锌电池锌负极改性中,研究结果表明,LaCRF能够有效降低成核过电位,显著抑制了锌枝晶、基体腐蚀和副产物的生成,从而组装的电池表现出优异的循环稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铜片(电池级)、无水乙醇、六水合硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O]、双氧水(H₂O₂, 30%, 质量分数)、七水合硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O)和一水合硫酸锰(MnSO₄·H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;锌片和不锈钢(SS),电池级,深圳源德莱工业材料有限公司;高锰酸钾(KMnO₄),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;玻璃纤维(电池级),欧乐基(重庆)新材料有限公司;二氧化锰自制;去离子水(电阻率18.6 MΩ·cm).

Bruker AXS D8 ADVANCE DA型X射线衍射仪(XRD)和INVENIO FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司;日立H-800 S4800型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱仪(EDS),日本Hitachi公司;Thermo Fisher Scientific ESCALAB Xi+ X射线光电子能谱分析仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;Versa STATA电化学工作站,阿美特克商贸(上海)有限公司;NEWARE CT-4008电池测试系统,深圳市新威尔电子有限公司;YM520型原位光学显微镜,安徽越视精密仪器有限公司;SZ-CAMB3型接触角测量仪,深圳市三泉智能科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 锌片的预处理 对锌片进行20 min的研磨,使用不同目数的砂纸由粗到细进行处理,旨在去除钝化层.随后,通过无水乙醇和去离子水超声洗涤15 min,得到抛光后的锌电极片.

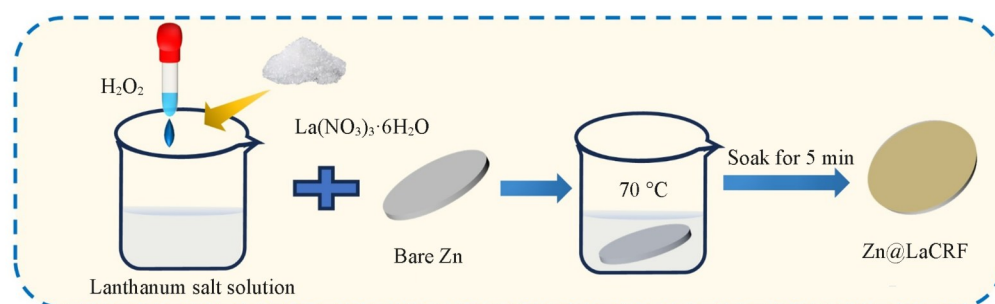
1.2.2 Zn@LaCRF的制备 将经过处理的锌片浸入到含有20 g/L La(NO₃)₃·6H₂O、10 mL/L 30%(质量分数)H₂O₂与300 mL去离子水的盐溶液中,在恒温70 °C磁力搅拌条件下,浸泡5 min后取出Zn片,用去离子水清洗并自然干燥,从而获得Zn@LaCRF.

1.2.3 电池组装及电化学性能测试 实验中以 2 mol/L ZnSO₄ 水溶液作为电解液, 分别组装了 Zn@LaCRF||Zn@LaCRF 对称电池, 以及以 Zn@LaCRF 为负极, 铜片、不锈钢(SS)为正极的半电池; 以 2 mol/L ZnSO₄ + 0.1 mol/L MnSO₄ 为电解液, 将 Zn@LaCRF 作为负极、二氧化锰(MnO₂)作为正极组装成全电池. 所有电池均选用 Whatman 级玻璃纤维作为隔膜, 并在空气中完成 CR2025 扣式电池的组装. 采用 Versa STATA 工作站进行测试: 针对对称电池, 进行计时电流测试(CA), 在 -200 mV 过电位条件下进行; 利用半电池开展 Zn@LaCRF||SS 的循环伏安法(CV)测试; 对 Zn@LaCRF||MnO₂ 的 CV 及电化学阻抗谱(EIS)进行测试, CV 测试的扫描速率范围为 0.1~10 mV/s, 电压范围设定为 -0.3~1.8 V, EIS 测试频率范围是 0.01~10⁴ Hz, 交流电振幅为 5 mV. 在三电极体系下进行塔菲尔测试(Tafel), 以 1 mV/s 的扫描速率获取腐蚀电流与腐蚀电位. 此外, 采用 NEWARE CT-4008 电池测试系统, 对电池在不同电流密度下进行恒流放电/充电测试, 全电池的电压测试范围为 1.0~1.8 V.

2 结果与讨论

2.1 Zn@LaCRF 的制备与表征

Zn@LaCRF 的制备流程如 Scheme 1 所示. 将经打磨处理的锌片浸入预先配制的 70 °C 的六水合硝酸镧与双氧水(摩尔比 1:2.2)混合溶液中, 浸泡 5 min 后取出晾干. 锌片表面由银白色金属光泽[图 S1(A)], 见本文支持信息]转变为淡黄色[图 S1(B)]. SEM 表征结果显示, 改性锌片表面形成一层厚度约 30 μm 的均匀涂层[图 S1(C)].

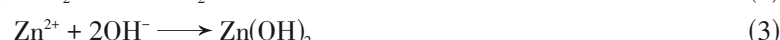


Scheme 1 Schematic diagram of the preparation scheme of Zn@LaCRF

对 Zn@LaCRF 电极表面进行了 SEM 表征[图 S1(D)], 结合 EDS 分析, La 和 O 元素在锌片表面呈均匀分布, 初步推测涂层主要组分为 La 和 O 元素[图 S1(E)~(G)].

XRD 测试结果[图 1(A)]显示, 仅存在位于 $2\theta=36.1^\circ$, 38.8° , 43.1° 和 54.1° 处的 Zn 衍射峰(PDF# 99-0110), 表明该涂层为非晶态结构. 为了进一步确定 LaCRF 的化学成分, 对 Zn@LaCRF 进行 XPS 测试[图 1(B)], 结果显示, 除 Zn, La, O 和 C 外, 无其它元素. La_{3d} 高分辨 XPS 谱图显示, La_{3d_{5/2}} 和 La_{3d_{3/2}} 特征峰分别位于 835.37 和 852.07 eV 处[图 1(C)], 自旋轨道分裂能为 16.7 eV, 且 838.70 和 855.55 eV 处出现 La³⁺ 卫星峰, 表明 La 以三价态存在^[20,21]. O_{1s} 高分辨 XPS 谱图[图 1(D)]中, 531.18 和 529.87 eV 处的峰分别对应 La(OH)₃ 和 La₂O₃^[22-25]. 综合 XPS 分析结果, LaCRF 涂层主要由 La(OH)₃/La₂O₃ 组成. 结合文献[23,26]及组分测试结果, 推测 LaCRF 的形成机制如下:

(1) 锌片与水接触后形成电化学腐蚀微电池, 阳极区锌发生氧化溶解, 阴极区发生吸氧还原反应生成 OH⁻, OH⁻ 与阳极溶出的 Zn²⁺ 结合生成氢氧化锌:



(2) 由于阴极区生成 OH⁻ 导致局部 pH 升高, OH⁻ 分别与溶液中的 La³⁺ 发生反应生成氢氧化物沉淀:



(3) 在随后的干燥过程中, Zn 片表面的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 发生热分解反应, 形成均匀分布的 LaCRF 涂层:

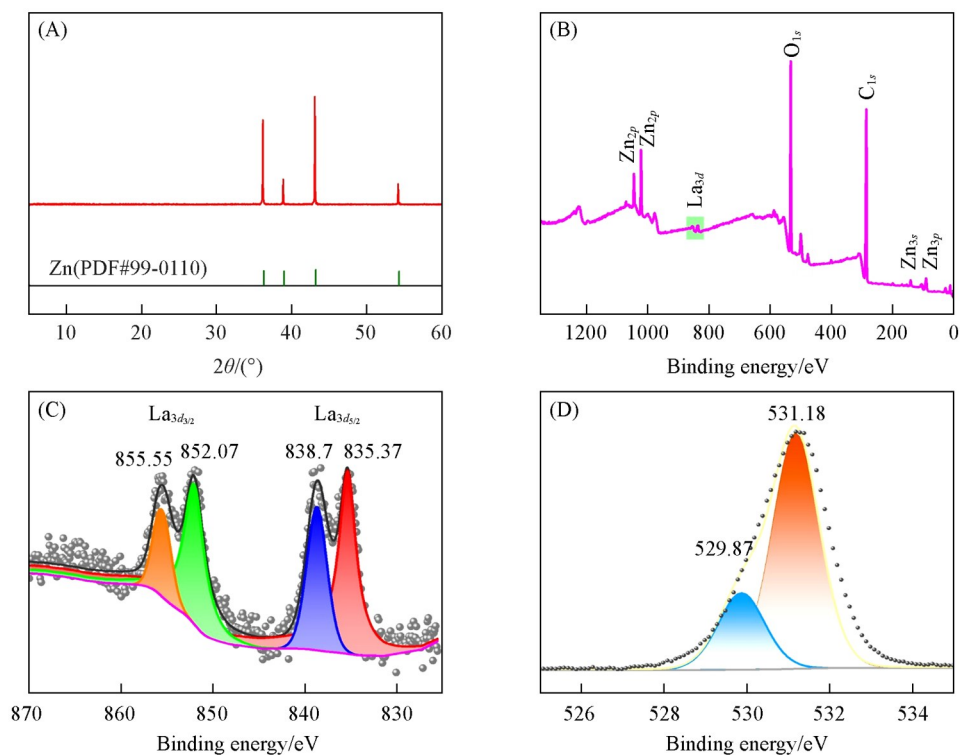


Fig. 1 XRD pattern(A), XPS full spectrum(B), high-resolution XPS spectra of La_{3d} (C) and O_{1s} (D) of Zn@LaCRF

2.2 LaCRF 对锌负极腐蚀和副产物的抑制

为了探究 LaCRF 对锌负极腐蚀及副产物的抑制效果, 将裸 Zn 和 Zn@LaCRF 电极在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中浸泡 7 d. 如图 2(A) 所示, 裸 Zn 负极表面在电解液作用下生成黑色腐蚀产物层; SEM 照片显示, 裸 Zn 表面形成大量不规则分布的六边形片状沉积结构[图 2(B)]. 结合 EDS 分析[图 2(C)~(F)],

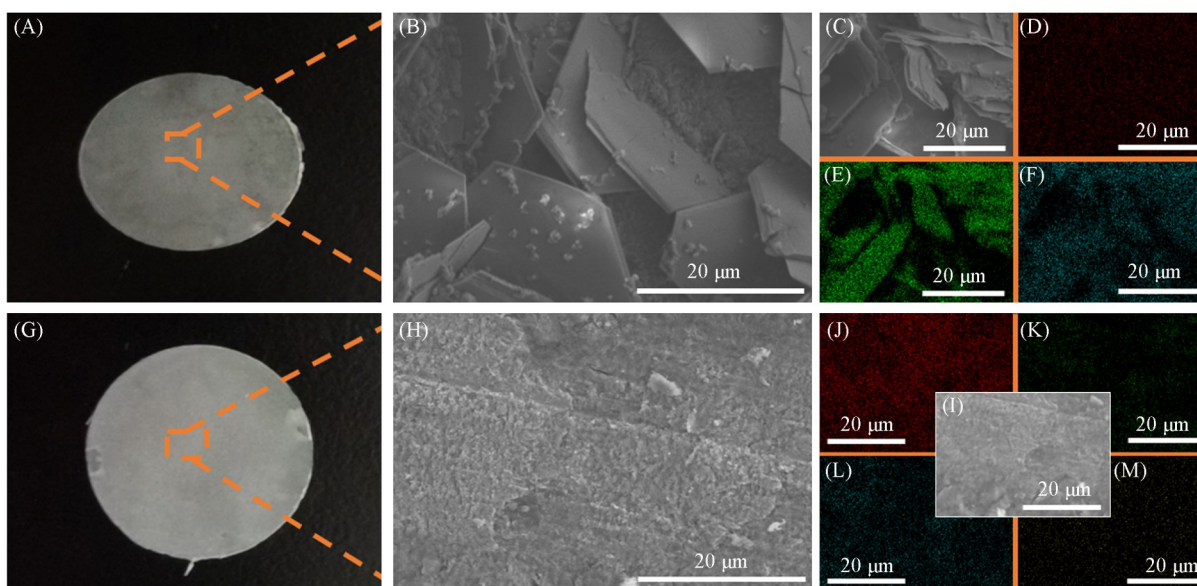


Fig. 2 Optical images(A, G), SEM images(B, C, H, I), EDS mappings of Zn(D, J), O(E, K), S(F, L) and La(M) of bare Zn(A—F) and Zn@LaCRF(G—M) electrode sheets after 7 d of immersion in electrolyte

裸 Zn 表面 O 和 S 元素的分布与六边形微片区域高度对应。相比之下, Zn@LaCRF 浸泡后仍维持平整光滑的表面状态[图 2(G)], SEM 照片中未发现明显的副产物沉积[图 2(H)], 其 EDS 图像中 O 和 S 元素含量显著低于裸 Zn 电极[图 2(I)~(M)]。

XRD 测试结果表明, Zn 表面副产物在 $2\theta=11^\circ$ 处的衍射峰归属于 $\text{Zn}_4\text{SO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF#09-0204), 在 $2\theta=32^\circ$ 处的衍射峰归属于 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF#44-0673) (图 3); 而 Zn@LaCRF 的 XRD 谱图中副产物衍射峰强度较裸 Zn 显著降低, 进一步证实 LaCRF 对副产物形成的抑制作用。

采用了 2 mol/L ZnSO_4 电解液对裸 Zn 和 Zn@LaCRF 负极进行接触角测试。结果表明, 裸 Zn 与电解液的接触角为 62.6° [图 4(A)], 而 Zn@LaCRF 的接触角显著增大至 100° [图 4(B)], 证实 LaCRF 涂层通过增强表面疏水性, 有效阻隔了锌负极与电解液的直接接触, 从而抑制副反应发生^[27]。

此外, 在 2 mol/L ZnSO_4 体系中组装 Zn||Zn 对称电池, 在电池进行不同次数循环后对负极进行 Tafel 极化曲线测试[图 S2(A)~(D), 见本文支持信息], 发现与裸 Zn 负极相比, Zn@LaCRF 在循环 0, 10, 30 和 50 次后的腐蚀电流均降低, 且腐蚀电位正移, 表明镧基耐蚀膜(LaCRF)具备更优异的抗腐蚀性能, 可有效抑制锌负极的腐蚀及副产物生成。

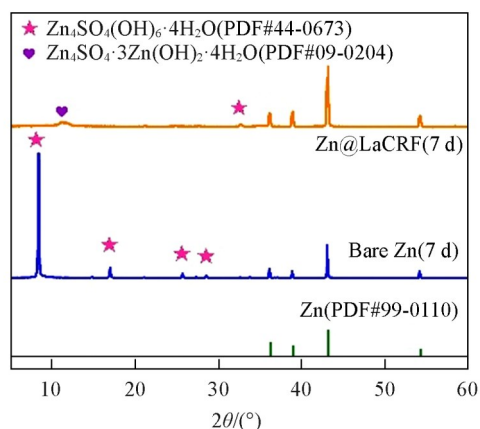


Fig. 3 XRD patterns of bare Zn and Zn@LaCRF electrodes after 7 d of immersion in the electrolyte

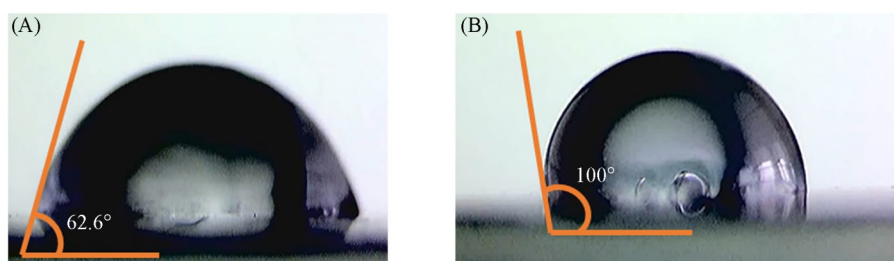


Fig. 4 Contact angles of bare Zn(A) and Zn@LaCRF anode sheets(B) in 2 mol/L ZnSO_4 +0.1 mol/L MnSO_4 electrolyte

2.3 LaCRF 转化膜对 Zn 枝晶和析氢的抑制作用

采用原位光学显微镜对裸 Zn 和 Zn@LaCRF 在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中的沉积行为进行研究 (图 5),

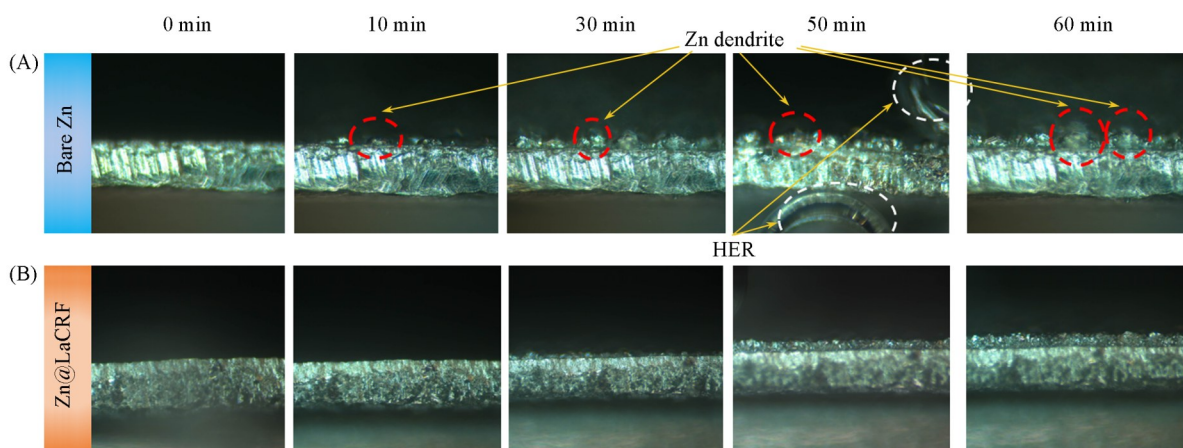


Fig. 5 *In situ* optical visualisation view of Zn deposition in bare Zn(A) and Zn@LaCRF(B) electrolytes

恒定电流密度设置为 $10 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 。沉积 10 min 后, 裸 Zn 负极表面出现初始沉积核的细微凸起 [图 5 (A)]; 随着沉积时间延长, 锌枝晶生长显著加剧, 并伴随析氢反应导致的气泡生成。该类副反应显著降低了锌负极的可逆性与利用率, 进而加速锌电池的性能衰减与寿命缩短。相比之下, Zn@LaCRF 负极在沉积 1 h 后 [图 5 (B)], 表面呈现 Zn^{2+} 的均匀沉积特征, 且全程未观察到析氢气泡。这一结果表明, LaCRF 涂层通过调控电极表面电场均匀分布, 降低了锌离子成核过电位, 有效抑制了锌枝晶生长与析氢副反应, 从而显著提升了负极的循环稳定性。

分别以裸 Zn 和 Zn@LaCRF 为负组装机对称电池, 通过恒电位下的 CA 测试研究锌离子成核过程 [图 6 (A)]. 在 -200 mV 过电位条件下, 裸 Zn 电池的电流持续下降 200 s, 表明锌离子经历无序的二维 (2D) 扩散过程, 导致沉积不均匀; 而 Zn@LaCRF 负极在 25 s 的二维扩散后进入稳定的三维 (3D) 扩散阶段, 说明其通过抑制二维扩散、维持稳定电流密度, 可促进锌离子均匀成核并抑制枝晶生长^[27]。为了评估锌负极可逆性, 以 SS 为阴极组装 Zn||SS 和 Zn@LaCRF||SS 电池, 在 $-0.2 \sim 2.0 \text{ V}$ 电压窗口内以 $0.2 \text{ mV}/\text{s}$ 扫描速率进行 CV 测试 [图 6 (B)]. 鉴于可逆性可通过阴阳极峰电位差 $[\Delta E_{(c,a)}]$ 进行表征^[28,29], 测试结果显示, Zn@LaCRF 负极的 $\Delta E_{(c,a)}$ 为 0.312 V , 显著低于裸锌的 0.325 V (表 S1, 见本文支持信息), 进一步证实 Zn@LaCRF 降低成核过电位、抑制枝晶生长的作用。

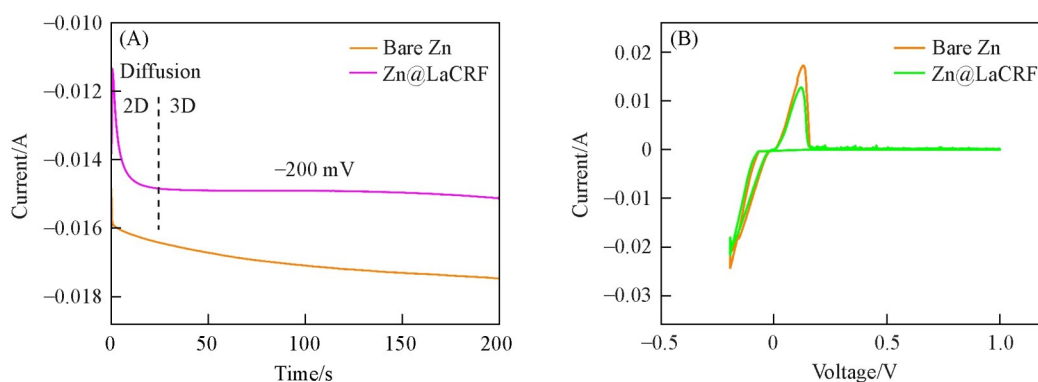


Fig. 6 CA curves(A) and CV curves(B) of bare Zn and Zn@LaCRF

针对 LaCRF 在长循环过程中对锌枝晶的抑制作用展开研究。在电流密度 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 容量 $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 条件下, 裸 Zn 负极循环 200 h [图 7 (A)] 和 400 h [图 7 (N)] 后的光学图像显示, 其表面随循环时间延长逐渐粗糙化, 并伴随大量黑色腐蚀点生成。SEM 照片进一步表明, 裸 Zn 表面出现明显腐蚀坑及不规则分布的碎屑状产物 [图 7 (B) 和 (O)], 证实其在 $2 \text{ mol}/\text{L}$ ZnSO_4 电解液中发生了腐蚀反应与 Zn^{2+} 的不均匀沉积。

EDS 分析显示, 循环 200 与 400 h 后的裸 Zn 表面均存在显著的 S 和 O 元素富集 [图 7 (C)~(F) 和 (P)~(S)], 这归因于锌枝晶生长与副反应导致的电池短路失效。相比之下, Zn@LaCRF 在相同条件下循环 200 h [图 7 (G)] 与 400 h [图 7 (T)] 后, 表面仍保持平整光滑。SEM 照片 [图 7 (H) 和 (U)] 与 EDS [图 7 (I)~(M) 和 (V)~(Z)] 结果表明, 其表面无明显副产物或枝晶沉积。值得注意的是, Zn@LaCRF 表面观察到 Zn^{2+} 在 Zn(002) 晶面的优先沉积现象 [橙色箭头所示, 图 7 (H)], 这归因于镧化合物与锌离子之间的独特相互作用, 降低了 Zn(002) 晶面的表面能, 导致 Zn(002) 面比传统 Zn(101) 面具有更低的表面能, 使得 (002) 晶面在电沉积过程中优先生长, 来促进锌的均匀沉积^[30]。

XRD 分析显示, 循环 200 h 后, Zn@LaCRF 表面几乎检测不到 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZHS) 的衍射峰, 而循环 400 h 后, Zn@LaCRF 表面有少量的 ZHS 生成, 但衍射峰强度显著弱于裸 Zn (图 S3, 见本文支持信息)。

综合以上结果表明, LaCRF 能有效改善锌负极的沉积和溶解行为, 对晶粒和晶界有保护作用, 并对 Zn 枝晶具有良好的抑制作用^[23]。

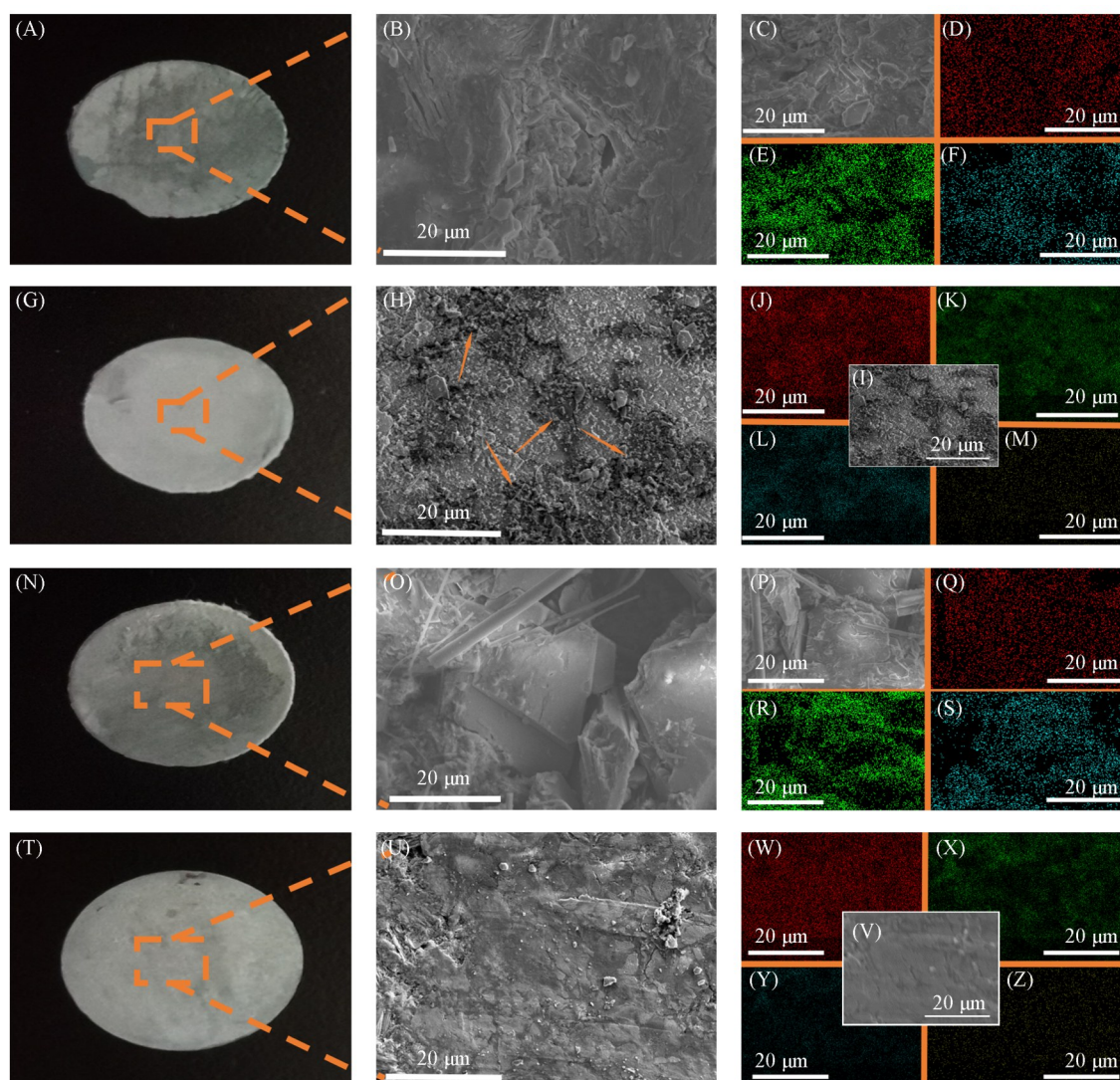


Fig. 7 Optical image(A), SEM images(B, C), EDS mappings of Zn(D), O(E) and S(F) of bare Zn anode after 200 h cycling in electrolyte, optical image(G), SEM images(H, I), EDS mappings of Zn(J), O(K), S(L) and La(M) of Zn@LaCRF anode after 200 h cycling in electrolyte, optical image(N), SEM images(O, P), EDS mappings of Zn(Q), O(R) and S(S) of bare Zn anode after cycling in electrolyte for 400 h, optical image(T), SEM images(U, V), EDS mappings of Zn(W), O(X), S(Y) and La(Z) of Zn@LaCRF anode after cycling in electrolyte for 400 h at 2 mA/cm^2 - $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$

2.4 Zn@LaCRF的电化学性能

为了评估 Zn@LaCRF 负极的电化学稳定性, 以 2 mol/L ZnSO_4 溶液为电解液, 分别以裸 Zn 和 Zn@LaCRF 为电极组装对称电池. 如图 8(A) 所示, 在电流密度为 0.5 mA/cm^2 , 面容量为 $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 条件下, Zn||Zn 对称电池循环 200 h 后出现电压波动, 250 h 时电压急剧骤升; 而 Zn@LaCRF||Zn@LaCRF 对称电池在 800 h 内保持稳定的电压平台. 图 8(B) 的放大图显示, 当电流密度提升至 2 mA/cm^2 , 面容量为 $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 时, 裸 Zn 负极在 165 h 后出现不规则电压滞后, 随后电压断崖式下降, 这归因于锌枝晶穿透玻璃纤维隔膜导致内部短路; 而 Zn@LaCRF||Zn@LaCRF 电池, 稳定循环时长超 3200 h, 充分证明 LaCRF 对锌枝晶生长的抑制作用. 将对称电池静置 10 d, 使电极充分浸润电解液后, 在电流密度为 5 mA/cm^2 , 面容量为 $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 条件下进行循环稳定性测试. 如图 8(C) 所示, 裸 Zn 负极在 150 h 时因短路失效, 而 Zn@LaCRF 负极在 500 h 循环内维持稳定, 其极化电压仅 130 mV, 显著低于裸 Zn 的 201 mV. 上述结果表明, LaCRF 通过抑制锌枝晶生长与副反应发生, 显著提升了锌负极的循环稳定性

与可靠性.

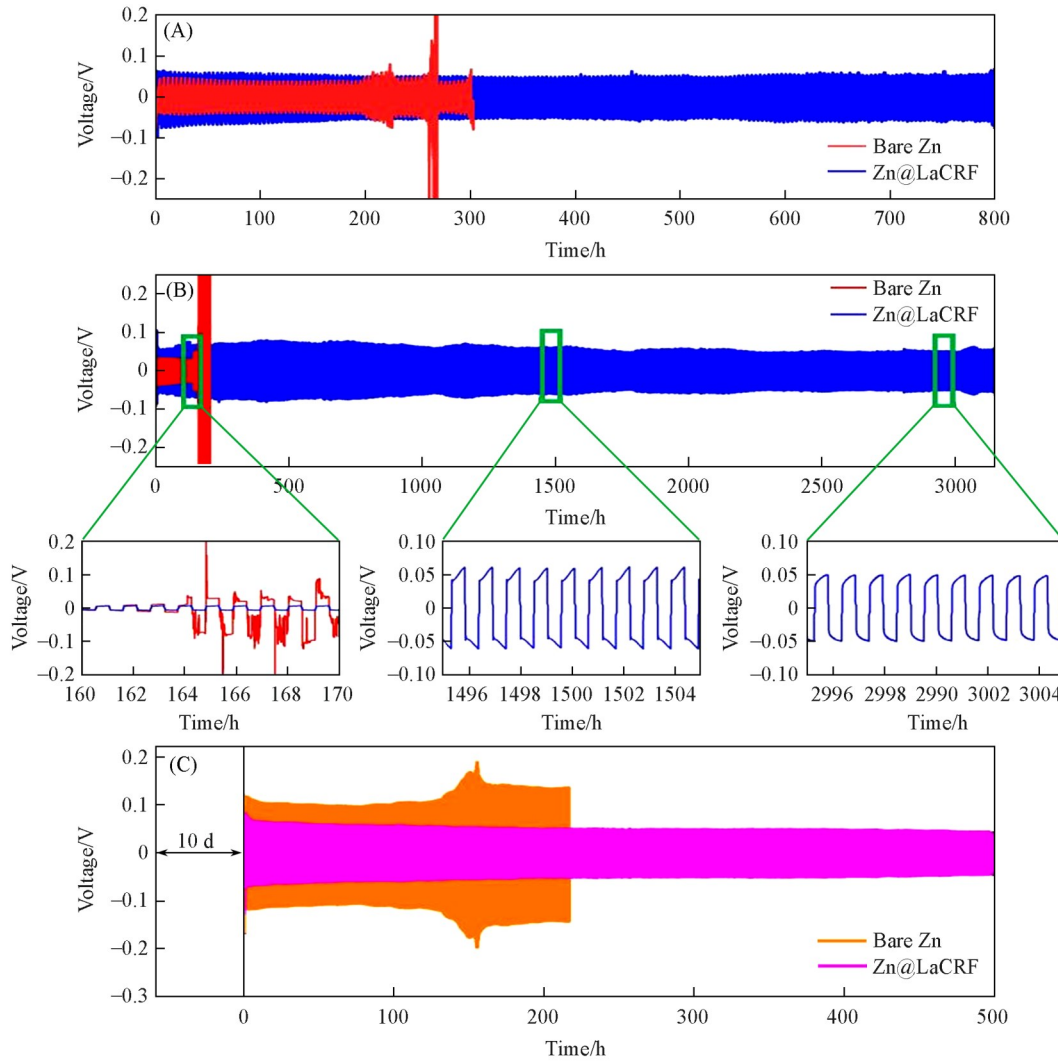


Fig. 8 Cycling performance of Zn||Zn symmetric cells at current densities of 0.5 mA/cm^2 - $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (A), 2 mA/cm^2 - $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (B) and cycling performance at 5 mA/cm^2 - $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (C)

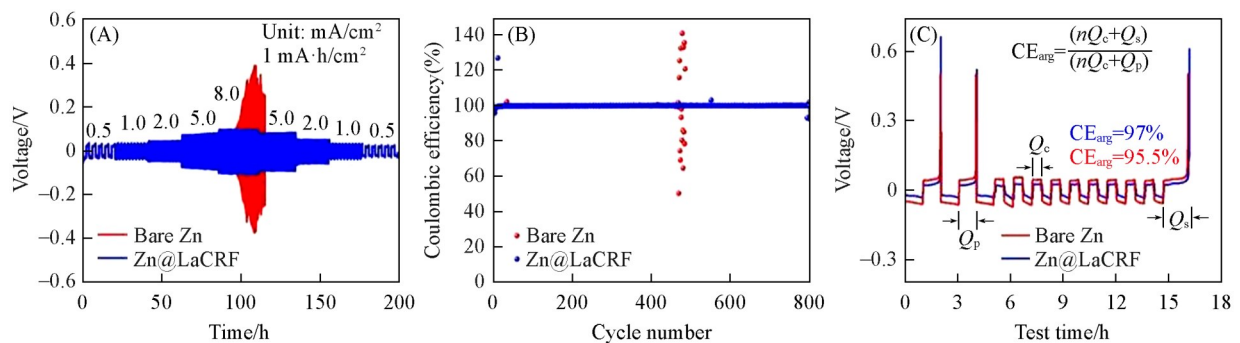


Fig. 9 Rate performance of symmetric cells at different current densities(A), Coulombic efficiencies of Zn||Cu half-cells for bare Zn and Zn@LaCRF anodes at current densities of 2.0 mA/cm^2 - $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (B), voltage distributions of Zn||Cu cells studied using the "storage half-cell" method to study the voltage distribution of Zn||Cu cells(C)

图9(A)对比了Zn||Zn和Zn@LaCRF||Zn@LaCRF对称电池在电流密度分别为0.5, 1.0, 2.0, 5.0和

8.0 mA/cm², 容量为 1 mA·h/cm² 条件下的倍率性能. 裸 Zn 组装的对称电池表现出显著的极化电压升高, 这归因于动态枝晶生长、副反应失控及阳极界面“死锌”堆积导致的离子传输阻抗增加^[31]. 与之形成鲜明对比的是, Zn@LaCRF 对称电池在全电流密度范围内均维持稳定的剥离/沉积行为, 且当电流密度从 8.0 mA/cm² 恢复至初始 0.5 mA/cm² 时仍能正常工作.

为了进一步探究锌负极的可逆性, 以裸 Zn 和 Zn@LaCRF 为负极、铜箔为正极组装半电池进行库仑效率(CE)测试. 如图 9(B) 所示, 在电流密度 2.0 mA/cm², 容量 1 mA·h/cm² 条件下, Zn||Cu 半电池在 450 次循环后 CE 值出现剧烈波动, 循环稳定性欠佳; 而 Zn@LaCRF||Cu 半电池稳定循环超过 800 次, 平均 CE 高达 99.8%, 展现出 LaCRF 优异的电化学可逆性. 电压分布分析结果表明, Zn@LaCRF||Cu 半电池的极化电压为 74.3 mV, 较裸 Zn 负极的 95.3 mV 显著降低(图 S4, 见本文支持信息).

根据文献[32]报道, Zn²⁺ 镀锌/剥离的电化学可逆性可通过“储层半电池”方案量化: 将 Zn||Cu 半电池先在电流密度为 1.0 mA/cm², 容量为 1 mA·h/cm² 条件下循环 2 次, 随后在铜基板上进行容量为 1 mA·h/cm² 的锌电镀(QP)形成储锌层, 再以 1 mA·h/cm² 固定容量循环(QC). 循环 10 次后, 将电池充电至 0.5 V 以剥离所有可溶锌(QS), 结果显示, Zn@LaCRF 负极的平均 CE 为 97%, 显著高于裸 Zn 负极的 95.5% [图 9(C)]. 该结果表明, LaCRF 有效降低了 Zn²⁺ 镀锌/剥离过程的极化电压, 提升了电化学反应动力学速率^[33].

为了验证 Zn@LaCRF 负极在全电池中的实际应用价值, 采用 MnO₂ 纳米线作为正极(合成方法见本文支持信息), 以 2 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄ 为电解液, 分别组装 Zn||MnO₂ 和 Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池. 如图 10(A) 所示, 在 0.2 mV/s 扫描速率下, 两个体系的 CV 曲线氧化还原峰位置基本一致: 1.1~1.4 V 区间存在两个还原峰, 1.6~1.7 V 区间对应两个氧化峰, 这归因于充放电过程中 H⁺/Zn²⁺ 在 MnO₂ 阴极的嵌入/脱出行为^[34]. 值得注意的是, Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池的极化电压显著小于 Zn||MnO₂ 体系, 表明 LaCRF 有效提升了 Zn²⁺ 的反应动力学速率^[35].

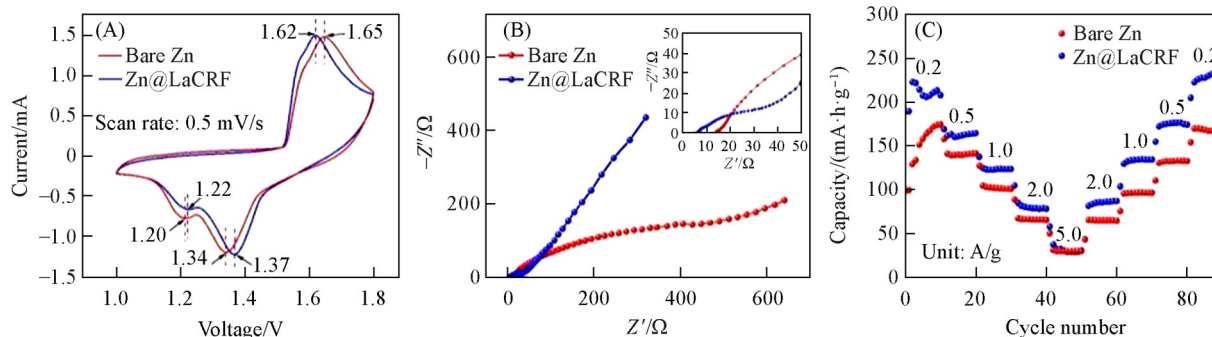


Fig. 10 CV curves of bare Zn and Zn@LaCRF full cells(A), Nyquist plots of full cells(B), effect of multiplicative performance of bare Zn and Zn@LaCRF full cells at different current densities(C)

Nyquist 阻抗谱[图 10(B)]显示, Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池在高频区的半圆弧直径明显小于 Zn||MnO₂ 体系, 证实其电荷转移电阻更低, 电荷迁移速率更快, 进而促进 Zn²⁺ 的嵌入/脱出过程^[36-38]. 倍率性能测试结果表明, 在 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 和 5.0 A/g 电流密度下, Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池的放电比容量分别为 223.3, 161.8, 124.7, 85.1 和 37.5 mA·h/g [图 10(C)], 均高于 Zn||MnO₂ 全电池. 当电流密度从 5.0 A/g 恢复至 0.2 A/g 时, Zn@LaCRF 体系的比容量可恢复至 232.3 mA·h/g, 展现出优异的倍率性能与可逆性, 这一结论在恒流充放电曲线(图 S5, 见本文支持信息)中得到进一步验证.

图 11(A) 展示了 Zn@LaCRF 全电池的长循环性能. 在 0.5 A/g 电流密度下, Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池循环 400 次后容量仍达 173.1 mA·h/g, 无明显衰减, CE 接近 100%; 而 Zn||MnO₂ 全电池在 150 次循环后开始容量衰减, 400 次循环后容量仅为 55 mA·h/g. 进一步对 0.3 A/g 循环后的 Zn@LaCRF 负极进行 EDS 分析(图 S6, 见本文支持信息), 发现 La 元素均匀分布, 结合 XPS 光谱(图 S7, 见本文支持信息)间接证明 LaCRF 在循环中的结构稳定.

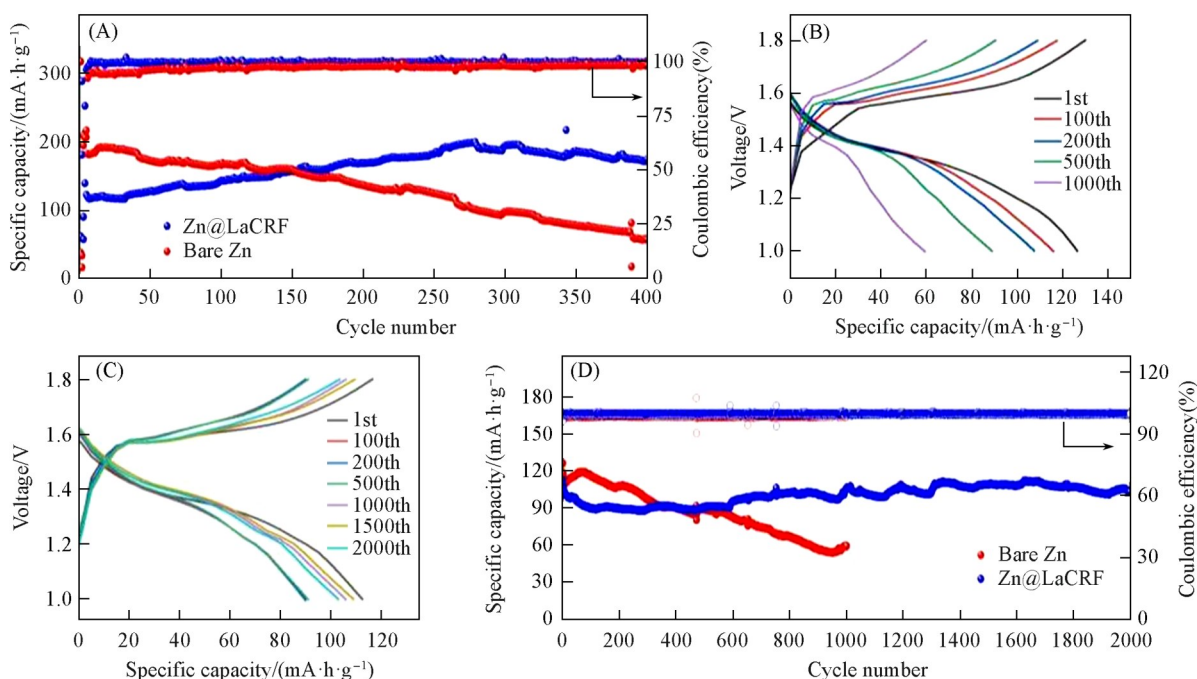


Fig. 11 Cycling performance of bare Zn||MnO₂ and Zn@LaCRF||MnO₂ full cell at a current density of 0.5 A/g(A), charge-discharge curves of bare Zn||MnO₂(B) and Zn@LaCRF||MnO₂(C) full cell at 1.8 A/g, long cycle performance of bare Zn||MnO₂ and Zn@LaCRF||MnO₂ full cell at a current density of 1.8 A/g(D)

在 1.8 A/g 电流密度下, Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池循环 2000 次后容量保持率达 91.9% [图 11(B) 和 (C)], 显著高于 Zn||MnO₂ 全电池 1000 次循环后的 47%, 体现出 LaCRF 对锌利用率提升作用。图 11(D) 显示, Zn||MnO₂ 全电池在 1000 次循环后, 因裸 Zn 负极表面 ZHS 副产物与枝晶生长导致容量急剧衰减, 而 Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池在 2000 次循环后仍保持 106 mA·h/g 的容量, 进一步验证了其长期循环稳定性。

3 结 论

在锌负极表面构建的镧系耐蚀膜(LaCRF)具备优异的抗腐蚀性能, 不仅能有效阻隔锌与水的直接接触, 抑制副产物的生成与析氢反应, 还可均匀电极表面电场分布, 优化 Zn²⁺ 的沉积/溶解动力学, 显著抑制锌枝晶的生长。研究表明, 在 2 mA/cm²-1 mA·h/cm² 条件下, Zn@LaCRF||Zn@LaCRF 对称电池实现超 3000 h 的稳定循环, 极化电压显著降低; Zn@LaCRF||Cu 半电池循环次数超过 800 次, 平均库仑效率达 99.8%; Zn@LaCRF||MnO₂ 全电池在 1.8 A/g 电流密度下循环 2000 次后, 容量保持率高达 91.9%。研究提出的镧系元素重构锌表面策略, 为解决锌负极腐蚀与枝晶生长等问题提供了新途径。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250105>。

参 考 文 献

- [1] Pu Y. J., Zhang Y. K., Zhan K. Y., Zeng X. G., Yang X. J., Zhang Y. H., Li X. M., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *494*, 153002
- [2] Li P. W., Luo S. H., Zhang L., Liu Q. Y., Wang Y. K., Lin Y. C., Xu C., Guo J., Cheali P., Xia X. N., *J. Energy Chem.*, **2024**, *89*, 144—171
- [3] Guo K., Li Y., Luo D., Guo Y. S., Pan S. Q., Lin S. Y., Yu N., *J. Alloy Compd.*, **2024**, *1004*, 175772
- [4] Yang J. J., Gu X. X., Xu C. X., Li J., Wen B. B., Si L. J., Shen W. F., Chen K., Zhang X. K., Liu Y. Q., Lin X. M., Wu Y. B., Yang H. C., *CrystEngComm*, **2024**, *26*(38), 5314—5323
- [5] Zhang H. Y., Ning F. H., Guo Y. M., Subhan S., Liu X. Y., Shi S. Q., Lu S. G., Xia Y. Y., Yi J., *ACS Energy Lett.*, **2024**, *9*(10), 4761—4784

- [6] Wang C. H., Zhang D., Yue S., Jia S. F., Li H., Liu W. X., Li L., *Chem. Rec.*, **2024**, 24(12), e202400142
- [7] Ge X. M., Peng Z., Zhang Q. Q., Zhu J., Zhao N. N., Zhang Z. K., Meng W., Li B., Wang L., Tian H. J., Dai L., He Z. X., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2025**, 219, 10—18
- [8] Hu X. M., He Z. Q., Zhao Q. W., Zhou J., Wang C. D., Huang S. Z., Zhou G., Xu B. G., Wang B., Chen L. B., Chen Y. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(49), 2409247
- [9] Zhu X. Y., Pan L., Peng Z. Y., Li B., Zhang Z. K., Zhao N. N., Meng W., Dai L., Wang L., Zhu J., He Z. X., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 677(Pt A), 1029—1036
- [10] Deng L. F., Xie X. F., Song W. W., Pan A. Q., Cao G. Z., Liang S. Q., Fang G. Z., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 488, 151104
- [11] Peng Z., Yan H., Zhang Q. Q., Liu S. D., Jun S. C., Poznyak S., Guo N., Li Y. H., Tian H. J., Dai L., Wang L., He Z. X., *Nano Lett.*, **2024**, 24(30), 9137—9146
- [12] Zhou X. Y., Ruan T. T., Xu J., Li C. H., Huang S. X., Zhou J. P., Lu S. L., Song R. S., Li R. H., *RSC Adv.*, **2024**, 14(32), 23023—23036
- [13] Zhao K., Zhao J. N., Yu M., Liu F. M., Dong Y., Wang S. W., Cheng F. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 722—729
- [14] Zhang W. G., Zhang C., Wang H. Z., Wang H. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(6), 1037—1043
- [15] Jiao Q. Y., Zhou T. P., Zhang N., Liu S. H., Huang Q. Y., Bi W. T., Chu W. S., Wu X. J., Zhu Y. C., Feng Y., Wu C. Z., *Sci. China Mater.*, **2022**, 65(7), 1771—1778
- [16] Chen M. J., Cui Y. M., Liu W. F., Shi Z. P., Dong H. Y., Yue H. Y., Cao Z. X., Lu Z. S., Yang S. T., Yin Y. H., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11(15), 4748—4756
- [17] Du Y. X., Li R. T., Wang T. T., Feng Z. Y., Dong H., Fan F. F., Deng D. Z., Zhu J., Liu Y. G., Dai L., Wang L., He Z. X., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 486, 150139
- [18] Wang H., Zhao Q., Wang Y., Lin J. L., Li W. M., Watanabe S., Wang X. B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26(35), 23411—23418
- [19] Zhang S. H., Yang B., Kong G., Lu J. T., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, 13(11), 10247—10258
- [20] Chen L., Chen C. G., Wang N. N., Wang J. M., Deng L., *Rare Metal Mat. Eng.*, **2015**, 44(2), 333—338
- [21] Kang J. G., Kim Y. I., Cho D. W., Sohn Y. K., *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**, 40, 737—743
- [22] Liu Y. F., Zhang X. T., Shaaban S. M., Li Z. C., Alshammari D. A., Xu X. Y., Tang Y., El-Bahy Z. M., Lu B. G., Liu Y. Y., Zhou J., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, doi:10.1002/aenm.202500962
- [23] Deng C. B., Xie X. S., Han J. W., Lu B. G., Liang S. Q., Zhou J., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(51), 2103227
- [24] Kong G., Liu L. Y., Lu J. T., Che C. S., Zhong Z., *J. Rare Earths.*, **2010**, 28(3), 461—465
- [25] Montemor M. F., Simões A. M., Ferreira M. G. S., *Prog. Org. Coat.*, **2002**, 44(2), 111—120
- [26] Zhang S. H., Kong G., Lu J. T., Che C. S., Liu L. Y., *Surf. Coat. Tech.*, **2014**, 259, 654—659
- [27] Wu J. C., Shen X. C., Zhou H. T., Li X. W., Gao H. Q., Ge J. Y., Xu T., Zhou H. Y., *Small*, **2023**, 20(17), 2308541
- [28] Li J., Zhao T. H., Shangguan E. B., Li Y., Li L. Q., Wang D., Wang M. Y., Chang Z. R., Li Q. M., *Electrochim. Acta*, **2017**, 236, 180—189
- [29] Li P. X., Ren J. F., Li C. X., Li J. X., Zhang K., Wu T. T., Li B., Wang L., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138769
- [30] Li Y. H., Wu P. F., Zhong W., Xie C. L., Xie Y. L., Zhang Q., Sun D., Tang Y. G., Wang H. Y., *Energ. Environ. Sci.*, **2021**, 14(10), 5563—5571
- [31] Zeng Y. X., Pei Z. H., Luan D. Y., Luo X. W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(22), 12333—12341
- [32] Ma L., Schroeder M. A., Borodin O., Pollard T. P., Ding M. S., Wang C. S., Xu K., *Nat. Energy*, **2020**, 5(10), 743—749
- [33] Ma G. Q., Di S. L., Wang Y. Y., Yuan W. T., Ji X. W., Qiu K. Y., Liu M. Y., Nie X. Y., Zhang N., *Energy Storage Mater.*, **2023**, 54, 276—283
- [34] Gan X. R., Tang J., Wang X. Y., Gong L., Zhitomirsky I., Qie L., Shi K. Y., *Energy Storage Mater.*, **2023**, 59, 102769
- [35] Yu H. M., Chen D. P., Ni X. Y., Qing P., Yan C. S., Wei W. F., Ma J. M., Ji X. B., Chen Y. J., Chen L. B., *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(6), 2684—2695
- [36] Zhang W. S., Zhu X. Y., Kang L., Peng Z. Y., Zhu J., Pan L., Dai L., Liu S. D., Wang L., Liu Y. G., He Z. X., *J. Energy Chem.*, **2024**, 90, 23—31
- [37] Chen J. J., Xiong J. M., Ye M. H., Wen Z. P., Zhang Y. F., Tang Y. C., Liu X. Q., Li C. C., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(16), 2312564
- [38] Hu L. F., Han Y. Y., Yan L. J., Zhu C., Xu Z. X., Zou X. F., Zhou Y., Xiang B., *Energy Storage Mater.*, **2024**, 65, 103114

(Ed.: Y, K, S)