大 学 化 学
Univ. Chem. **2024,** *39* (4), 192

•专题• doi: 10.3866/PKU.DXHX202309050 www.dxhx.pku.edu.cn

热处理实现锌金属晶面择优取向提升电化学性能的综合实验设计

徐坤，宋鑫鑫，印志磊*，杨剑*，宋其圣
山东大学化学化工学院，胶体与界面化学教育部重点实验室，济南 250100

摘要：水系锌金属电池由于其安全性高、低成本等优点，在电化学储能领域内具有广阔的前景。然而，锌负极在沉积/剥离过程中的副反应阻碍了实际应用。本实验通过简单的热处理调控锌金属的结晶学取向，探究了晶面取向对于电化学性质的影响。本实验将晶体化学与电化学相结合，从前沿研究出发设计综合实验，激发学生对科研的兴趣。

关键词：水系电池；锌金属；晶体织构；电化学性能；综合实验
中图分类号：G64；O6

Comprehensive Experimental Design of Preferential Orientation of Zinc Metal by Heat Treatment for Enhanced Electrochemical Performance

Kun Xu, Xinxin Song, Zhilei Yin *, Jian Yang *, Qisheng Song
Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Aqueous zinc metal batteries have promising potentials in electrochemical energy storage due to their inherent safety and low cost. However, their practical application is hindered by side reactions during Zn deposition/stripping. In this experiment, we report a simple heat treatment to achieve preferred orientation of the Zn(002) plane in Zn foils. Then, the effect of this change on electrochemical properties is evaluated. This experiment is closely related to the cutting-edge research topics based on crystal chemistry and electrochemistry, which would greatly inspire students' interest in scientific research.

Key Words: Aqueous batteries; Zn metal; Crystal texture; Electrochemical performance; Comprehensive experiment

教育部在《化学类专业教学质量国家标准》中明确指出，要提高综合实验在化学学科教学中所占比例，强化学生实验操作和创新能力的训练，激发其对于科学研究的热忱和兴趣。在当前国家“双碳”目标的背景下，化学是实现循环经济和可持续发展的重要基础学科。以新能源替代传统化石能源的低碳转型过程中迫切需要安全、可靠、经济的电化学储能。其中，水系锌金属电池因其安全性高、环境友好、成本低等优势[1–3]，被认为是最有前景的储能技术之一。其中锌金属作为电池的负极材料具有理论容量高(820 mAh·g^{-1}或5855 mAh·cm^{-3})以及氧化还原电位低(−0.762 V *vs*. SHE)等优势。但是，它在电池充放电过程中存在严重的锌枝晶生长、析氢和腐蚀等副反应[4]，显著降低锌沉积/剥离的可逆性，极大地缩短了电池的工作寿命。因此，探索简单有效的方法来实现锌负极高度可逆的

收稿：2023-09-14；录用：2023-11-14；网络发表：2023-12-01
*通讯作者，Emails: cherryyin@sdu.edu.cn (印志磊); yangjian@sdu.edu.cn (杨剑)
基金资助：国家自然科学基金(21971146)；山东省教改重点项目(Z2021136)

沉积/剥离，对于水系锌金属电池至关重要。研究表明[5,6]，Zn(002)晶面具有最低的表面能和最高的析氢能垒，能够有效抑制电极界面副反应。同时，它也有利于沉积锌的水平生长，减少枝晶。因此，具有高度(002)晶面取向的金属锌负极有望提升其电化学可逆性，延长使用寿命。在化学专业的综合实验案例中，关于调控晶体结构择优取向的教学内容鲜见报道。

将科研成果中可操作性强的研究内容设计为综合实验课题，是实现科研反哺教学提升学生实践能力的重要途径。通过本实验案例，使得学生掌握管式炉的使用方法，综合运用粉末X射线衍射表征材料的晶体结构和择优取向，以及表征电化学性能的多种电化学测试方法。本实验具有很强的综合性和实用性，有利于学生的综合实验能力和专业创新能力的训练，增强对于化学专业的认同感。本实验制作的CR2025型扣式电池在日常生活中也经常使用，有利于在学生中加强化学改变生活的认识。最后，本实验的安全性较好，有利于在大学实验阶段开展。

1 实验设计

1.1 实验目的

(1) 了解充电电池的基本工作原理。

(2) 掌握利用管式炉进行热处理的操作，熟悉温度和时间等参数的程序设计。

(3) 了解X射线粉末衍射仪(XRD)的工作原理；掌握专业软件的数据处理和分析方法。

(4) 掌握电池的组装方法，熟悉线性极化曲线(LP)和线性扫描伏安曲线(LSV)的测量方法和数据分析。

(5) 认识到化学在实现循环经济和可持续发展中的重要作用。

1.2 实验原理

1.2.1 锌金属(002)晶面的电化学特性

锌枝晶(图1)的形成主要源于重复电镀/剥离过程中电极附近电化学反应所造成的不均匀成核和生长。原始锌箔的表面并非原子级光滑，所以在表面突起的周围，局部电场显著增强，进而诱导Zn^{2+}聚集，促进沉积和生长，即所谓的“尖端效应”[7,8]。由于锌枝晶具有较大的杨氏模量($E_{Zn} \approx 108$ GPa)，所以它的不可控生长可能刺穿隔膜，最终导致电池短路。另外，枝晶也可能在剥离过程中发生脱落，产生“死锌”，导致库伦效率下降[9]。最近研究表明[9–12]，相对于Zn(100)、Zn(110)等晶面，Zn(002)晶面的电子等势面更平滑，表面电场分布更均匀，而且Zn(002)晶面对锌离子的吸附能更强。因此，有利于诱导锌离子的均匀沉积，不易形成枝晶。此外，Zn(002)晶面具有较高的析氢能垒，可以有效抑制析氢和腐蚀反应。因此，暴露Zn(002)晶面有望提升水系锌金属电池的可逆性和循环寿命。

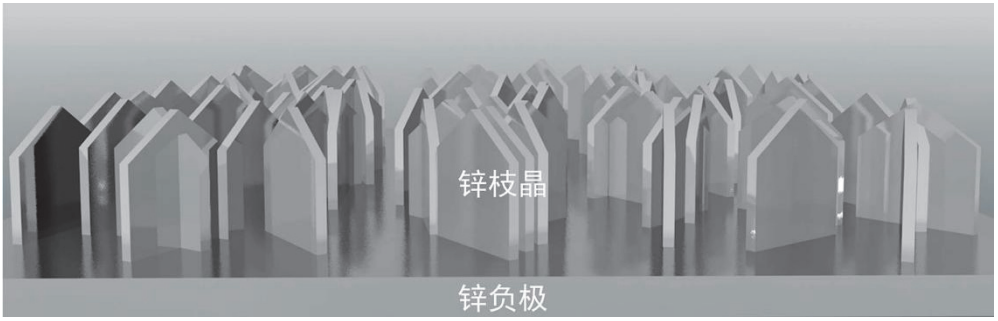

图1 锌枝晶示意图

1.2.2 加热调控Zn(002)织构的机理

在金属锌的六方密堆晶体结构中，Zn(002)晶面由于其紧密排列的晶面结构，所以其表面能在所有晶面中最低。经典的金属退火理论表明高温退火将有助于金属暴露表面能最小的晶面[13]。因此，将金属锌置于接近其熔点(419.5 °C)的高温环境中，有助于实现具有择优取向的Zn(002)晶面。

1.3 实验内容设计

该综合性实验主要分为五个部分：(1) 将锌片放入管式炉进行加热，控制加热温度和加热时间来制备一系列的锌金属电极；(2) 通过XRD对所制备的锌金属电极进行晶体结构表征；(3) 对锌金属电极进行电化学测试；(4) 组装CR2025型扣式电池；(5) 对实验结果进行分析和讨论。

1.4 实验要求

(1) 在实验时学生需要佩戴口罩，戴好手套，穿好实验服，遵守实验室规则。

(2) 在加热处理锌金属电极时需要用到管式炉，因此在实验开始前要特别强调实验的安全性，同时在实验开始之前要演示真空泵和氩气钢瓶的使用注意事项。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

实验试剂：锌箔(厚度30 μm)、$ZnSO_4$ (99%，国药)、Na_2SO_4 (99%，国药)和无水乙醇(99.7%，国药)。

主要仪器：管式炉(G8L-1500X，合肥科晶材料技术公司)、XRD (Bruker D8 Advanced，德国)、扣式电池切片机(深圳科晶MSK-T10)、扣式电池封口机(深圳科晶MSK-110)、CR2025型硬币电池壳、玻璃纤维膜(英国Whatman GF/F)、电化学工作站(CHI760，上海辰华仪器有限公司)。

2.2 实验步骤

2.2.1 (002)晶面择优取向锌片的制备

裁取5 cm × 10 cm的锌箔，用去离子水和无水乙醇清洗，洗去水溶性和有机物杂质，并用吹风机进行干燥处理。随后用扣式电池切片机切出直径为12 mm的圆片。

(1) 将锌片放入瓷舟内，置于管式炉中。在氩气气氛下加热，升温速率为3 °C·min^{-1}，到达400、405、410、415或420 °C以后恒温4 h，最后逐步降到室温。

(2) 将锌片放入瓷舟内，置于管式炉中，在氩气气氛下加热，升温速率为3 °C·min^{-1}，在415 °C分别恒温0、2或4 h，最后逐步降到室温。

2.2.2 XRD结构表征

XRD衍射花样是在X射线衍射粉末仪上测试得到的，以Cu K_α靶为X射线发射源，波长λ为0.15418 nm，数据扫描范围为10°–75°，扫描速率20 (°)·min^{-1}。

2.2.3 LP以及LSV曲线测试

(1) LP曲线测试：室温下，在三电极装置内加入30 mL 2 mol·L^{-1} $ZnSO_4$溶液，工作电极为未经高温处理的锌片或经过高温处理的锌片，参比电极为饱和甘汞电极(Hg/Hg_2Cl_2)，对电极为铂网，采用电化学工作站进行测试。

(2) LSV曲线测试：室温下，在三电极装置内加入30 mL 1 mol·L^{-1} Na_2SO_4溶液，工作电极为未经高温处理的锌片或经过高温处理的锌片，参比电极为饱和甘汞电极(Hg/Hg_2Cl_2)，对电极为铂网，采用电化学工作站进行测试。

2.2.4 对称电池的组装

对称电池(图2)使用CR2025型电池壳(CR代表电池形状为圆柱型，20代表电池壳直径为20 mm，25代表电池厚度为2.5 mm)，正负极均为未经高温处理的锌片或经过高温处理的锌片，采用玻璃纤维膜(英国Whatman GF/F)作为隔膜，2 mol·L^{-1} $ZnSO_4$作为电解液，组装成CR2025型扣式电池，使用扣式电池封口机将其封装。

3 实验结果和讨论

3.1 结构表征

图3(a)为在不同温度下加热处理的锌片以及未加热锌片的XRD衍射花样。从图中可以看出，相

比于未处理的锌片，经过400 °C加热处理后的锌箔各个晶面的衍射强度并没有发生太大变化。但是，经过405 °C以及410 °C加热处理后，Zn(002)/Zn(100)和Zn(002)/Zn(101)衍射峰强度比值逐步增加，说明锌箔当中Zn(002)的择优取向日益明显。随着加热温度进一步提高至415 °C，Zn(100)和Zn(101)衍射峰基本消失，仅剩Zn(002)衍射峰。这也证实了将金属锌在接近其熔点(419.5 °C)的加热温度中，会发生结构重排，形成Zn(002)晶面的择优取向。当温度进一步升高到420 °C时，虽然XRD衍射花样的结果类似，然而温度过高会导致Zn的不断蒸发，导致锌箔明显变薄，而且表面出现大量褶皱。因此，金属锌加热的最佳温度确定为415 °C。此外，我们进一步研究了恒温时间对上述过程的影响。图3(b)为锌片在415 °C下不同恒温时间以后的XRD衍射花样。从图中可以看出，加热时间为0 h，即加热至415 °C然后立即开始自然降温的锌片，其(002)晶面的衍射峰强度与未加热锌片相比明显提高。随着加热时间的进一步增加，Zn(002)晶面的衍射峰强度显著提升。这些结果说明恒温时间的延长有利于晶体结构的重构，实现Zn(002)晶面的择优取向。

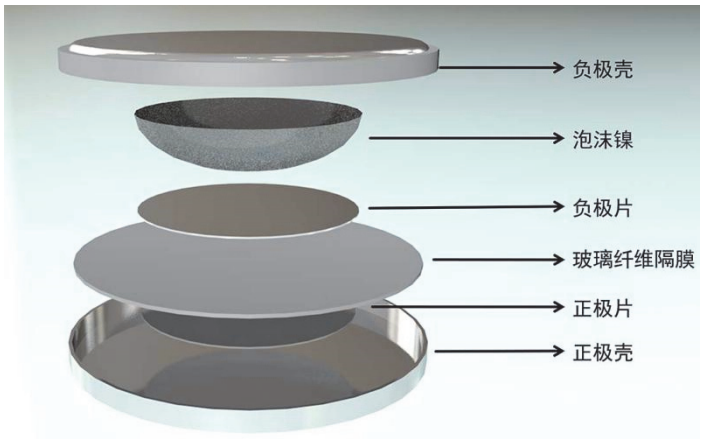

图2　电池结构示意图

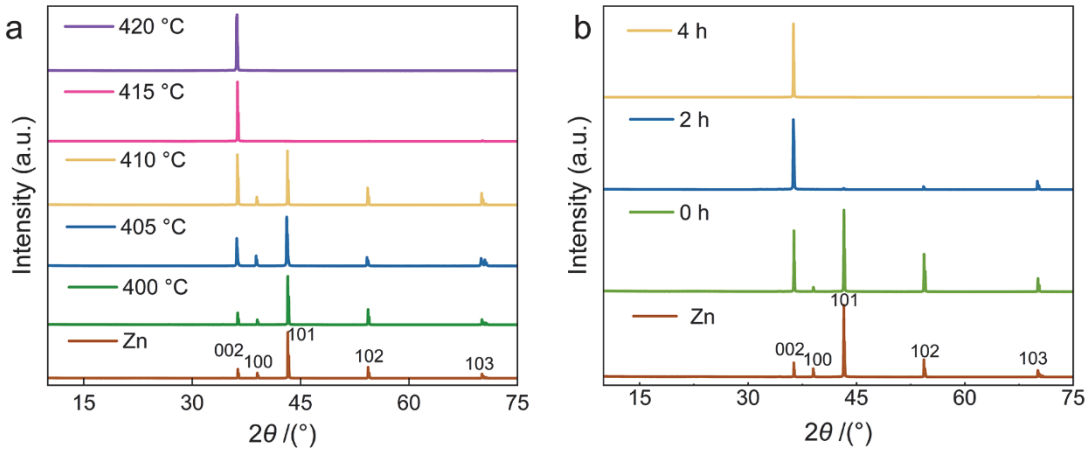

图3　(a) 锌片在不同温度下加热处理4 h以后的XRD图谱；(b) 锌片在415 °C下处理不同时间以后的XRD图谱

综上所述，通过改变加热的时间和温度有效地调控了锌金属中Zn(002)的衍射强度。为获得具有高度Zn(002)取向的锌金属提供了扎实的基础。结果表明，加热温度过低和加热时间较短时，Zn(002)的择优取向提高有限；加热温度过高或者加热时间过长，则会促进锌金属的蒸发，增加锌的损耗。因此，获取高度Zn(002)取向的最佳加热温度为415 °C，最佳加热时间为4 h。

3.2 电化学性质测试

为了了解Zn(002)对于电化学性能的影响，我们将其组装为对称电池测试电化学性能。线性极化测试(LP)表明Zn(002)与Zn相比具有更低的腐蚀电流密度(1.360 mA·cm^{-2} *vs.* 1.697 mA·cm^{-2})和更高的腐蚀电位(−0.972 V *vs.* −1.021 V) (图4(a))，说明Zn(002)可以有效地抑制金属锌上的腐蚀[14]。线性扫描伏安测试(LSV)表明Zn(002)与Zn电极相比具有更低的析氢起始电位(−1.67 V *vs.* −1.50 V) (图4(b))，表明Zn(002)可以有效地抑制析氢副反应[15]。这些性质都说明Zn(002)具有比传统锌箔更加优异的电化学稳定性，有望提升锌负极的电化学性能。

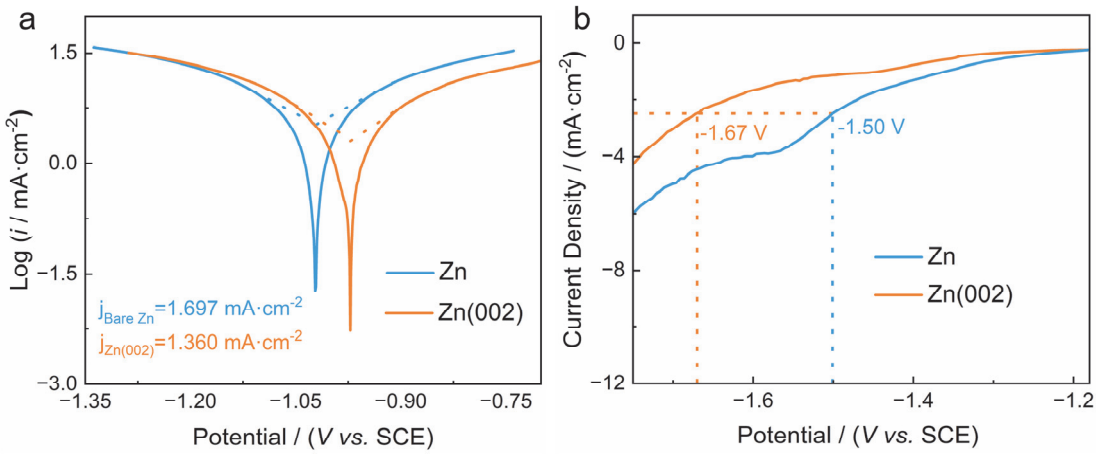

图4 (a) Zn和Zn(002)的线性极化曲线；(b) Zn和Zn(002)的线性扫描伏安曲线

4 实验安排

该综合实验面向应用化学专业大三年级开设，6学时，3–4人一小组。每组学生合作逐步进行晶面择优取向锌片制备、CR2025扣式电池的组装和电化学性质测量。实验负责教师提前一周布置实验任务，让学生通过文献查阅、小组讨论并与教师进行沟通确定最终的实验方案，培养学生查阅文献和团结合作的意识。在实验教师的指导下进行锌片的热处理、XRD的衍射花样分析、CR2025扣式电池的组装和电化学性质的测量，锻炼学生善于动手和勤于思考的能力。最后各小组整理实验数据，撰写实验报告并制备投影片进行总结汇报，培养学生的创新思维和学术交流能力，有效提升教学质量。

5 结语

本实验通过加热实现金属锌(002)晶面的择优调控，采用粉末X射线衍射表征了不同加热温度和时间所制备锌金属的择优取向，并将所获得具有高度Zn(002)取向的锌片组装对称电池，证实了电化学性能有显著的改善。学生亲自动手实验，掌握管式炉加热的操作、XRD衍射花样的分析以及电池的电化学性能测量。让学生不仅能够熟悉相关实验仪器的使用，还可以培养学生利用物理化学、无机化学、仪器分析等学科知识来分析问题和解决问题的能力，实现了学生的综合实践和创新能力的提升。

参 考 文 献

[1] Cao, L. S.; Li, D.; Zhang, B.; Ma, L.; Deng, T.; Hu, E. Y.; Yang, X. Q.; Wang, C. S.; Fernando, A. S.; Ponce, V.; *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021,** *60* (34), 18845.

[2] Wang, M. M.; Wang, W. P.; Meng, Y. H.; Xu, Y.; Sun, J. F.; Yuan, Y.; Chuai, M. Y.; Chen, N.; Zheng, X. H.; Luo, R. H.; *et al*. *Energy Storage Mater*. **2023,** *56*, 424.

[3] Qiu, B.; Liang, K. Y.; Huang, W.; Zhang, G. Q.; He, C. X.; Zhang, P. X.; Mi, H. W. *Adv. Energy Mater*. **2023,** *13* (32), 2301193.

[4] Tian, H.; Feng, G.; Wang, Q.; Li, Z.; Zhang, W.; Lucero, M.; Yang, Y.; Shan, X. N.; Gu, M.; Zhen, C.; *et al*. *Nat. Commun*. **2022,** *13*, 7922.

[5] Yuan, D.; Zhao, J.; Ren, H.; Chen, Y.; Chua, R.; Cai, Y.; Edison, E.; Srinivasan, M.; Ming, W. W.; Manalastas, W.; *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021,** *60* (13), 7213.

[6] Wang, J. D.; Zhang, B.; Cai, Z.; Zhan, R. M.; Wang, W. Y.; Fu, L.; Wan, M. T.; Xiao, R.; Ou, Y. T.; Wang, L.; *et al*. *Sci. Bull*. **2022,** *67* (7), 716.

[7] Wang, D.; Lv, D.; Peng, H.; Wang, C.; Liu, H.; Yang, J.; Qian, Y. *Angew Chem. Int. Ed.* **2023,** *62* (38), e202310290.

[8] Peng, H.; Wang, C.; Wang, D.; Song, X.; Zhang, C.; Yang, J. *Angew Chem. Int. Ed.* **2023,** *62* (34), e202308068.

[9] Zhou, M.; Guo, S.; Li, J. L.; Luo, X. B.; Liu, Z. X.; Zhang, T. S.; Cao, X. X.; Long, M. Q.; Lu. B.; Pan, A.; *et al*. *Adv. Mater*. **2021,** *33* (21), 2100187.

[10] Wang, X.; Meng, J. P.; Lin, X. G.; Yang, Y. D.; Zhou, S.; Wang, Y.; Pan, A. *Adv. Funct. Mater*. **2021,** *31* (48), 2106114.

[11] Zheng, J. X.; Zhao, Q.; Tang, T.; Yin, J. F.; Deng, Y.; Calvin, D.; Genesis, D.; Liu, X. T.; Wang, L.; Zhang, D.; *et al*. *Science* **2019,** *366* (6465), 645.

[12] Liang, Y.; Dong, H.; Yao, Y.; Aurbach, D. *Nat. Energy*. **2020,** *5*, 646.

[13] Jin, S.; Huang, M.; Kwon, Y.; Zhang, L.; Li, B. W.; Oh, S.; Dong, J.; Luo, D.; Biswal, M.; Cunning, B.; *et al*. *Science* **2018,** *362* (6418), 1021.

[14] Kim, Y. J.; Kwon, S. H.; Noh, H.; Zhang, J. G.; Yuk, S.; Lee, H.; Jin, H.; Lee, J.; Lee, S. G.; Guim, H.; *et al*. *Energy Storage Mater*. **2019,** *19*, 154.

[15] Huang, C.; Zhao, X.; Liu, S.; Hao, Y.; Tang, Q.; Hu, A.; Liu, Z.; Chen, X. *Adv. Mater*. **2021,** *33* (38), 2100445.