

# Preparation and Electrochemical Performance of Water-Based Solid-State Zinc Ion Batteries

Yi Yuan, Yongheng Zhou, Zhiyuan Xu, Xiong Zhang\*, Chuankun Zhang, Yanan Ma, Minglei Cao

School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei  
Email: \*zhangx\_huat@163.com

Received: Jul. 16<sup>th</sup>, 2019; accepted: Jul. 30<sup>th</sup>, 2019; published: Aug. 6<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The water-based solid state zinc ion battery (ZIB) has attracted much attention in the energy field of wearable electronic devices because of its safety, flexibility and low cost. The development of solid electrolytes with high zinc ion mobility is one of the hotspots for water-based solid state zinc ion batteries. In this paper, gelatin, potassium persulfate, acrylamide and N,N'-methylenebisacrylamide were used as raw materials, and the solid hydrogel electrolyte was prepared through grafting polyacrylamide onto gelatin via free radical polymerization method. The  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> fabricated by hydrothermal method was used as the positive electrode material, and the zinc synthesized by electrodeposition method was used as negative electrode material. As a result, a water-based solid zinc ion battery with a sandwich configuration was assembled. High ionic mobility of 0.37 mS·cm<sup>-1</sup> was computed out from the electrochemical impedance spectroscopy. And at the current density of 3333 mA/g, the first specific discharge capacity reached 231.5 mAh/g, and the highest specific capacity at 307 mA/g current density reached 314 mAh/g.

## Keywords

Nano  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, Zinc Ion Battery, Solid Electrolyte

# 水系固态锌离子电池的制备与电化学性能研究

袁 怡, 周永恒, 徐智渊, 张 雄\*, 张传坤, 马亚楠, 曹明磊

湖北汽车工业学院理学院, 湖北 十堰  
Email: \*zhangx\_huat@163.com

收稿日期: 2019年7月16日; 录用日期: 2019年7月30日; 发布日期: 2019年8月6日

\*通讯作者。

## 摘要

水系固态锌离子电池(ZIB)因具有安全、柔性和低成本的特点,在可穿戴电子设备能源领域备受关注。开发具有高锌离子迁移率的固态电解质是水系固态锌离子电池研究的热点之一。本文以明胶、过硫酸钾、丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为原料,采用自由基聚合反应,将聚丙烯酰胺枝接到明胶上,制备得到一种高机械强度和锌离子迁移率( $0.37 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )的水系固态凝胶电解质。并以水热法制备得到的  $\alpha\text{-MnO}_2$  为正极材料,电沉积法合成的锌为负电极,组装得到三明治构型的水系固态锌离子电池。在  $3333 \text{ mA/g}$  电流密度下首次放电比容量达到  $231.5 \text{ mAh/g}$ ,  $307 \text{ mA/g}$  电流密度下最高比容量达  $314 \text{ mAh/g}$ 。

## 关键词

纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$ , 锌离子电池, 固态电解质

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

环境和能源问题日益突出,因而新型绿色能源及装置的开发和使用成为当前的研究热点[1] [2]。随着柔性可穿戴电子设备的发展,人们对其能源存储设备提出了更高的要求,柔性、安全兼具高电化学性能和低成本的电池成为研究的焦点[3] [4] [5] [6]。当前,多种电化学储能设备(铅蓄电池、锂离子电池和超级电容器等)由于其固有的不足,例如体积笨重、价格昂贵、能量密度低等,这些极大地限制了它们在柔性电子设备上的实际应用[7]-[13]。相比传统的刚性电池,柔性器件所需的柔性储能设备还需具备良好耐磨损性和耐弯折性,因而其安全问题更加严重[14]。自锌/二氧化锰电池发明以后,凭借其高能量、功率密度和低成本以及环境友好等特点,迅速引起了人们的广泛关注[15] [16] [17] [18]。最近,据文献报道,研究者们将此经典的锌/二氧化锰一次电池转变成了一种高度可逆的二次电池,即锌离子电池。锌离子电池被认为是锂离子电池最具竞争力的替代品之一[19] [20] [21]。

水系固态锌离子电池有望解决有机电解质和刚性电池的固有安全问题,并且由于具有较高的能量与功率密度等特点,其在柔性设备储能装置领域展现出极大的应用潜力。然而,由于高锌离子导电固态电解质的缺乏,水系固态锌离子电池一直难以实现优异的电化学性能。针对此问题,本文以  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、明胶、过硫酸钾、丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为原料,采用自由基聚合反应,将聚丙烯酰胺枝接到明胶上,开发制备得到一种高机械强度和锌离子迁移率的水系固态电解质。在此基础上,以水热法合成的  $\alpha\text{-MnO}_2$  为正极材料,电沉积法制备得到的锌为负电极材料,组装得到三明治构型的水系固态锌离子电池。在  $3333 \text{ mA/g}$  电流密度下首次放电比容量达到  $231.5 \text{ mAh/g}$ ,  $307 \text{ mA/g}$  电流密度下最高比容量达  $314 \text{ mAh/g}$ 。

## 2. 实验部分

### 2.1. 水系固态凝胶电解质的制备

采用自由基聚合法制备水系固态凝胶电解质,其制备流程如图 1 所示。首先,将  $2 \text{ g}$  明胶(照相级,阿拉丁)加入到  $20 \text{ mL}$  的  $2.77 \text{ mmol/L}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (分析纯,阿拉丁)、 $\text{ZnSO}_4$  ( $1 \text{ mol/L}$ )和  $\text{MnSO}_4$  ( $0.1 \text{ mol/L}$ )的

混合溶液中, 在  $60^{\circ}\text{C}$  下油浴加热并搅拌至完全溶解。然后, 加入  $2.11\text{ mol/L}$  丙烯酰胺(分析纯, 阿拉丁)和  $4.86\text{ mmol/L}$   $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺(化学纯, 阿拉丁), 并在  $40^{\circ}\text{C}$  下搅拌  $2\text{ h}$ , 得到水系固态电解质。接着, 将洁净  $100\%$  棉织物( $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ )放入胶体溶液在  $60^{\circ}\text{C}$  下搅拌  $2\text{ h}\sim 3\text{ h}$ , 取出织物将其浸泡在  $1\text{ mol/L}$   $\text{ZnSO}_4$  和  $0.1\text{ mol/L}$   $\text{MnSO}_4$  混合溶液中  $10\text{ h}\sim 12\text{ h}$ , 得到电解质混合隔膜, 待用(制备得到的电解质溶液如图 2(a), 冷却后凝胶电解质如图 2(b)所示)。

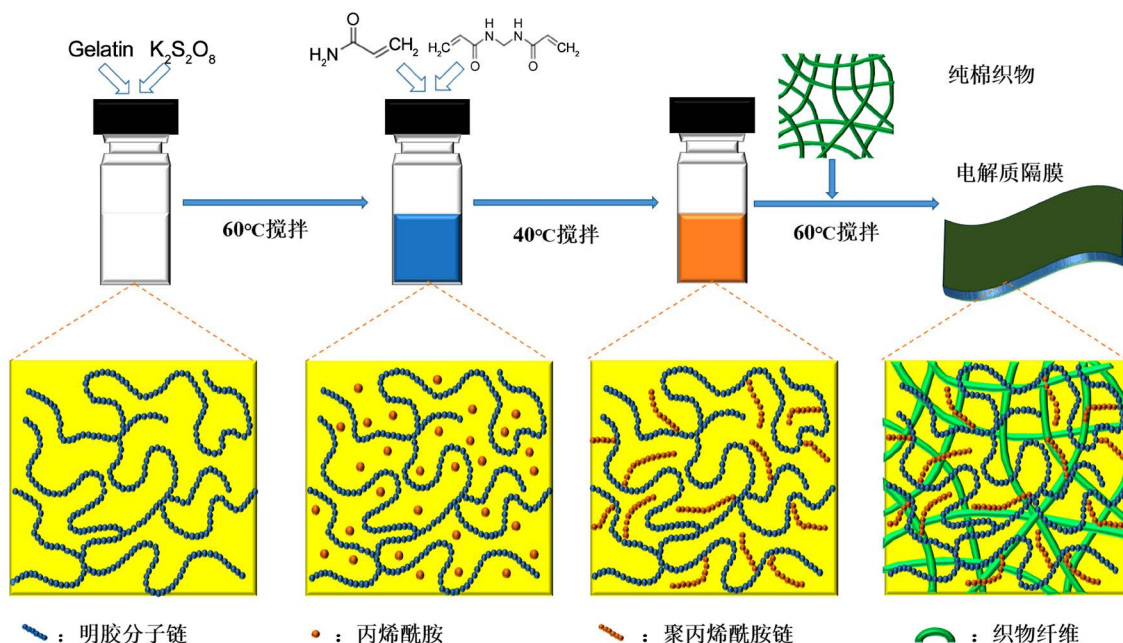


Figure 1. Flow chart for the preparation of an aqueous solid electrolyte

图 1. 水系固态电解质的制备流程图

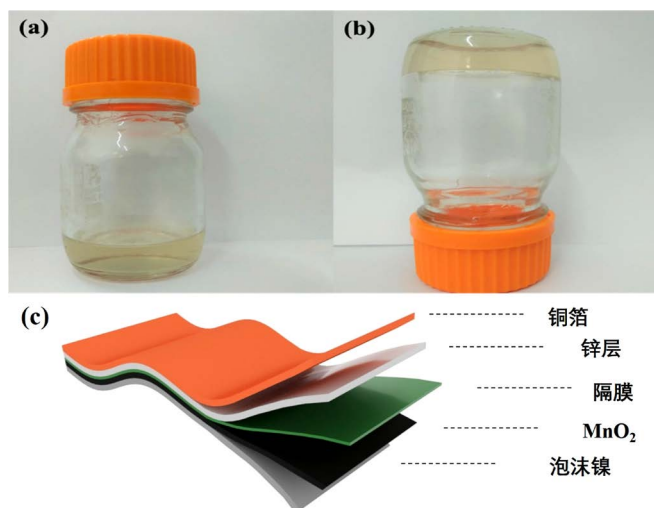


Figure 2. (a) (b) Aqueous solid gel electrolyte; (c) Battery assembly schematic diagram

图 2. (a) (b) 水系固态凝胶电解质; (c) 电池组装示意图

## 2.2. 正极材料的制备

采用简易水热法制备二氧化锰纳米棒, 组装正极。首先, 配置  $0.08\text{ mol/L}$   $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (分析

纯, 阿拉丁)溶液, 并将此溶液滴加入 80 mL 的 0.1 mol/L  $\text{KMnO}_4$  溶液中, 搅拌 0.5 h 后。然后, 取上述混合溶液 75 mL 加入到 100 mL 的反应釜中, 在  $120^\circ\text{C}$  下分别保温 9 h、12 h、15 h、18 h、21 h、24 h, 反应结束后在自然条件下冷却。接着, 采用离心分离法对反应后的溶液进行处理, 得到黑色粉末并将其放置在  $60^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中 12 h。最后, 按照  $\text{MnO}_2$ :乙炔黑质量比 75:25 混合, 并将其涂敷在  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的泡沫镍片上, 在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥处理 12 h, 得到正极。

### 2.3. 负极材料的制备

采用电沉积法制备锌电极。首先, 剪取  $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  铜箔(锂电池级)使用去离子水、无水乙醇清洗数次。然后, 以铜箔作为阴极, 纯锌片(99.994%主成分含量)作为阳极, 采用双电极法(安捷伦 E3631A 恒流源仪), 在  $0.01\text{ A/cm}^2$  电流密度下沉积 3000 s, 得到负极。

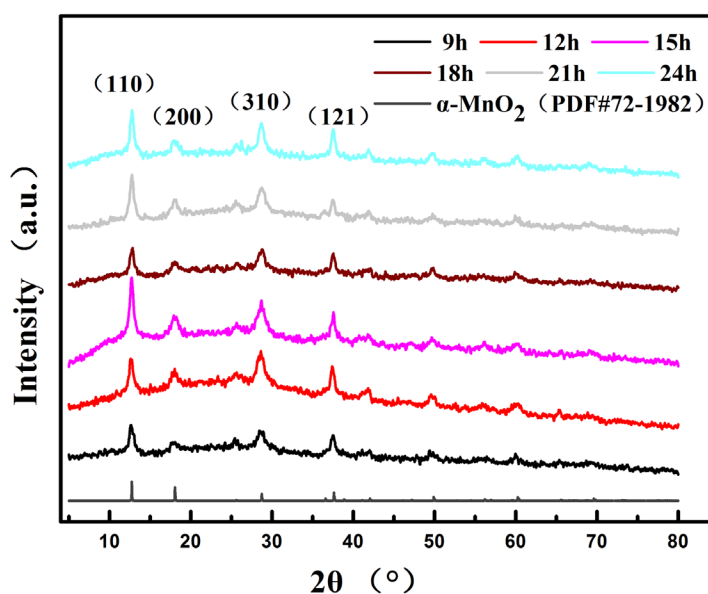
### 2.4. 锌离子电池的组装

在空气中, 按照  $\text{MnO}_2$  正极、电解质混合隔膜和锌负极顺序依次叠放组装得到锌离子电池, 组装示意图如图 2(c)所示。

## 3. 材料表征

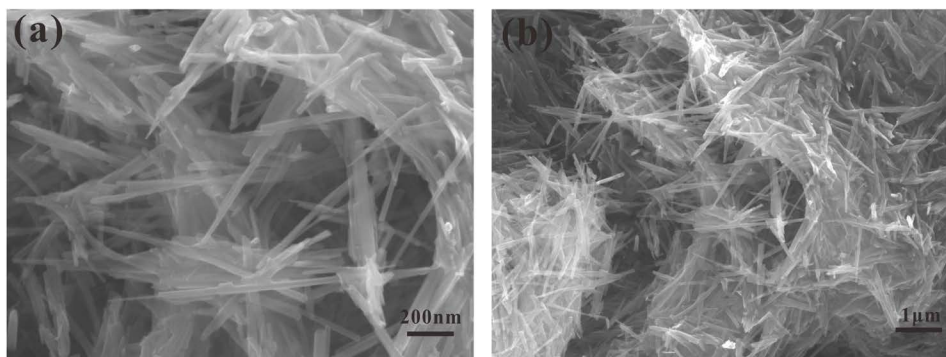
### 二氧化锰的 XRD 分析及形貌表征

图 3 描述的是采用水热法在不同反应时间(9 h、12 h、15 h、18 h、21 h、24 h)下合成的  $\text{MnO}_2$  的 XRD 图谱。从图中可以看出, 所有样品的 XRD 图谱在  $12.75^\circ$ 、 $18.06^\circ$ 、 $28.64^\circ$  和  $37.77^\circ$  四处有明显的衍射峰, 分别对应着晶面(110)、(200)、(310)和(121), 与标准卡片  $\alpha\text{-MnO}_2$  (PDF#72-1982)的四个主峰相对应。这表明本文中采用水热法合成的产物是  $\text{MnO}_2$ , 且其主相为四方相, 即  $\alpha\text{-MnO}_2$ 。图 4(a)、图 4(b)为不同放大倍数下  $\alpha\text{-MnO}_2$  的 SEM 图, 图中样品为水热反应 9 h 制备得到的  $\alpha\text{-MnO}_2$ 。从图中可以看出, 水热法合成的  $\alpha\text{-MnO}_2$  形貌为纳米棒, 其直径约 40 nm, 长度约  $2\text{ }\mu\text{m}$ 。



**Figure 3.** XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  synthesized by hydrothermal method at different reaction times (9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h, 24 h)

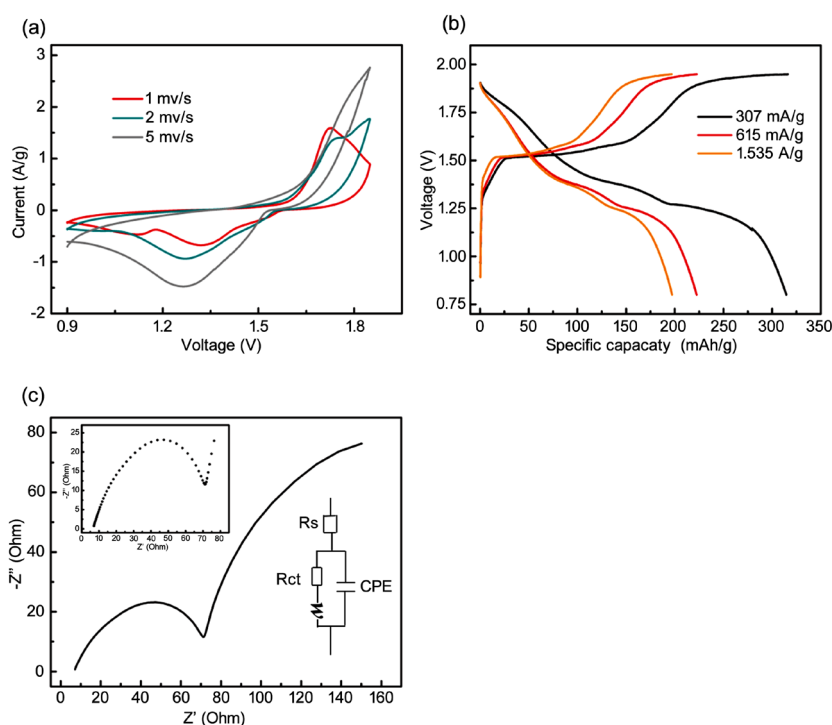
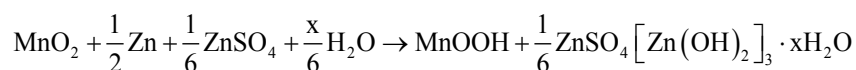
**图 3.** 不同反应时间(9 h、12 h、15 h、18 h、21 h、24 h)下水热法合成的  $\text{MnO}_2$  的 XRD 图谱



**Figure 4.** Scanning electron microscope (SEM) image of MnO<sub>2</sub> at different magnifications  
**图 4.** 不同放大倍数下 MnO<sub>2</sub> 的扫描电子显微镜(SEM)图

#### 4. 电化学性能测试与分析

图 5(a)为样品组装成标准纽扣电池通过电化学工作站(上海辰华公司 CHI660e)两电极测试方法下在 1 mV/s、2 mV/s、5 mV/s 的扫描速率下形成的循环伏安曲线, 正极为  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 材料(正极连接工作电极), 负极使用铜箔镀锌材料(负极连接对电极和参比电极), 电压窗口为 0.9 V~1.85 V。锌离子电池的能量存储原理涉及到 Zn<sup>2+</sup>在  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 2 × 2 孔道中嵌入与吸附过程, 其电池反应机理可以表示为[22]:



**Figure 5.** (a) Cyclic voltammograms of zinc ion batteries at different scan rates; (b) Constant current charge and discharge curves of samples at different current densities; (c) Nyquist curves of sample AC impedance, the illustration is high frequency Area enlargement diagram and circuit simulation equivalent diagram

**图 5.** (a) 锌离子电池在不同扫描速率下的循环伏安曲线; (b) 样品在不同电流密度下进行的恒电流充放电曲线; (c) 样品交流阻抗的 Nyquist 曲线, 插图为高频区放大图及电路模拟等效图

不同扫描速率下的 CV 曲线显示出明显的氧化还原峰, 与基于水系电解质的传统锌离子电池 CV 曲线基本相同(如图 5(a)所示)。还原峰的位置为 1.25 V, 主要原因是  $\alpha\text{-MnO}_2$  转变成  $\text{MnOOH}$  以及 Zn 随之被氧化成  $\text{Zn}^{2+}$ ; 氧化峰的位置为 1.7 V, 其形成则主要归因于  $\text{MnOOH}$  转变为  $\alpha\text{-MnO}_2$  并伴随  $\text{Zn}^{2+}$  还原成 Zn。图 5(b)描述的是锌离子电池在 307 mA/g (1C)、615 mA/g (2C)和 1.535 A/g (5C)电流密度下的恒电流充放电曲线, 可以看出电池具有明显的充放电平台, 根据比能量计算公式 1 ( $C$  为比容量(mAh/g),  $I$  为放电电流大小(mA),  $t$  为放电时间(h),  $m$  为活性物质的质量(g))计算得到其对应的比容量分别为 314 mAh/g、222.4 mAh/g 和 197.2 mAh/g。这说明该电池拥有良好的比容量及倍率性能。电化学阻抗谱可以用来较好地解释锌离子电池良好电化学性能的起因, 如图 5(c)所示。从该图可以明显地看出, 电化学阻抗谱主要由两部分组成: 中高频区域的半圆和低频区域的斜线。半圆展现的是 SEI 膜和界面电荷的传输特性, 而斜线描述的是  $\text{Zn}^{2+}$  在电极材料中的扩散行为。我们采用 Zview 软件, 对电化学阻抗数据进行拟合, 得到拟合电路图, 如图 5(c)中插图所示。拟合后, 得出  $R_s$  和  $R_{ct}$  值分别为 4.9  $\Omega$  和 71  $\Omega$ 。对其电化学阻抗谱分析, 公式(2) ( $d$  为电池隔膜厚度(cm),  $R_s$  是指欧姆电阻( $\Omega$ ),  $R_{ct}$  是指界面电荷转移电阻( $\Omega$ ),  $A$  电池隔膜面积( $\text{cm}^2$ ))计算求得离子电导率为 0.37  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

$$C = I \cdot t / m \quad (1)$$

$$\sigma = d \cdot (R_{ct} - R_s)^{-1} \cdot A^{-1} \quad (2)$$

本文采用简易水热法, 以  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和高锰酸钾为原料, 制备得到的长约 2  $\mu\text{m}$  和直径约 40 nm 的  $\alpha\text{-MnO}_2$  纳米棒, 并以此作为正极材料; 采用电镀法, 以铜箔为基底, 得到电镀锌作为负极材料; 采用自由基聚合反应法, 将聚丙烯酰胺枝接到明胶上, 制备得到水凝胶, 作为固态电解质。在此基础上, 组装得到水系固态锌离子电池。在 307 mA/g 电流密度下, 获得高达 314 mAh/g 的比容量, 展现出良好的电化学性能, 在柔性电子储能电源领域具有极大的应用潜力。

## 基金项目

感谢湖北高校 2018 年省级大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 201810525055, 201810525050)对本文的资助。

## 参考文献

- [1] Zhang, X., Zhang, B., Peng, K.L., Shen, X.C., Wu, G.T., Yan, Y.C., Luo, S.J., Lu, X., Wang, G.Y., Gu, H.S. and Zhou, X.Y. (2018) Spontaneously Promoted Carrier Mobility and Strengthened Phonon Scattering in p-Type  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$  via a Nanocompositing Approach. *Nano Energy*, **43**, 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.019>
- [2] Zhou, X., Yan, Y., Lu, X., Zhu, H., Han, X., Chen, G. and Ren, Z. (2018) Routes for High-Performance Thermoelectric Materials. *Materials Today*, **21**, 974-988. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.039>
- [3] Sun, H., Xie, S., Li, Y., Jiang, Y., Sun, X., Wang, B. and Peng, H. (2016) Large-Area Supercapacitor Textiles with Novel Hierarchical Conducting Structures. *Advanced Materials*, **28**, 8431-8438. <https://doi.org/10.1002/adma.201602987>
- [4] Kou, L., Huang, T., Zheng, B., Han, Y., Zhao, X., Gopalsamy, K., Sun, H. and Gao, C. (2014) Coaxial Wet-Spun Yarn Supercapacitors for High-Energy Density and Safe Wearable Electronics. *Nature Communications*, **5**, Article No. 3754. <https://doi.org/10.1038/ncomms4754>
- [5] Yu, D., Zhai, S., Jiang, W., Goh, K., Wei, L., Chen, X., Jiang, R. and Chen, Y. (2015) Transforming Pristine Carbon Fiber Tows into High Performance Solid-State Fiber Supercapacitors. *Advanced Materials*, **27**, 4895-4901. <https://doi.org/10.1002/adma.201501948>
- [6] Yang, P.H., Liu, K., Chen, Q., Mo, X.B., Zhou, Y.S., Li, S., Feng, G. and Zhou, J. (2016) Wearable Thermocells Based on Gel Electrolytes for the Utilization of Body Heat. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 12050-12053. <https://doi.org/10.1002/anie.201606314>
- [7] Janek, J. and Zeier, W.G. (2016) A Solid Future for Battery Development. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16141.

<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>

- [8] Zhou, G., Li, F. and Cheng, H.M. (2014) Progress in Flexible Lithium Batteries and Future Prospects. *Energy & Environmental Science*, **7**, 1307-1338. <https://doi.org/10.1039/C3EE43182G>
- [9] Liu, W., Song, M.S., Kong, B. and Cui, Y. (2017) Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1603436. <https://doi.org/10.1002/adma.201603436>
- [10] Wang, X., Lu, X., Liu, B., Chen, D., Tong, Y. and Shen, G. (2014) Flexible Energy-Storage Devices: Design Consideration and Recent Progress. *Advanced Materials*, **26**, 4763-4782. <https://doi.org/10.1002/adma.201400910>
- [11] Li, L., Peng, S., Wu, H.B., Yu, L., Madhavi, S. and Lou, X.W.D. (2015) A Flexible Quasi-Solid-State Asymmetric Electrochemical Capacitor Based on Hierarchical Porous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanosheets on Carbon Nanofibers. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1500753. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500753>
- [12] Huang, Y., Zhu, M., Huang, Y., Pei, Z., Li, H., Wang, Z., Xue, Q. and Zhi, C. (2016) Multifunctional Energy Storage and Conversion Devices. *Advanced Materials*, **28**, 8344-8364. <https://doi.org/10.1002/adma.201601928>
- [13] Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Huang, Y. and Zhi, C. (2016) Nanostructured Polypyrrole as a Flexible Electrode Material of Supercapacitor. *Nano Energy*, **22**, 422-438. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.047>
- [14] Goodenough, J.B. and Park, K.S. (2013) The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1167-1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [15] Shen, Y. and Kordesch, K. (2000) The Mechanism of Capacity Fade of Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide Zinc Cells. *Journal of Power Sources*, **87**, 162-166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00476-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00476-0)
- [16] Li, H., Xu, C., Han, C., Chen, Y., Wei, C., Li, B. and Kang, F. (2015) Enhancement on Cycle Performance of Zn Anodes by Activated Carbon Modification for Neutral Rechargeable Zinc Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A1439-A1444. <https://doi.org/10.1149/2.0141508jes>
- [17] Gaikwad, A.M., Whiting, G.L., Steingart, D.A. and Arias, A.C. (2011) Highly Flexible, Printed Alkaline Batteries Based on Mesh-Embedded Electrodes. *Advanced Materials*, **23**, 3251-3255. <https://doi.org/10.1002/adma.201100894>
- [18] Wang, Z., Wu, Z., Bramnik, N. and Mitra, S. (2014) Fabrication of High-Performance Flexible Alkaline Batteries by Implementing Multiwalled Carbon Nanotubes and Copolymer Separator. *Advanced Materials*, **26**, 970-976. <https://doi.org/10.1002/adma.201304020>
- [19] Xu, C., Li, B., Du, H. and Kang, F. (2012) Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 933-935. <https://doi.org/10.1002/anie.201106307>
- [20] Pan, H., Shao, Y., Yan, P., Cheng, Y., Han, K., Nie, Z., Wang, C., Yang, J., Li, X., Bhattacharya, P., Muellerand, K.T. and Liu, J. (2016) Reversible Aqueous Zinc/Manganese Oxide Energy Storage from Conversion Reactions. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16039. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.39>
- [21] Lee, B., Yoon, C.S., Lee, H.R., Chung, K.Y., Cho, B.W. and Oh, S.H. (2014) Electrochemically-Induced Reversible Transition from the Tunneled to Layered Polymorphs of Manganese Dioxide. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 6066. <https://doi.org/10.1038/srep06066>
- [22] Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Wang, Z., Liu, Z., Tang, Z., Wang, Y., Kang, F., Li, B. and Zhi, C. (2018) An Extremely Safe and Wearable Solid-State Zinc Ion Battery Based on a Hierarchical Structured Polymer Electrolyte. *Energy & Environmental Science*, **11**, 941-951. <https://doi.org/10.1039/C7EE03232C>

**Hans** 汉斯

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;  
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [nat@hanspub.org](mailto:nat@hanspub.org)