

TiO₂/CNF 复合锌离子电池隔膜的制备与性能研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.0011

赵绍龙 刘文勇

湖南工业大学

包装工程学院

生物质纤维功能材料

湖南省重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要: 锌离子电池 (ZIBs) 作为极具应用前景的大规模储能体系, 其实际应用受限于传统玻璃纤维隔膜机械强度不足、厚度较大及界面阻抗较高等缺陷, 这些问题严重影响了锌阳极的循环稳定性。开发能够有效抑制枝晶生长来提升锌阳极稳定性的新型隔膜仍是亟待解决的关键挑战。为此, 设计了一种基于二氧化钛 (TiO₂) 改性的纤维素纳米纤维 (CNF) 复合隔膜 (TiO₂/CNF), 旨在通过调控锌离子的沉积行为来提高电池的循环寿命。系统研究了 TiO₂ 负载量对隔膜性能的影响, 发现 15%TiO₂/CNF 隔膜具有优异的力学性能, 确保组装的电池具有足够的安全性。其组装的锌/锌对称电池在大电流密度下也能稳定运行, 确保了电池的稳定性。组装的锌/二氧化锰 (Zn||MnO₂) 全电池具有出色的循环稳定性和优异的容量保持率, 1000 圈充放电循环后的容量保持率高达 71%。基于直接的界面工程策略制备的 TiO₂/CNF 隔膜, 为高性能 ZIBs 隔膜的制备提供了一种新思路。

关键词: 纤维素; 锌离子电池; 隔膜; 改性策略; 二氧化钛

中图分类号: TB383; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0086-10

引文格式: 赵绍龙, 刘文勇. TiO₂/CNF 复合锌离子电池隔膜的制备与性能研究 [J]. 包装学报, 2025, 17(4): 86-95.

1 研究背景

具有稳定循环、高能量密度等优点的锂离子电池 (LIBs) 一直在电池市场占据主导地位。然而, 在 LIBs 生产和使用过程中面临着高安全风险、成本控制困难以及环境污染等问题。相比之下, 水系锌离子电池 (ZIBs) 作为一种能量存储设备, 由于具有极高的安全性、低成本和环境友好性等优点而受到广泛关注^[1-5]。然而, 锌阳极上的副反应和枝晶生长降低了 ZIBs 的循环使用寿命。锌负极的枝晶生长问题, 其本质是界面处锌离子 (Zn²⁺) 浓度梯度变化而引起的电化学极化及沉积动力学失配。尖端效应导致的局

部电场畸变, 会驱动 Zn²⁺ 优先在凸起部位沉积, 从而加速锌枝晶的生长, 锌枝晶进一步刺穿隔膜导致 ZIBs 短路^[6, 7]。针对以上问题, 学者们提出了多种解决方案, 主要包括电解液改性^[8, 9]、正极保护层^[10, 11]和功能化隔膜^[12-14]。隔膜作为 ZIBs 不可或缺的一部分, 在电池中起着关键作用, 包括防止正负极接触^[15]、为电池内 Zn²⁺ 的输送提供微孔通道^[16]、储存电解液^[17]以及抑制正负极材料在氧化还原反应过程中产生副产物^[18]。

目前, ZIBs 最常用的隔膜材料是玻璃纤维。玻璃纤维隔膜 (GF) 具有离子电导率高、孔隙丰富、亲水性好的优点^[19]。然而, 其内部结构较为松散,

收稿日期: 2025-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52173097); 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ30228)

作者简介: 赵绍龙, 男, 硕士生, 主要研究方向为水系锌离子电池隔膜, E-mail: 1157892702@qq.com

通信作者: 刘文勇, 男, 教授, 博士, 主要从事绿色高分子材料研究, E-mail: liuwenyong@hut.edu.cn

导致隔膜力学性能较差。此外，其较大的厚度会严重降低电池的体积能量密度，这不仅可以延长离子传输距离，还会增大电池内阻^[20]。同时，均一性差的孔隙结构也会导致 Zn²⁺ 的不均匀沉积，促进锌枝晶的生长，从而对 ZIBs 的库伦效率和长周期充放电循环稳定性造成影响。针对这一问题，基于隔膜角度，目前主要的策略是对隔膜进行功能化改性，通过涂层技术优化隔膜与电解液和隔膜与电极之间的界面相容性，从而实现对 Zn²⁺ 沉积行为的有效调控^[21, 22]。Cao J. 等^[23] 在纤维素中加入了二氧化锆（ZrO₂）纳米颗粒，以此来改善离子在隔膜中的扩散行为，在锌负极上实现了 Zn²⁺ 的均匀沉积。ZrO₂ 纳米颗粒的存在可以优化电池内部电场，使离子可以均匀通过纤维素隔膜。Lü S. J. 等^[24] 采用简单的涂覆技术，在 GF 隔膜上附着锐钛型二氧化钛（A-TiO₂）颗粒，以此增强 Zn²⁺ 的传输动力学，并调节 Zn²⁺ 在界面上进行均匀沉积。A-TiO₂ 涂层可以有效阻碍氧化还原过程中 H⁺ 的迁移，从而减少了界面腐蚀。尽管上述改性策略取得了一定成效，但无机纳米颗粒（如 ZrO₂、TiO₂）与基体材料的界面相容性不足，易导致涂层脱落，进而降低 ZIBs 的循环稳定性。

为了应对上述挑战，本研究采用滴涂法制备了高强度二氧化钛改性的纳米纤维素隔膜（TiO₂/CNF）。聚偏二氟乙烯的成功引入不仅增强了 TiO₂ 和纤维素

纳米纤维之间的结合力，还提升了复合隔膜的力学性能。同时，TiO₂ 的高介电常数在电场作用下可自发产生极化现象，均匀电池内部电场，从而产生均匀的锌电镀 / 剥离层和高循环稳定性锌阳极。TiO₂/CNF 复合隔膜具有优异的抗拉强度（39 MPa），用其组装的锌 / 锌对称电池在 1 mA/cm² 的电流密度下可以运行 560 h 以上，性能优于 GF 隔膜。采用 TiO₂/CNF 隔膜组装的全电池具有高比容量和长期稳定性，该全电池经过 1000 圈充放电循环后仍具有 114 mAh/g 的放电容量和 71% 的容量保持率。此外，TiO₂/CNF 复合隔膜具有良好的力学性能和柔韧性，不仅为制备涂层改性的锌离子电池隔膜提供了新思路，还可以满足软包电池的使用需求，在软包电池中具有广阔的应用前景。采用高强度 TiO₂/CNF 复合隔膜组装的软包电池可以嵌入食品、药品等高端商品的智能标签或追踪系统中，作为柔性电源为温湿度传感器、近场通信芯片（NFC）或电子屏供电，实现实时数据监测与动态信息交互，提升包装功能性与附加值，促进包装技术的多元化发展。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

实验所用试剂及材料如表 1 所示。实验所用的仪器设备信息如表 2 所示。

表 1 实验所用试剂及材料
Table 1 Experimental reagents and materials

试剂及材料名称	规格 / 纯度	生产厂家
纤维素纳米纤丝（CNF）悬浮液	质量分数 2 %	浙江金加浩绿色纳米材料有限公司
GF 隔膜	GF/D	美国 Whatman 公司
二氧化锰（MnO ₂ ）	电池级	未来材料科技有限公司
乙炔黑（acetylene black）	电池级	天津安诺合新能源科技有限公司
聚偏二氟乙烯（PVDF）	电池级	天津安诺合新能源科技有限公司
N- 甲基吡咯烷酮（NMP）	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
锌片	0.05 mm	深圳市科晶智达科技有限公司
铜箔	0.1 mm	深圳市科晶智达科技有限公司
尼龙滤膜	孔径 0.45 μm	天津市津腾实验设备有限公司
无水乙醇	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸锌	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
电池壳	CR2025	深圳市科晶智达科技有限公司
石墨箔	0.05 mm	未来材料科技有限公司
正丁醇	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
纳米二氧化钛	60 nm	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

表 2 实验所用仪器设备
Table 2 Instrumentation used in the experiment

仪器设备	型号	生产厂家
扫描电子显微镜	Phenom Pure	赛默飞世尔科技公司
万能拉力试验机	EUT2503	中国深圳 SAAS 测试技术有限公司
电化学工作站	CHI760e	上海辰华仪器有限公司
蓝电电池测试系统	CT3002A	武汉蓝电电子有限公司

2.2 TiO₂/CNF 复合隔膜的制备

首先将 CNF 悬浮液（质量分数 2%）加入去离子水进行稀释，通过磁力搅拌获得均匀的悬浮液。随后将稀释后的 CNF 悬浮液进行抽滤，干燥后得到 CNF 隔膜。将 TiO₂ 和 PVDF 以 9:1 的比例加入到 NMP 溶剂中，机械搅拌 12 h 后得到 TiO₂ 悬浮液。将 TiO₂ 悬浮液滴加到 CNF 隔膜表面，随后在 60 ℃ 下干燥 24 h。干燥完成后取出隔膜，在隔膜另一面重复上述过程。根据复合隔膜中 CNF 与 TiO₂ 的质量比，将含有 5%、10%、15%、20% TiO₂ 的 CNF/TiO₂ 复合隔膜依次命名为 5%TiO₂/CNF、10%TiO₂/CNF、15%TiO₂/CNF、20%TiO₂/CNF。

2.3 TiO₂/CNF 复合隔膜的表征

2.3.1 微观形貌测试

采取扫描电子显微镜观察隔膜的表面形态。在观察前，隔膜的表面需进行喷金处理。

2.3.2 孔隙率测试

采用正丁醇浸泡法测量隔膜的孔隙率，具体步骤如下：将裁切好的隔膜（直径为 17 mm）在正丁醇中浸泡 1 h，然后利用滤纸除去隔膜表面多余的正丁醇，再进行称重。隔膜的孔隙率（ P ）的计算式为

$$P = (W_b / \rho_b) V_s \times 100\%,$$

式中： W_b 为吸收的正丁醇的质量，g；

ρ_b 为正丁醇的密度，0.81 g/mL；

V_s 为干燥后隔膜的体积，cm³。

2.3.3 电解液吸液率测试

为了测量隔膜的电解液吸收率，将裁切好的隔膜在电解液中浸泡 1 h，随后利用滤纸擦去隔膜表面多余的电解液后，再对隔膜进行称重。电解液吸收率（ η ）的计算式为

$$\eta = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%,$$

式中： W_1 为吸收电解液前隔膜的质量，g；

W_2 为吸收电解液后隔膜的质量，g。

2.3.4 拉伸强度测试

采用万能拉力试验机来测量隔膜的拉伸强度。将

隔膜裁剪成 20 mm × 10 mm 的矩形长条，拉伸速度为 5 mm/min。

2.3.5 电化学阻抗谱测试

组装钢片 / 隔膜 / 钢片电池用于测量本体阻抗，组装锌片 / 隔膜 / 锌片（Zn||Zn）对称电池用于测量界面阻抗。采用电化学工作站对组装的电池进行电化学阻抗谱测试（EIS），频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz，扫描速率为 10 mV/s，隔膜的离子电导率（ σ ）计算式为

$$\sigma = L / (A \times R),$$

式中： L 为隔膜的厚度，cm；

A 为不锈钢电极片的面积，cm²；

R 为根据奈奎斯特图得到的隔膜电阻， Ω 。

2.3.6 循环伏安测试

采用电化学工作站对锌片 / 隔膜 / 二氧化锰（Zn||MnO₂）全电池和锌片 / 隔膜 / 铜片（Zn||Cu）半电池进行循环伏安测试（CV）。Zn||Cu 半电池的测试电压区间为 -0.2~0.1 V，扫描速度为 0.2 mV/s。Zn||MnO₂ 全电池的测试电压区间为 0.8~1.8 V，扫描速度为 0.2 mV/s。

2.3.7 倍率性能测试

采用蓝电电池测试系统，测试 Zn||Zn 对称电池和 Zn||MnO₂ 全电池的倍率性能。Zn||Zn 对称电池分别在 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mA/cm² 的电流密度下进行测试，每个电流密度下充放电循环 10 圈。在 0.8~1.8 V 的电压区间内，采用 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 C 的充放电倍率对 Zn||MnO₂ 全电池进行测试，每个电流密度下分别充放电循环 20 圈。

2.3.8 循环稳定性测试

采用蓝电电池测试系统对 Zn||Zn 对称电池、Zn||Cu 半电池和 Zn||MnO₂ 全电池进行长周期循环稳定性测试。Zn||Zn 对称电池和 Zn||Cu 半电池在 1 mA/cm² 的电流密度下进行测试。Zn||MnO₂ 全电池在 1.0 C 的充放电倍率下，在 0.8~1.8 V 的电压区间内进行测试。

3 结果与讨论

3.1 隔膜的 SEM 分析

图 1 为 GF 和不同质量比的 TiO₂/CNF 复合隔膜的表面形貌。由图 1a 可知, GF 隔膜具有不均匀的孔隙结构。这种不均匀的孔隙结构对 Zn²⁺ 的沉积行为难以起到调控作用, 在充放电循环过程中极易导致枝晶的生长^[25]。如图 1b~d 所示, TiO₂ 均匀地分布在

CNF 隔膜的表面, 随着 TiO₂ 含量的增加, 隔膜的孔隙结构得到优化, 隔膜表面的大尺寸孔隙结构明显减少, 转变为小而密的均匀孔隙结构。然而, 20%TiO₂/CNF 隔膜的表面已看不到孔隙结构, 大尺寸 TiO₂ 颗粒的量明显增加 (见图 1e), 这是由于过量的 TiO₂ 纳米颗粒在隔膜表面出现了团聚现象, 阻塞了隔膜的孔隙结构。

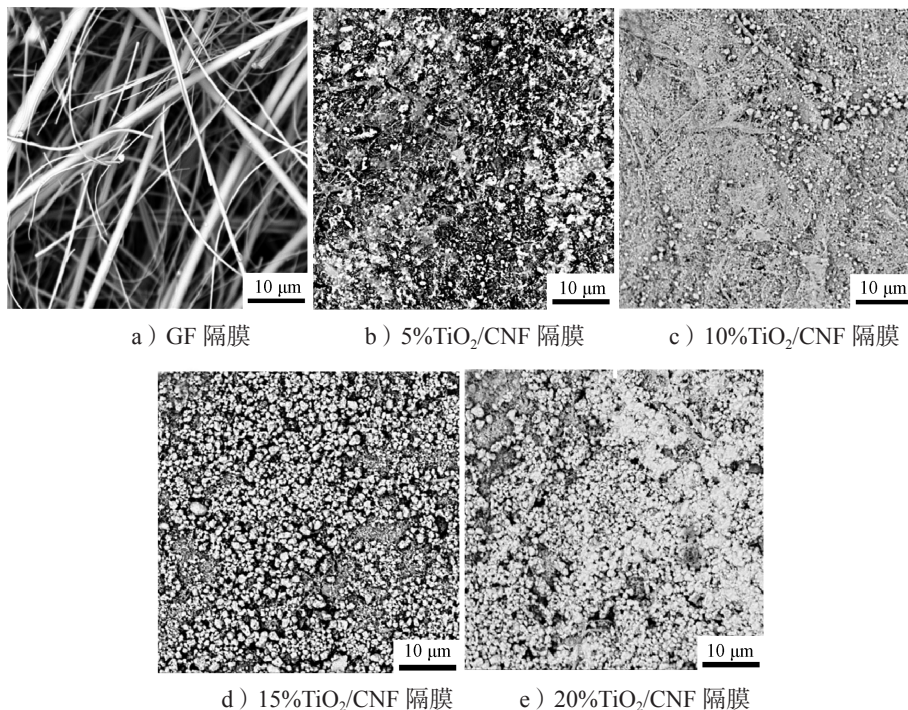


图 1 不同隔膜的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of different separators

3.2 隔膜的孔隙率和吸液率分析

隔膜的孔隙率和吸液率是衡量隔膜性能的基础指标, 通常隔膜孔隙率及吸液率越高, 越有利于离子的传输^[26]。隔膜孔隙率和吸液率测试结果如表 3 所示。由表 3 可知, GF、5%TiO₂/CNF、10%TiO₂/CNF、15%TiO₂/CNF、20%TiO₂/CNF 的隔膜孔隙率约为 80%, 51%, 45%, 41%, 35%, 吸液率约为 652%, 308%, 287%, 252%, 238%。由此结果可知, GF 隔膜具有最高的孔隙率 (80%) 和最高的电解液吸收率 (652%)。这是由于玻璃纤维之间存在大量的空隙, 可以形成具有高孔隙率的三维网络结构。然而, 玻璃纤维较大的厚度会延长离子传输路径, 增大电池内阻。随着 TiO₂ 含量的增加, TiO₂/CNF 隔膜的孔隙率和吸液率呈下降趋势, 20%TiO₂/CNF 具有最小的孔隙率 (35%) 和吸液率 (238%)。这主要归因于聚偏二氟乙

烯 (PVDF) 的加入, 导致纤维之间紧密粘结在一起, 从而引起孔隙率和吸液率的下降。此外, PVDF 的疏水性也会降低隔膜和电解液之间的界面相容性, 从而降低吸液率^[27]。

表 3 TiO₂/CNF 隔膜的孔隙率和吸液率

Table 3 Porosity and electrolyte uptake of the TiO₂/CNF separators

样品	孔隙率 /%	吸液率 /%
GF	80 ± 3	652 ± 10
5%TiO ₂ /CNF	51 ± 2	308 ± 8
10%TiO ₂ /CNF	45 ± 3	287 ± 4
15%TiO ₂ /CNF	41 ± 2	252 ± 5
20%TiO ₂ /CNF	35 ± 2	238 ± 5

3.3 隔膜力学性能分析

在力学性能满足电池组装要求的情况下, 隔膜

厚度应足够薄且均匀。隔膜的拉伸强度测试结果如图2所示,其中GF、5%TiO₂/CNF、10%TiO₂/CNF、15%TiO₂/CNF、20%TiO₂/CNF隔膜的拉伸强度约为1, 25, 30, 39, 33 MPa, 断裂伸长率约为3.4%, 11%, 11.4%, 12.8%, 11.5%。随着TiO₂含量的增加,隔膜的拉伸强度得到显著提高,由最初的25 MPa逐渐增加到39 MPa,断裂伸长率由11%增加到12.8%。这是由于PVDF的黏结效果使得TiO₂/CNF隔膜中纤维的堆积更为紧密,纤维之间的作用力更强。然而,20%TiO₂/CNF隔膜的拉伸强度出现下降,这是由于TiO₂团聚后形成的大颗粒破坏了纤维之间的相互作用力。

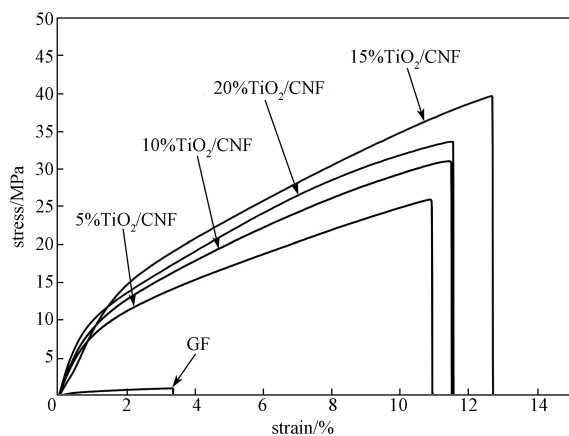


图2 TiO₂/CNF隔膜的应力应变曲线

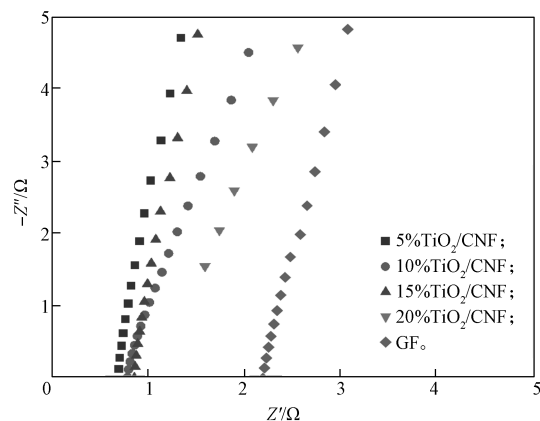
Fig. 2 Stress-strain curves of TiO₂/CNF separators

3.4 隔膜的离子电导率分析

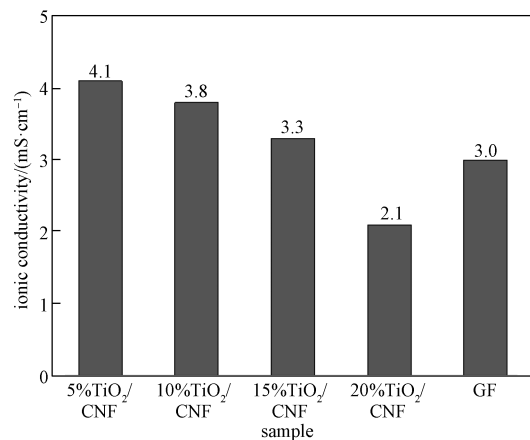
离子电导率是衡量电池隔膜的一大重要指标,其数值大小决定Zn²⁺穿过隔膜的难易程度^[28, 29]。图3是由钢片/隔膜/钢片组装扣式电池的本体阻抗测试结果,并由此计算得出隔膜的离子电导率。

由图3a可知,GF、5%TiO₂/CNF、10%TiO₂/CNF、15%TiO₂/CNF、20%TiO₂/CNF隔膜对应的本体阻抗分别为2.2, 0.6, 0.7, 0.8, 1.4 Ω。由图3b可知,GF、5%TiO₂/CNF、10%TiO₂/CNF、15%TiO₂/CNF、20%TiO₂/CNF隔膜的离子电导率分别为3.0, 4.1, 3.8, 3.3, 2.1 mS/cm,其中5%TiO₂/CNF隔膜具有最高离子电导率。随着TiO₂含量的增加,隔膜的离子电导率逐渐降低,这主要是由于纤维之间的过度黏连和表面大量TiO₂颗粒堵塞隔膜的孔隙。尽管离子电导率随TiO₂含量的增加而降低,15%TiO₂/CNF隔膜的离子电导率依然优于GF隔膜(3 mS/cm)。因此,结合力学性能结果,在保证隔膜离子电导率和电池安全性

的前提下,选定15%TiO₂/CNF作为最优比例进行后续研究。



a) 本体阻抗谱图



b) 离子电导率

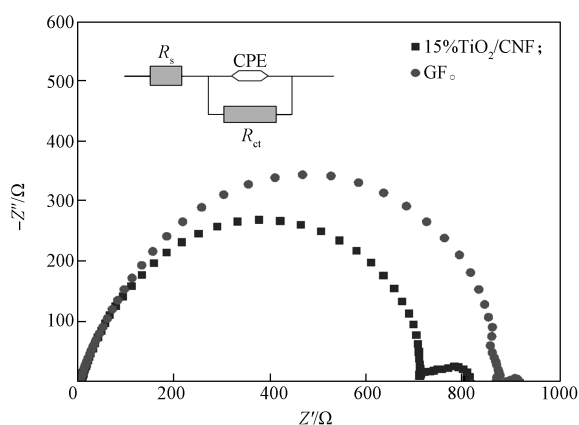
图3 TiO₂/CNF隔膜的本体阻抗及离子电导率

Fig. 3 AC impedance spectrum and ionic conductivity of TiO₂/CNF separators

3.5 隔膜的界面阻抗分析

ZIBs隔膜的界面阻抗性能直接代表着隔膜与电极之间的界面相容性。低界面阻抗可促进Zn²⁺快速扩散,降低电池内阻,提升能量效率^[30]。图4是由锌片/隔膜/锌片组装而成的纽扣式电池的界面阻抗测试结果。

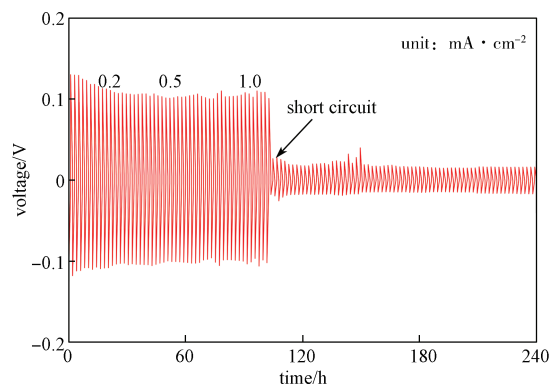
由图4可知,GF隔膜的界面阻抗约为890 Ω,高于15%TiO₂/CNF隔膜的(705 Ω),表明15%TiO₂/CNF隔膜与电极之间具有更好的界面相容性。GF隔膜较大的界面电阻表明隔膜和电极之间可能存在不良接触或副反应,这会降低电池的循环稳定性和库仑效率。此外,GF隔膜具有较大的孔隙结构和较低的力学性能,在电池充放电循环过程中容易被锌枝晶刺穿,不利于电池的长期稳定循环^[31]。

图4 15%TiO₂/CNF 和 GF 隔膜的界面阻抗谱图Fig. 4 Interface impedance spectrum of 15%TiO₂/CNF and GF separator

3.6 对称电池的循环稳定性分析

为了评估 TiO₂/CNF 隔膜的有效性, 通过倍率性能和循环稳定性测试比较 Zn||GF||Zn 和 Zn||TiO₂/CNF||Zn 对称电池的镀锌/脱锌性能, 结果如图 5 所示。首先, 在固定容量为 1 mAh/cm² 的条件下, 将电流密度从 0.2 mA/cm² 逐渐增加到 5.0 mA/cm² 并再次减小到 0.2 mA/cm², 以此进行倍率性能测试。当电流密度从 0.2 mA/cm² 增大到 1.0 mA/cm² 时, Zn||GF||Zn 电池的滞后电压虽然较为稳定, 但循环至 100 h 时电池失效 (见图 5a), 这归因于枝晶引起的突然短路^[32]。相比之下, Zn||TiO₂/CNF||Zn 对称电池可以在各个电流密度下稳定运行, 并且具有稳定的过电位 (见图 5b)。这是由于 TiO₂ 纳米颗粒均匀地分布在 CNF 隔膜表面, 形成了一个高效的离子传输网络, 极大地促进了 Zn²⁺ 在电极表面的均匀沉积与溶解过程。而且 Zn||TiO₂/CNF||Zn 对称电池具有较低且恒定的过电位, 意味着即使在大电流密度条件下, 该体系内部也不会因为浓差极化或不均匀的 Zn²⁺ 沉积而导致严重的电压波动^[33]。

Zn||GF||Zn 和 Zn||TiO₂/CNF||Zn 对称电池的循环性能测试结果如图 6 所示。当 Zn||GF||Zn 电池以 1 mA/cm² 电流密度和 1 mAh/cm² 容量循环时, 电池循环至 140 h 时失效, 这表明电池发生了短路。相比之下, Zn||TiO₂/CNF||Zn 对称电池具有较低的初始极化电压 (90 mV) 和超过 560 h 的使用寿命, 并且显示出稳定的过电位曲线。这表明 15%TiO₂/CNF 隔膜极大地提高了电池循环过程中 Zn²⁺ 的电镀/剥离稳定性, 从而延长了电池的使用寿命。



a) GF 隔膜

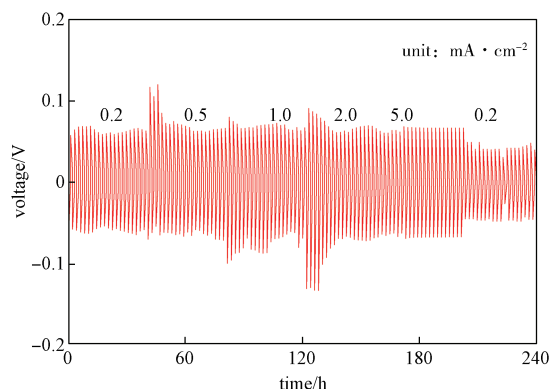
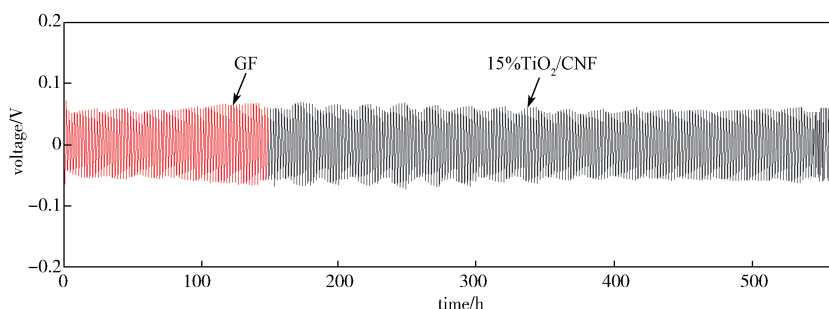
b) 15%TiO₂/CNF 隔膜

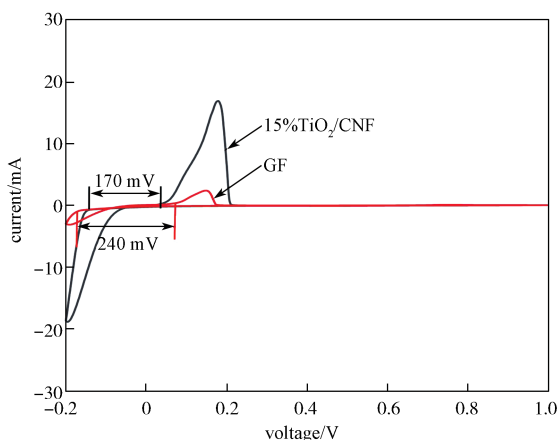
图5 Zn||Zn 对称电池的倍率性能曲线

Fig. 5 Rate performance curves of Zn||Zn symmetrical battery

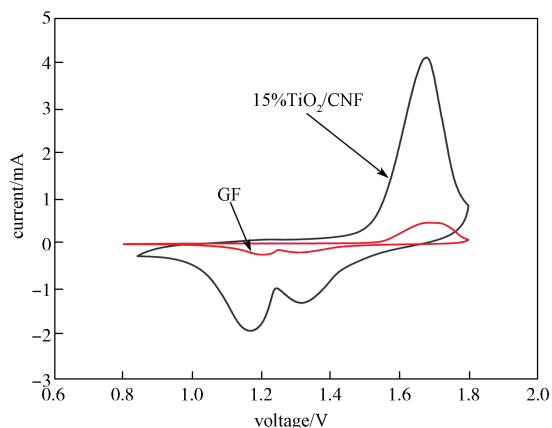
图6 15%TiO₂/CNF 和 GF 隔膜的 Zn||Zn 对称电池循环曲线Fig. 6 Cycle curves of Zn||Zn symmetrical batteries with 15%TiO₂/CNF and GF separators

3.7 循环伏安性能分析

为进一步了解 ZIBs 充放电循环中 Zn^{2+} 的沉积过程、氧化还原反应速率及其可逆性, 通过对 $\text{Zn}||\text{Cu}$ 半电池和 $\text{Zn}||\text{MnO}_2$ 全电池进行循环伏安法 (CV) 测试, 结果如图 7 所示。图 7a 为 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{Cu}$ 和 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{Cu}$ 半电池的 CV 曲线, $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{Cu}$ 半电池的过电位 (170 mV) 比 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{Cu}$ 电池的低 70 mV, 这表明 TiO_2/CNF 隔膜有效地降低了 Zn^{2+} 的沉积势垒。 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 和 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{MnO}_2$ 全电池的 CV 测试结果如图 7b 所示, 电池均表现出两个氧化还原反应峰, 说明这两种隔膜组装的全电池具有相同的 Zn^{2+} 嵌入/脱出行为。值得注意的是, $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 的 CV 曲线中氧化还原峰的峰值更大, 表现出更快的氧化还原反应速率, 说明 TiO_2/CNF 隔膜提高了电池的电化学反应动力学的可逆性。



a) $\text{Zn}||\text{GF}||\text{Cu}$ 和 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{Cu}$ 半电池



b) $\text{Zn}||\text{GF}||\text{MnO}_2$ 和 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 全电池

图 7 循环伏安测试曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry test curves

3.8 库伦效率性能分析

为了进一步研究 Zn^{2+} 沉积过程的均匀性和电镀 /

剥离的循环稳定性, 组装 $\text{Zn}||\text{Cu}$ 半电池在 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度和 $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 容量下进行恒流充放电测试, 结果如图 8 所示。采用 GF 隔膜组装的半电池, 在经历 122 圈循环后库伦效率 (CE) 出现极大的波动, 此时半电池失效。这是由于 Zn^{2+} 在电镀 / 剥离过程中形成枝晶, 导致了电池失效^[34]。相比之下, 使用 TiO_2/CNF 隔膜组装的 $\text{Zn}||\text{Cu}$ 半电池的循环性能显著提升, 其库伦效率在第 10 圈循环后上升至 101.6%, 并在接下来的 221 圈循环中稳定在 99.5%。这是由于 TiO_2 优化了离子传输路径并提升了界面稳定性, 进一步促进了 Zn^{2+} 的均匀分布和高效传输, 从而大幅提高了电池的循环稳定性及使用寿命^[35]。

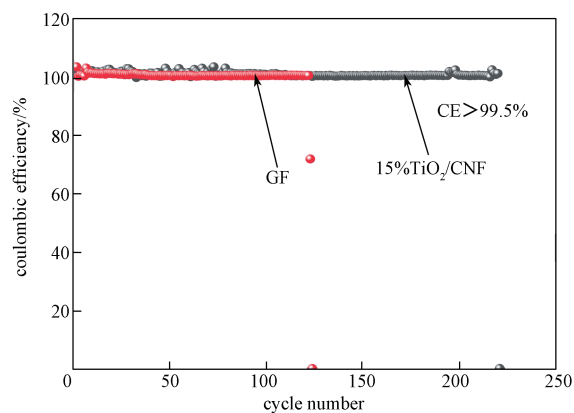


图 8 GF 和 15% TiO_2/CNF 隔膜在 $\text{Zn}||\text{Cu}$ 半电池中的库伦效率

Fig. 8 The coulombic efficiency of GF and 15% TiO_2/CNF separators in $\text{Zn}||\text{Cu}$ half-cells

3.9 全电池的循环性能分析

图 9 为 GF 和 TiO_2/CNF 隔膜在 $\text{Zn}||\text{MnO}_2$ 全电池中的性能。组装 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{MnO}_2$ 和 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 全电池进行循环稳定性测试, 结果如图 9a 所示。在 1 C 的充放电倍率下, $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 全电池的初始放电比容量为 $160 \text{ mAh}/\text{g}$, 高于 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{MnO}_2$ ($132 \text{ mAh}/\text{g}$)。这主要归因于 TiO_2/CNF 隔膜具有较高的离子电导率和较低的电荷传递阻抗。在 1000 圈循环后, $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 全电池的放电比容量依然高达 $114 \text{ mAh}/\text{g}$, 且容量保持率为 71%, 而 $\text{Zn}||\text{GF}||\text{MnO}_2$ 全电池容量保持率仅为 34%。此结果表明 $\text{Zn}||\text{TiO}_2/\text{CNF}||\text{MnO}_2$ 全电池具有更好的循环稳定性。这主要归因于 TiO_2/CNF 隔膜可加速 Zn^{2+} 的传输, 减少因为浓度极化而产生的不均匀沉积^[24]。

不同隔膜组装的全电池在 $0.2\sim 5 \text{ C}$ 充放电倍率下的倍率性能如图 9b 所示。电池容量均随着充放电倍

率的增大而降低, 这是因为充放电倍率的增加会导致放电时间相应缩短, Zn²⁺ 可能未完全嵌入 MnO₂ 材料内部。随着充放电循环的进行, MnO₂ 活性物质中 Mn²⁺ 溶解, 最终导致材料的放电比容量衰减^[36]。在 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C 的充放电倍率下循环 20 圈, Zn||TiO₂/CNF||MnO₂ 全电池的放电比容量约为 213, 168, 134, 101, 70 mAh/g, 均高于 Zn||GF||MnO₂ 全电池的放电比容量。这是因为 TiO₂/CNF 隔膜可以调控

Zn²⁺ 进行均匀沉积, 抑制锌枝晶的生长和电解液的消耗, 减少了循环过程中“死锌”的形成, 从而使电池具有较高的放电比容量^[37]。当充放电倍率回到 0.2 C 时, Zn||TiO₂/CNF||MnO₂ 全电池的放电比容量可恢复至 136 mAh/g, 远高于 Zn||GF||MnO₂ 全电池的放电比容量。在测试过程中 Zn||TiO₂/CNF||MnO₂ 电池的库伦效率均大于 99%, 表明采用 TiO₂/CNF 隔膜的全电池具有优异的可逆性和循环稳定性。

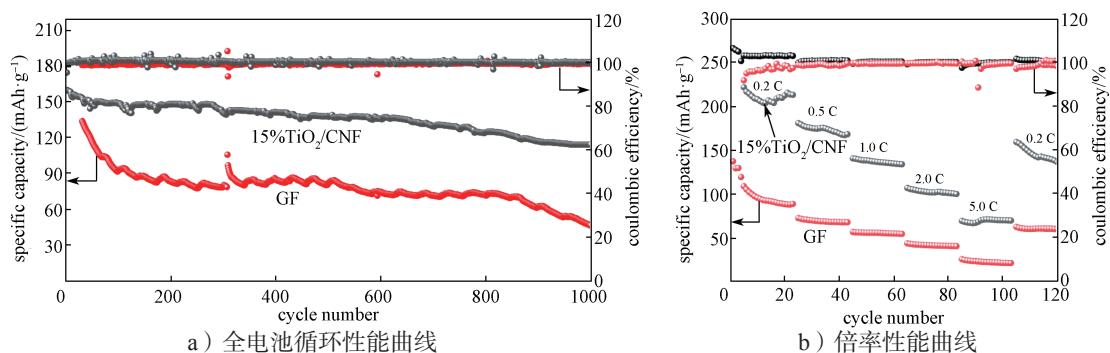


图 9 GF 和 15%TiO₂/CNF 隔膜在 Zn||MnO₂ 全电池中的性能

Fig. 9 The performance of GF and 15%TiO₂/CNF separators in Zn||MnO₂ full cells

4 结论

本研究提出了一种直接且高效的隔膜改性策略, 通过采用简便的滴涂技术在 CNF 隔膜表面涂覆 TiO₂ 纳米颗粒, 成功实现了隔膜性能的显著提升。实验结果表明, TiO₂ 涂层作为缓冲层不仅增强了隔膜的机械强度, 还通过调控 Zn²⁺ 的沉积行为来进一步提升电池的循环稳定性和电化学性能。使用 TiO₂/CNF 隔膜组装的 Zn||Zn 对称电池在 1 mA/cm² 电流密度下有效循环 560 h, 这一结果充分验证了 TiO₂ 涂层在调控 Zn²⁺ 沉积行为方面的良好效果。同时, 基于该隔膜组装的 Zn||TiO₂/CNF||MnO₂ 全电池在经过 1000 圈充放电循环后仍具有 71% 的容量保持率, 展现出优异的循环稳定性, 证明了所设计的隔膜改性方法在调控 Zn²⁺ 沉积行为方面的有效性。除此之外, 本研究开发的 TiO₂/CNF 复合隔膜在软包电池领域具有广阔的应用前景, 其组装的软包电池在智能包装领域具有显著的应用潜力。

参考文献:

[1] YU L Y, GU J Y, PAN C, et al. Recent Developments of Composite Separators Based on High-Performance Fibers for Lithium Batteries[J]. Composites Part A:

Applied Science and Manufacturing, 2022, 162: 107132.

- [2] YUAN B T, WEN K C, CHEN D J, et al. Composite Separators for Robust High Rate Lithium Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(32): 2101420.
- [3] LI L, JIA S F, CHENG Z Y, et al. Improved Strategies for Separators in Zinc-Ion Batteries[J]. ChemSusChem, 2023, 16(8): e202202330.
- [4] LEE H, YANILMAZ M, TOPRAKCI O, et al. A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(12): 3857–3886.
- [5] WU S H, FU G L, LÜ W Q, et al. A Single-Step Hydrothermal Route to 3D Hierarchical Cu₂O/CuO/rGO Nanosheets as High-Performance Anode of Lithium-Ion Batteries[J]. Small, 2018, 14(5): 1702667.
- [6] HU L B, WU H, MANTIA F L, et al. Thin, Flexible Secondary Li-Ion Paper Batteries[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 5843–5848.
- [7] BAI P, LI J, BRUSHETT F R, et al. Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(10): 3221–3229.
- [8] COSTA C M, LEE Y H, KIM J H, et al. Recent Advances on Separator Membranes for Lithium-Ion

- Battery Applications: From Porous Membranes to Solid Electrolytes[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 346–375.
- [9] PARAMATI S R, SINHA A, DOGAN E. The Significance of Renewable Energy Use for Economic Output and Environmental Protection: Evidence from the Next 11 Developing Economies[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(15): 13546–13560.
- [10] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and Trends for Next-Generation Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1569–1614.
- [11] BATOOL N, AHMAD N, LIU J, et al. Electrospun Nanofibers and Their Applications in Rechargeable Zinc-Air Batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(7): 2950–2966.
- [12] PARKER J F, KO J S, ROLISON D R, et al. Translating Materials-Level Performance into Device-Relevant Metrics for Zinc-Based Batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(12): 2519–2527.
- [13] ZHENG X H, LIU Z C, SUN J F, et al. Constructing Robust Heterostructured Interface for Anode-Free Zinc Batteries with Ultrahigh Capacities[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 76.
- [14] ZHANG Y J, ZHENG X Y, WU K, et al. Nonionic Surfactant-Assisted In situ Generation of Stable Passivation Protective Layer for Highly Stable Aqueous Zn Metal Anodes[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(21): 8574–8583.
- [15] LUO Z, XIA Y F, CHEN S, et al. Synergistic “Anchor-Capture” Enabled by Amino and Carboxyl for Constructing Robust Interface of Zn Anode[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 205.
- [16] SU K, CHEN J, ZHANG X, et al. Inhibition of Zinc Dendrites by Dopamine Modified Hexagonal Boron Nitride Electrolyte Additive for Zinc-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 548: 232074.
- [17] PENG H L, LIU C H, WANG N N, et al. Intercalation of Organics into Layered Structures Enables Superior Interface Compatibility and Fast Charge Diffusion for Dendrite-Free Zn Anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(4): 1682–1693.
- [18] YAN J P, YE M H, ZHANG Y F, et al. Layered Zirconium Phosphate-Based Artificial Solid Electrolyte Interface with Zinc Ion Channels Towards Dendrite-Free Zn Metal Anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134227.
- [19] NIU F E, BAI Z C, MAO Y Y, et al. Rational Design of MWCNTs@Amorphous Carbon@MoS₂: Towards High Performance Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139933.
- [20] SUN Y, JIAN Q P, WANG T S, et al. A Janus Separator Towards Dendrite-Free and Stable Zinc Anodes for Long-Duration Aqueous Zinc Ion Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 81: 583–592.
- [21] LUO Z X, REN L B, CHEN Y M, et al. Regulating the Interface Chemistry of Separator to Normalize Zinc Deposition for Long Lifespan Zn Batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148448.
- [22] WU F F, DU F K, RUAN P C, et al. Regulating Zinc Deposition Behaviors by Using a Functional PANI Modification Layer on a Separator for High Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(21): 11254–11263.
- [23] CAO J, ZHANG D, GU C, et al. Modulating Zn Deposition via Ceramic-Cellulose Separator with Interfacial Polarization Effect for Durable Zinc Anode[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106322.
- [24] LÜ S J, SU M Y, LI Z, et al. Hydrophilic-Zincophobic Separator Enabling by Crystal Structure Regulation Toward Stabilized Zn Metal Anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(27): 2315910.
- [25] CASAS X, NIEDERBERGER M, LIZUNDIA E. A Sodium-Ion Battery Separator with Reversible Voltage Response Based on Water-Soluble Cellulose Derivatives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29264–29274.
- [26] CHEN W H, ZHANG L P, LIU C T, et al. Electrospun Flexible Cellulose Acetate-Based Separators for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Stability and Excellent Wettability: The Role of Interface Chemical Groups[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 23883–23890.
- [27] LI Z L, YE L, ZHOU G Q, et al. A Water-Gating and Zinc-Sieving Lignocellulose Nanofiber Separator for Dendrite-Free Rechargeable Aqueous Zinc Ion Battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141160.
- [28] WAQAS M, ALI S, FENG C, et al. Recent Development in Separators for High-Temperature Lithium-Ion Batteries[J]. *Small*, 2019, 15(33): 1901689.
- [29] WOOTTAPANIT P, YANG C W, CAO J, et al. Inhibition of Zinc Dendrite Growth by WC-Cellulose Separators for High-Performance Zinc-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(20): 10578–

- 10584.
- [30] CAO J, ZHANG D D, GU C, et al. Modulating Zn Deposition via Ceramic-Cellulose Separator with Interfacial Polarization Effect for Durable Zinc Anode[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106322.
- [31] KIM P J, KIM K, POL V G. A Comparative Study of Cellulose Derived Structured Carbons on the Electrochemical Behavior of Lithium Metal-Based Batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 19: 179–185.
- [32] YANG X P, WU W L, LIU Y Z, et al. Chitosan Modified Filter Paper Separators with Specific Ion Adsorption to Inhibit Side Reactions and Induce Uniform Zn Deposition for Aqueous Zn Batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137902.
- [33] WANG Z N, HU M L, YU X Y, et al. Uniform and Porous Nacre-Like Cellulose Nanofibrils/Nanoclay Composite Membrane as Separator for Highly Safe and Advanced Li-Ion Battery[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119622.
- [34] LIU X M, KONG F G, WANG Z R, et al. Strontium Titanate Modified Separator Regulates Ion Flux to Stabilize Aqueous Zinc Ion Battery Anodes[J]. Scripta Materialia, 2023, 233: 115520.
- [35] ZHANG X T, LI J X, QI K W, et al. An Ion-Sieving Janus Separator Toward Planar Electrodeposition for Deeply Rechargeable Zn-Metal Anodes[J]. Advanced Materials, 2022, 34(38): 2205175.
- [36] WU G, ZHU R J, YANG W H, et al. Extension of Aqueous Zinc Battery Life Using a Robust and Hydrophilic Polymer Separator[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(33): 2316619.
- [37] QIN H Y, CHEN W J, KUANG W, et al. A Nature-Inspired Separator with Water-Confined and Kinetics-Boosted Effects for Sustainable and High-Utilization Zn Metal Batteries[J]. Small, 2023, 19(20): 2300130.

(责任编辑: 李 涛)

Preparation and Properties of TiO₂/CNF Composite Separator for Zinc Ion Battery

ZHAO Shaolong, LIU Wenyong

(Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, School of Packaging Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The practical application of zinc ion batteries (ZIBs), a promising large-scale energy storage system, is limited by the lack of mechanical strength, large thickness and high interfacial impedance of traditional glass fiber separators, which seriously restrict the cycling stability of zinc anodes. Therefore, the development of new separators that can effectively inhibit the growth of dendrites and thus enhance the stability of zinc anodes remains a key challenge to be tackled. For this purpose, a TiO₂-modified composite separator based on cellulose nano fibre (CNF) was designed, aiming to enhance the cycle life of the battery by modulating the zinc ion transport process. By exploring the effects of TiO₂ loading on the performance of the separator, it was found that the 15%TiO₂/CNF separator exhibited excellent mechanical properties, which ensured adequate safety of the assembled battery. Its assembled Zn||Zn symmetric batteries can also operate stably at high current densities, ensuring the stability of the batteries. The assembled Zn||MnO₂ full cell has excellent durability and superior capacity retention, with a capacity retention up to 71% after 1000 cycles. The prepared TiO₂/CNF separator based on the direct interface engineering strategy provides a new idea for the preparation of high-performance zinc ion battery separators.

Keywords: cellulose; zinc ion battery; separator; modification strategy; titanium dioxide