

分类号: TM215

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220127



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 水系锌电池细菌纤维素基凝胶电
解质的研究与应用

论 文 作 者 黄硕

校 内 导 师 闫文其、桂凯旋

校 外 导 师 胡如国

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 锌离子电池电解质

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号: TM215
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2220220127

水系锌电池细菌纤维素基凝胶电解质的研究与应用

Research and application of bacterial cellulose-based gel
electrolytes for aqueous zinc-ion batteries

学生姓名: 黄硕

校内导师: 闫文其、桂凯旋

校外导师: 胡如国

专 业: 材料与化工

研究方向: 锌离子电池电解质

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

黄 硕

日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：黄 硕 指导教师签名：程凯旋

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

水系锌电池细菌纤维素基凝胶电解质的研究与应用

摘 要

水系锌离子电池（Aqueous zinc-ion batteries, AZIBs）因高安全性、低成本及锌金属资源丰富等优势，在储能领域备受关注。但因锌负极枝晶不可控生长、电极与电解质之间的副反应、正极材料溶解等问题，限制了其进一步发展。凝胶电解质成为解决这些问题的关键方向，其中细菌纤维素基凝胶电解质因生物可降解性、生态可持续性等特点备受关注。本研究聚焦于 AZIBs 的细菌纤维素基凝胶电解质，制备了三种不同的凝胶电解质，并对其性能进行了研究。

（1）采用细菌纤维素（Bacterial cellulose, BC）分散液和海藻酸钠（Sodium alginate, SA）的混合体系，利用模具并蒸发溶剂制备 BC-SA 凝胶电解质。BC-SA 通过与 Zn^{2+} 发生交联反应构建双网络结构，该双网络凝胶电解质中含有大量的羧基，羧基通过引导和限制 Zn^{2+} 的迁移，提高 BC-SA 的离子电导率并促进 Zn^{2+} 均匀沉积。以 BC-SA 组装的锌对称电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 电流下，可实现 1400 h 的稳定循环。在 Zn|BC-SA|NVO 全电池中，以 5 A g^{-1} 的电流循环 1000 圈后，放电比容量达 138.9 mAh g^{-1} ，容量保持率为 83.5%。BC-SA 凝胶电解质具备良好的电化学稳定性，为 AZIBs 新型电解质的研究提供了新思路。

（2）凝胶电解质中较差的机械性能会破坏电池的结构稳定性。因此这部分采用原始 BC 膜为基础，并经过磺化反应将磺酸基团接枝

到纤维素链上，制备了磺化细菌纤维素凝胶电解质（Sulphonated bacterial cellulose, SBC）。实验结果表明 SBC 具有 167 MPa 高抗拉强度。在纤维素链上的磺酸盐基团可以有效抑制 SO_4^{2-} 迁移，同时增强 Zn^{2+} 的运输。这些特性确保了均匀的 Zn^{2+} 通量，并防止了锌枝晶的形成。在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 下锌对称电池可稳定循环 1200 h 以上，且在高密度电流下（ 5 mA cm^{-2} , 10 mAh cm^{-2} ），可稳定充放电 600 h。在 Zn|SBC|NVO 的软包电池中，实现了高达 21.6 mg cm^{-2} 正极质量负载，放电容量达到 1.16 Ah。SBC 凝胶电解质提升了电池的可靠性和能量密度，在大规模储能应用方面前景广阔。

（3）凝胶电解质中高含水量会影响电池的稳定性和安全性。鉴于此，在原始 BC 膜中原位合成聚丙烯酰胺（Polyacrylamide, PAM），制备了贫水的 BC-PAM 双网络半固态凝胶电解质。PAM 的加入有效降低了凝胶电解质的游离水，减少了电极和电解质间的副反应。双网络结构增强了凝胶电解质的机械性能，并抑制锌枝晶生长。相比于原始 BC 膜 68.1% 的含水量，BC-PAM 凝胶电解质含水量仅为 20.5%。使用 BC-PAM 组装的锌对称电池中，在 0.5 mA cm^{-2} , 0.5 mAh cm^{-2} 电流下能稳定运行 1300 小时，在 Zn|BC-PAM|NVO 全电池中，2000 次循环后容量保持率高达 92.6%，并且在软包电池应用中展现实际价值。

关键词：水系锌离子电池，细菌纤维素，凝胶电解质，生物聚合物，锌枝晶

RESEARCH AND APPLICATION OF BACTERIAL CELLULOSE-BASED GEL ELECTROLYTES FOR AQUEOUS ZINC-ION BATTERIES

ABSTRACT

Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have attracted much attention in the field of energy storage due to the advantages of high safety, low cost and abundant zinc metal resources. But their further development has been limited by the uncontrollable growth of zinc anode dendrites, side reactions between electrodes and electrolyte, and dissolution of cathode materials. Gel electrolytes have become a key direction to solve these problems, among which bacterial cellulose-based gel electrolytes have attracted much attention due to their biodegradability and ecological sustainability. In this study, focusing on bacterial cellulose-based gel electrolytes for AZIBs, three different gel electrolytes were prepared and their performances were investigated.

(1) A mixed system of bacterial cellulose (BC) dispersion and sodium alginate (SA) was used to prepare the BC-SA gel electrolyte, and the BC-SA constructed a dual network structure by cross-linking reaction with Zn^{2+} . The dual network gel electrolyte contained a large number of carboxyl

groups, which increased the ionic conductivity of BC-SA and promoted the uniform deposition of Zn^{2+} by guiding and restricting the migration of Zn^{2+} . The Zn-symmetric battery assembled with BC-SA can achieve a stable cycling of 1400 h at 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} , and a discharge specific capacity of 138.9 mAh g^{-1} with a capacity retention rate of 83.5% after 1000 cycles at 5 A g^{-1} multiplication rate in a Zn|BC-SA|NVO full cell. The BC-SA gel electrolyte possesses good electrochemical stability and is a novel electrolyte for AZIBs. The gel electrolyte of BC-SA has good electrochemical stability, which provides a new idea for the research of new electrolytes for AZIBs.

(2) The poorer mechanical properties in gel electrolytes will destroy the structure of the battery. Therefore, in this part, the sulfonated bacterial cellulose gel electrolyte (SBC) was prepared by using the original BC membrane as the basis and grafting the sulfonic acid group onto the cellulose chain through the sulfonation reaction. The experimental results showed that the SBC had a high tensile strength of 167 MPa. The sulfonate groups on the cellulose chains can effectively inhibit SO_4^{2-} migration while enhancing Zn^{2+} transport. These properties ensure uniform Zn^{2+} flux and prevent the formation of zinc dendrites. Zinc symmetric cells can be stably cycled for more than 1200 h at 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} , and can be stably charged and discharged for 600 h at high density currents (5 mA cm^{-2} , 10 mAh cm^{-2}). up to 21.6 mg cm^{-2} cathode mass loading was achieved with a

discharge capacity of 1.16 Ah in Zn|SBC|NVO's soft pack batteries. The SBC gel electrolyte enhances the reliability and energy density of the battery, which is promising for large-scale energy storage applications.

(3) The high water content in the gel electrolyte seriously affects the stability and safety of the battery. In view of this, a water-poor BC-PAM dual-network semisolid gel electrolyte was prepared by introducing polyacrylamide (PAM) in situ into the pristine BC membrane. the addition of PAM effectively reduces the free water of the gel electrolyte, which reduces the side reactions between the electrode and the electrolyte. The dual network structure enhanced the mechanical properties of the gel electrolyte and inhibited the growth of zinc dendrites. Compared with the 68.1% water content of the BC membrane, the BC-PAM gel electrolyte maintained a lower water content (20.5%). In the zinc symmetric battery assembled with BC-PAM, it was able to operate stably for 1300 hours at 0.5 mA cm^{-2} and 0.5 mAh cm^{-2} . In the Zn|BC-PAM|NVO full cell, the capacity retention rate was as high as 92.6% after 2000 cycles, and it shows real value in pouch cell applications.

Huang Shuo (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Gui Kaixuan and Yan Wenqi

KEY WORDS: aqueous zinc-ion batteries, bacterial cellulose, gel electrolytes, biopolymers, zinc dendrites

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水系锌离子电池概述.....	2
1.2.1 水系锌离子电池工作原理.....	2
1.2.2 水系锌离子电池的关键问题.....	3
1.3 生物聚合物凝胶电解质在锌离子电池的应用.....	5
1.3.1 纤维素基水凝胶电解质.....	5
1.3.2 海藻酸盐基水凝胶电解质.....	7
1.3.3 壳聚糖基水凝胶电解质.....	8
1.4 细菌纤维素概述.....	9
1.4.1 细菌纤维素的理化性质.....	10
1.4.2 功能化细菌纤维素水凝胶制备及发展.....	11
1.5 课题设计思路和主要研究内容.....	12
第 2 章 实验药品和实验研究方法.....	14
2.1 实验药品和实验仪器.....	14
2.1.1 实验试剂及药品.....	14
2.1.2 实验设备.....	14
2.2 材料物理化学表征方法.....	15
2.2.1 傅里叶红外光谱.....	15
2.2.2 扫描电子显微镜.....	16
2.2.3 拉伸强度分析.....	16
2.2.4 X 射线衍射分析.....	16
2.2.5 孔隙率与电解液吸收能力分析.....	16
2.2.6 接触角分析.....	17

2.3 电化学性能测试及分析.....	17
2.3.1 电极制备.....	17
2.3.2 电池的组装.....	18
2.3.3 电化学性能测试.....	19
第 3 章 细菌纤维素/海藻酸钠复合凝胶电解质的制备与性能研究	20
3.1 引言.....	20
3.2 BC-SA 的制备及交联机理研究.....	20
3.3 BC-SA 物理化学性能分析	21
3.3.1 微观形貌分析.....	21
3.3.2 EDS 能谱分析	23
3.3.3 傅里叶红外光谱分析.....	24
3.3.4 离子电导率.....	25
3.3.5 活化能分析.....	25
3.3.6 抗腐蚀性能分析.....	26
3.3.7 生物降解实验.....	26
3.4 电化学性能分析.....	27
3.4.1 锌对称电池循环性能分析.....	27
3.4.2 锌对称电池倍率性能分析.....	27
3.4.3 库伦效率分析.....	28
3.4.4 锌沉积行为分析.....	28
3.4.5 Zn NVO 全电池性能分析	30
3.5 本章小结.....	35
第 4 章 磺化细菌纤维素凝胶电解质的制备与性能研究.....	36
4.1 引言.....	36
4.2 SBC 凝胶电解质制备	36
4.3 SBC 凝胶电解质物理化学性能	37
4.3.1 微观形貌分析.....	37
4.3.2 傅里叶红外光谱分析.....	38
4.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析	39

4.3.4 XRD/结晶度分析	39
4.3.5 力学性能分析.....	40
4.3.6 孔隙率与电解液吸收能力分析.....	41
4.3.7 离子电导率.....	42
4.3.8 活化能.....	42
4.3.9 抗腐蚀性能分析.....	43
4.3.10 生物降解实验.....	43
4.4 电化学性能分析	44
4.4.1 电化学窗口.....	44
4.4.2 锌对称电池循环性能分析.....	45
4.4.3 锌对称电池倍率性能分析.....	45
4.4.4 库伦效率分析.....	46
4.4.5 锌沉积行为分析.....	46
4.4.6 Zn NVO 全电池性能分析	48
4.5 模拟计算	53
4.6 本章小结	54
第 5 章 细菌纤维素/聚丙烯酰胺复合凝胶电解质的制备与性能研究	56
5.1 引言	56
5.2 BC-PAM 的制备	56
5.3 BC-PAM 物理化学性能分析	57
5.3.1 微观形貌分析.....	57
5.3.2 BC-PAM 的含水量.....	57
5.3.3 傅里叶红外光谱分析.....	58
5.3.4 BC-PAM 的接触角测试.....	59
5.3.5 离子电导率.....	59
5.3.6 活化能分析.....	60
5.3.7 抗腐蚀性能分析.....	61
5.4 电化学性能分析	61
5.4.1 锌对称电池循环性能分析.....	61

5.4.2 锌对称电池倍率性能分析.....	62
5.4.3 库伦效率分析.....	63
5.4.4 锌沉积行为分析.....	63
5.4.5 Zn NVO 倍率性能分析.....	65
5.4.6 Zn NVO 循环性能分析.....	66
5.4.7 软包电池.....	67
5.5 本章小结	68
结论.....	69
参考文献.....	70
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	79
致 谢.....	80

第 1 章 绪论

1.1 引言

可充电电池及其它电化学储能系统对于应对全球性的能源难题具有举足轻重的地位^[1,2]。鉴于其卓越的能量密度与持久的循环性能，锂离子电池（Lithium ion batteries, LIBs）当前在储能及电子产品领域占据着主导地位，被视为未来电动汽车及大规模电网储能解决方案的首选技术^[3,4]。然而，随着对锂资源的有限性、高昂成本以及潜在安全风险的日益关注，这些因素制约了 LIBs 在大规模应用领域的发展潜力，迫切需要探索并开发低成本、高安全性的替代品，以实现性能与经济性的双重提升。

AZIBs 因高安全性，成本低等展现出独特的潜力与优势。更重要的是，锌负极具有高的理论容量，在水性电解质中合适的氧化还原电位，以及与其他金属材料相比相对较低的极化率^[5-9]。锌金属的这些优点引发了人们对水溶液锌离子电池的研究兴趣。但 AZIBs 也面临着许多挑战：锌负极不可控的枝晶生长可能刺穿隔膜，造成电池短路，妨碍电池正常运行^[10,11]。锌负极的腐蚀会在电池运行期间消耗活性锌和电解液，缩短寿命并降低 AZIBs 的库仑效率。电极和自由水分子之间的直接接触引起析氢反应（Hydrogen evolution reaction, HER）和析氧反应（Oxygen evolution reaction, OER）^[12,13]，导致电池膨胀，在严重的情况下，引起爆炸^[14]。正极材料的溶解导致活性材料的耗尽和锌金属负极的钝化^[15]，致使 AZIBs 的电化学性能和寿命的显著劣化。

迄今为止，为克服现有挑战，已实施多种策略，包括设计含有表面涂层的锌负极^[16]，引入电解质添加剂^[7, 17]，开发聚合物凝胶电解质^[18-20]和隔膜的改性^[21]。其中，凝胶电解质作为一种介于液态和固态之间的电解质形态，兼具液态电解质的流动性和固态电解质的优势。其独特的性质有效解决了传统固态电解质与电极材料接触面积不足的问题，因而在电化学领域引起了广泛的研究关注。传统 AZIBs 并未充分适应现有需求，故需探索并研制具备轻量化、薄型化以及集成化特性的柔性或可拉伸元件，以满足特定应用的复杂要求。凝胶电解质展现出显著优势，包括提升安全性、确保无泄漏现象，并具备与不同类型的隔膜兼容的能力。

此外，它们还支持灵活设计的能量储存装置的开发与应用。这些属性使凝胶电解质成为推动水系锌离子电池在柔性电子产品领域应用的核心材料，其优越性在于能够满足该技术对高能量密度、长循环寿命以及可弯曲性的需求。

1.2 水系锌离子电池概述

锌电池的发展是从 200 多年前伏打电池的发明开始（图 1-1）。从那时起，采用碱性电解质（如 Zn-Ni，Zn-Ag 电池）的锌基电池得到了迅速发展^[22-24]。但是，它主要是一次电池，这主要是由于锌在碱性体系中发生严重的副反应，因此其可逆性受到限制。直到 1986 年，Yamamoto 等人一直在研究可充电的 Zn-MnO₂ 电池采用温和 ZnSO₄ 系统^[25]，这为弱酸可充电 AZIBs 提供了先例。2012 年，Kang 等人提出了 AZIBs 的概念，并首次证明了二氧化锰材料可以可逆地嵌入/脱嵌 Zn²⁺^[26]。从那时起，人们付出了巨大的努力来开发和探索高性能电极材料，并提高锌负极在近中性或弱酸电解质中的稳定性。商用锌箔的粗糙表面很容易导致 Zn²⁺ 的不规则沉积。因此，实现锌负极在水性电解质中的稳定性和可逆性是当前研究的核心。

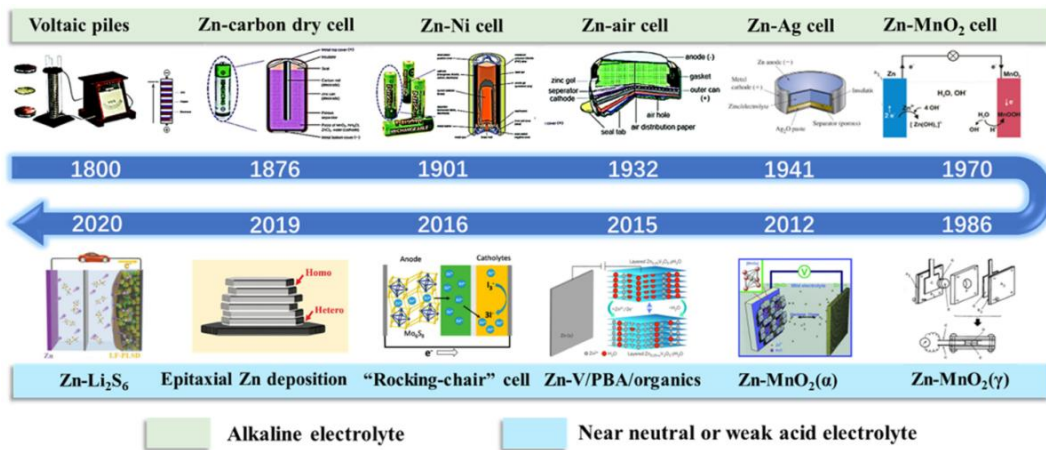


图 1-1 AZIBs 的开发时间表^[27]

1.2.1 水系锌离子电池工作原理

AZIBs 通常架构包括正极材料、隔膜、锌负极以及电解质溶液这四个关键组件。其能量存储机制的关键在于所选正极材料及电解质的特性。在碱性电解质溶液中，锌负极通常表现出剥离/镀覆过程，而正极包括 MnO₂、Ni(OH)₂、Ag₂O、空气电极等在内的多种电极材料均展现出在氢离子作用下的转换反应特性^[28,29]。

例如，图 1-2 传统碱性 Zn-MnO₂ 电池（ZMB）的反应机理可表示如下：

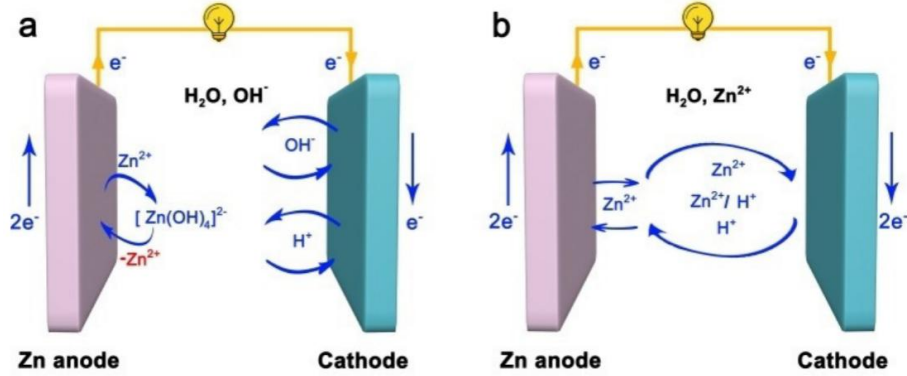
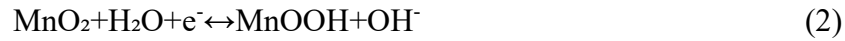


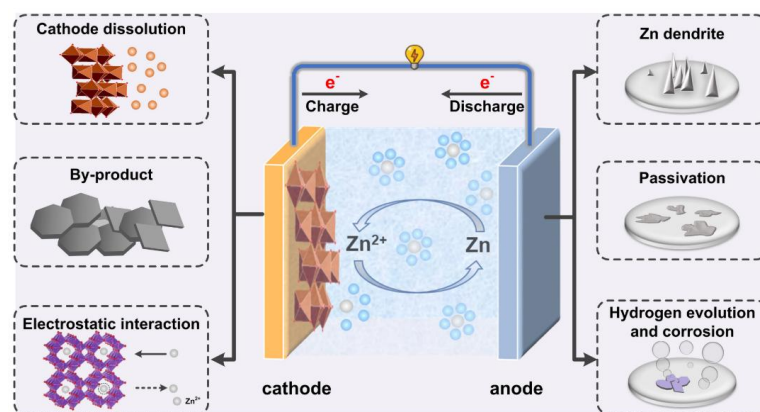
图 1-2 (a) 碱性 AZIBs 的电化学原理；(b) 可充电的 AZIBs^[30]

此外，传统上的 AZIBs 在中性或弱酸性电解质中的能量存储过程主要依赖于 Zn²⁺的可逆嵌入与脱出反应^[31,32]。在放电过程中，锌在负极发生氧化反应，转化为可溶性的 Zn²⁺，离子随后迁移至电解质溶液中。与此同时，电解液中的 Zn²⁺在正极处嵌入，实现电荷的补偿和化学反应的平衡。在充电阶段，Zn²⁺自正极迁移至电解质溶液，并在此过程中，电解质溶液内的 Zn²⁺接收电子，在锌负极表面上沉积形成镀层。

1.2.2 水系锌离子电池的关键问题

目前，AZIBs 的研究主要集中在电极材料及其工作机理的探索和优化上^[33-35]。但新兴的储能技术仍面临着一些不可避免的问题。如图 1-3 所示，正极的构成涉及电极材料的溶解过程，并伴随有副产物的生成。在负极中，锌枝晶的形成以及伴随的副反应是两个关键过程，它们对电池性能产生显著影响^[36,37]。

正极溶解现象在各类水性电池体系中普遍存在。正极材料的溶解不仅降低了活性物质的有效利用效率，还引发了结构的退化与性能的逐步损耗现象。因此，解决正极材料的溶解被视为 AZIBs 商业应用的关键问题之一。正极材料的范畴涉及多种类型，如锰基材料^[38-40]、钒基材料^[41]、普鲁士蓝类似物^[42]、层状硫化物和硒化物。上述元素通常在水溶液状态下呈现溶解状态，其溶解性特别涉及钒和锰的溶解过程。

图 1-3 AZIBs 中正极和负极的关键问题^[43]

同样，负极上也存在一些不可忽视的挑战。例如，锌金属负极和水性电解质的界面处的问题导致活性锌不可逆消耗。这些界面问题还包括锌枝晶或“死锌”的形成、HER、腐蚀和钝化等。尽管这些界面问题背后的具体机制在碱性电解质或中性和温和电解质中可能略有不同，但它们在 AZIBs 中普遍存在，并显著降低电池性能和寿命。

锌枝晶的生成通常归不均匀沉积 Zn^{2+} 的无序二维扩散现象^[44, 45]。在优先成核位点， Zn^{2+} 聚积以促成初始晶须的形成。随后，锌沉积倾向聚焦于枝晶突起的最低表面区域。在锌突起的尖端区域存在非均匀的电场分布，尖端区域的电场强度显著高于其他位置，促使锌离子倾向于聚集于表面能最低的区域，即通常为初始晶须的突起部分，此现象称为“尖端效应”。该效应导致 Zn^{2+} 在尖端处优先沉积，并促进枝晶生长^[46, 47]。此外，一般酸性环境下，电池的 HER 容易发生^[48]。不可逆的 HER 会消耗电解质溶液，并伴随产生氢气，这一过程不仅会导致电池内部压力增加进而引发鼓包现象，还显著地损害了电池的整体性能及寿命。在负极材料上，腐蚀过程主要表现为自腐蚀与电化学腐蚀两种形式。在碱性电解质环境中，锌的自腐蚀现象较为普遍，其根源在于锌及其氧化物的氧化还原电位显著低于氢的析出电位。在中性或软酸性电解质体系中，材料的自腐蚀现象受到抑制^[14, 49]。AZIBs 的充放电循环中，除腐蚀及 HER 外，锌负极表面还会经历钝化现象。鉴于局部氢氧根浓度的提升， Zn^{2+} 易于与 OH^- 发生副反应，这一过程会导致在锌负极表面生成绝缘性质的沉积物，进而引发锌负极的钝化现象。该过程显著降低了负极材料的电导率，增加了界面处的电阻，同时减少了锌沉积的活性晶核形成位置，进而导致了较差的镀层/剥离库伦效率。这些不可逆的析氢、腐蚀与钝化副反应共同构成了侵蚀电池电解液资源、消耗锌离子储备，并进而损害电池性

能及缩短其使用寿命的核心机制。

1.3 生物聚合物凝胶电解质在锌离子电池的应用

尽管 AZIBs 展现出良好的发展前景，但其发展也面临诸多挑战，业界已采用多种方法，具体措施涉及锌负极表面涂层的设计、聚合物凝胶电解质（Gel polymer electrolyte, GPE）的开发以及隔膜的改良等。最近，凝胶电解质在 AZIBs 中的应用引起了极大的关注（图 1-4）。与化学制备的凝胶电解质相比，基于生物质聚合物的凝胶电解质由于其生物可降解性、生态可持续性和丰富的自然储量而受到广泛研究^[50,51]。海藻酸钠、壳聚糖、纤维素和蛋白质等生物质聚合物含有丰富的官能团，包括羧基(-COO-)、羟基(-OH)、酯(-COO-)、醛(-CHO)、磺酸(-SO₃H)等。这些官能团在抑制 AZIBs 中 HER 等副反应的产生和延缓锌负极的腐蚀方面起着至关重要的作用^[52]。此外，AZIBs 的生物聚合物凝胶电解质也可能表现出独特的功能，如自我修复^[53]和抗寒性^[54]。功能性生物聚合物凝胶电解质的进步为适应不可预测的未来环境奠定了至关重要的基础，然而，目前对于其在 AZIBs 中的具体作用机制、实际应用效果评估以及大规模制备工艺的优化等方面，仍存在诸多研究空白与待解决的问题。接下来，将探讨不同生物聚合物凝胶电解质在锌离子电池中的具体应用。

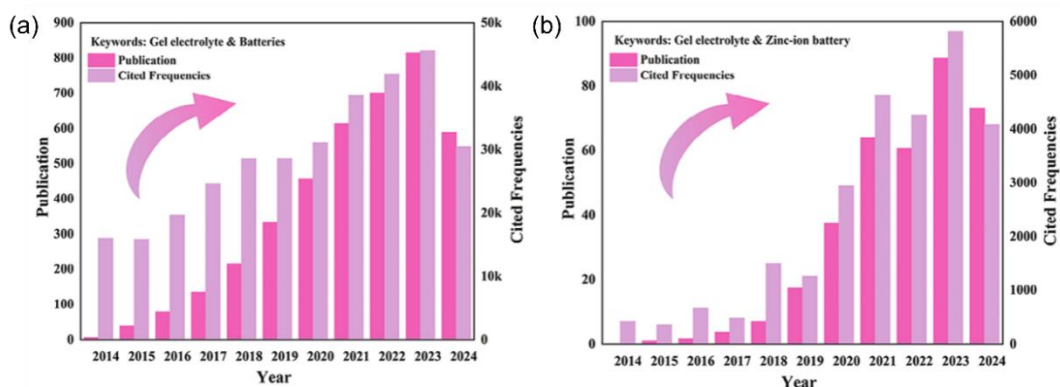


图 1-4 (a) Web of Science 上关键词“凝胶电解质和电池”；(b)“凝胶电解质和锌离子电池”的发表文献和被引频次结果^[55]

1.3.1 纤维素基水凝胶电解质

纤维素，作为植物细胞壁结构的基本单元，是一种普遍存在于自然界中的主要有机聚合物，广泛分布于地球上的各种植物组织中。这是一种由 β -glucose 单体通过 β -1,4-糖苷键聚合而成的多糖类化合物，其一般化学式可表示为

$(C_6H_{10}O_5)_n$ ^[56]。“n”代表葡萄糖分子的数量,其值通常位于几百至上千之间。尽管天然纤维素固有的非水溶性特性限制了其在某些应用中的直接利用,但过去一个世纪见证了大量水溶性纤维素衍生物的创新开发^[57]。

这些衍生物被赋予不同的官能团,往往经过可行的制备工艺,并提供成本效益,使它们成为在 AZIBs 中用作水凝胶电解质的绝佳选择。最近,研究人员报道了在分子水平上设计和考虑的纤维素基水凝胶电解质的卓越机械性能。此外,他们还增强了水凝胶与水的结合能力和与锌的配位能力,旨在实现无锌枝晶的性能和抑制副反应。此外,在无机盐溶液中制备的纤维素基水凝胶引起了研究人员的关注。例如,Zhou 等人提出限制电解质水溶液结合水的细菌纤维素(BC)^[58],由 3D 互连网络组成的多功能 BC 基膜可以通过氢键将水分子结合并保留在纤维骨架表面。图 1-5(a-c)显示该过程将附着的水分子从自由状态转化为结合状态。由于 BC 水凝胶的强界面保水能力和稳健的机械性能,当使用贫液体电解质时,锌负极可以稳定地循环而没有枝晶形成。同时,采用 BC 凝胶电解质的 Zn||NVO 全电池在 5 A g^{-1} 下 1000 次循环保持了 83% 的容量(图 1-5 d),证明了 AZIBs 与 BC 结合的水性电解质的应用潜力。

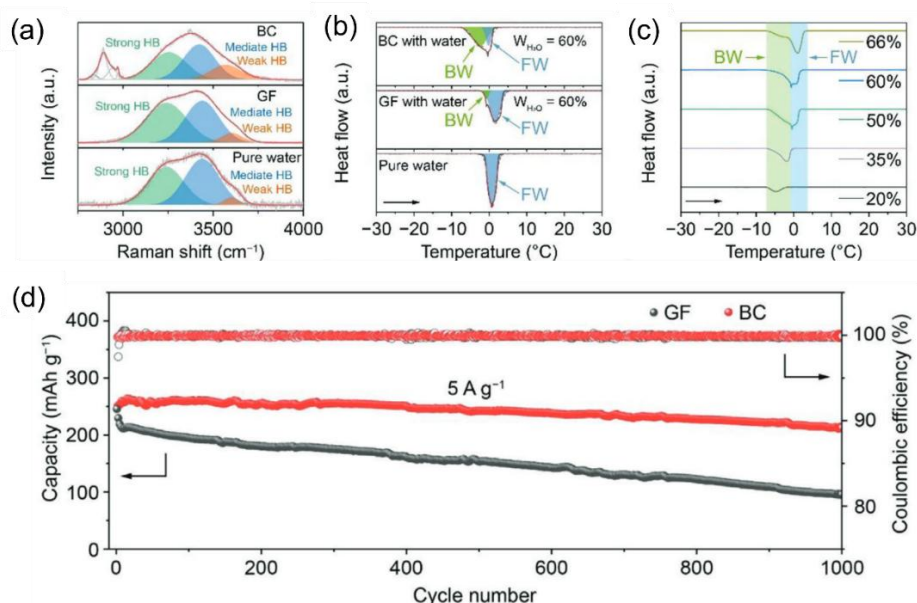


图 1-5 (a) BC ($W_{H_2O} = 60\%$)、GF 膜 ($W_{H_2O} = 60\%$) 和纯水的拉曼光谱,具有由强氢键(HB)振动、中等 HB 振动和弱 HB 振动拟合的峰; (b) 纯水、BC ($W_{H_2O} = 60\%$) 和 GF ($W_{H_2O} = 60\%$) 中冻结的差示扫描量热法(DSC)曲线和拟合曲线; (c) 具有不同水分数的 BC 的 DSC 曲线; (d) 在 5 A g^{-1} 下的长时间循环性能^[58]

1.3.2 海藻酸盐基水凝胶电解质

海藻酸盐是一种来源于褐藻的细胞壁基质的天然阴离子多糖^[59]。海藻酸盐中海藻酸钠 (SA) 是最重要的水溶性海藻酸盐, 其特征是大量的羟基和羧基沿其聚合物主链分布^[60], 它由 β -D-mannuronic 酸 (M) 和 α -L-guluronic 酸 (G) 两个单体组成, 形成嵌段共聚物结构。G 与 M 单位的不同比例导致不同的分子结构, 这将直接影响 SA 的性能^[61]。值得注意的是, 不同比例和 G 和 M 单位排列的 SA 表现出不同的生物学特性。在低 pH 下, 以 M 片段为主的 SA 具有较高的亲水性。此外, G 单位的相对长度是海藻酸盐形成凝胶能力的重要标准^[62]。因此, G 和 M 单元的比例和排列将决定 SA 的糊化效果。

此外, 溶剂的酸碱度、SA 聚合物链的长度、交联剂的种类和浓度也会影响 SA 水凝胶的形成和性能。其他种类的海藻酸盐水凝胶通常是用 SA 溶液或水凝胶进行离子交换合成的, 如海藻酸钙和海藻酸锌凝胶。海藻酸盐水凝胶展现出丰富的表面化学官能团特性, 并且因其高度的亲水性和卓越的生物相容性而被广泛应用于多种领域^[60]。它普遍被应用于 AZIBs 的电解质中, 显著提升了电池的电化学特性和安全性。Wang 等人报道了一种通过中间体 SA 和聚合物界面电子-离子双传输通道 (EIDC) 协同作用的新型凝胶电解质^[63], 图 1-6 (a-b) 显示复合水凝胶可以通过 SA 重塑 Zn^{2+} 的溶剂化结构, EIDC 聚合物层构建电子-离子双传输通道, 调节 Zn^{2+} 的迁移, 实现快速稳定的 Zn 电镀/剥离。图 1-6 (c) 使用 SA/EIDC 凝胶电解质的锌对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下长达 6750 h 的循环寿命, 并且在图 1-6 (d) 的高电流密度下实现快速离子转移动力。此外, SA/EIDC 凝胶的锌电极的累积容量达到 20.5 Ah cm^{-2} (图 1-6 e), 超过了最近报道的准固体电池。这项创新工作不仅展示了开发高性能和稳定的水性 AZIBs 的有前途的战略, 而且还为能够推动储能技术边界的先进水电解质系统的设计开辟了道路。

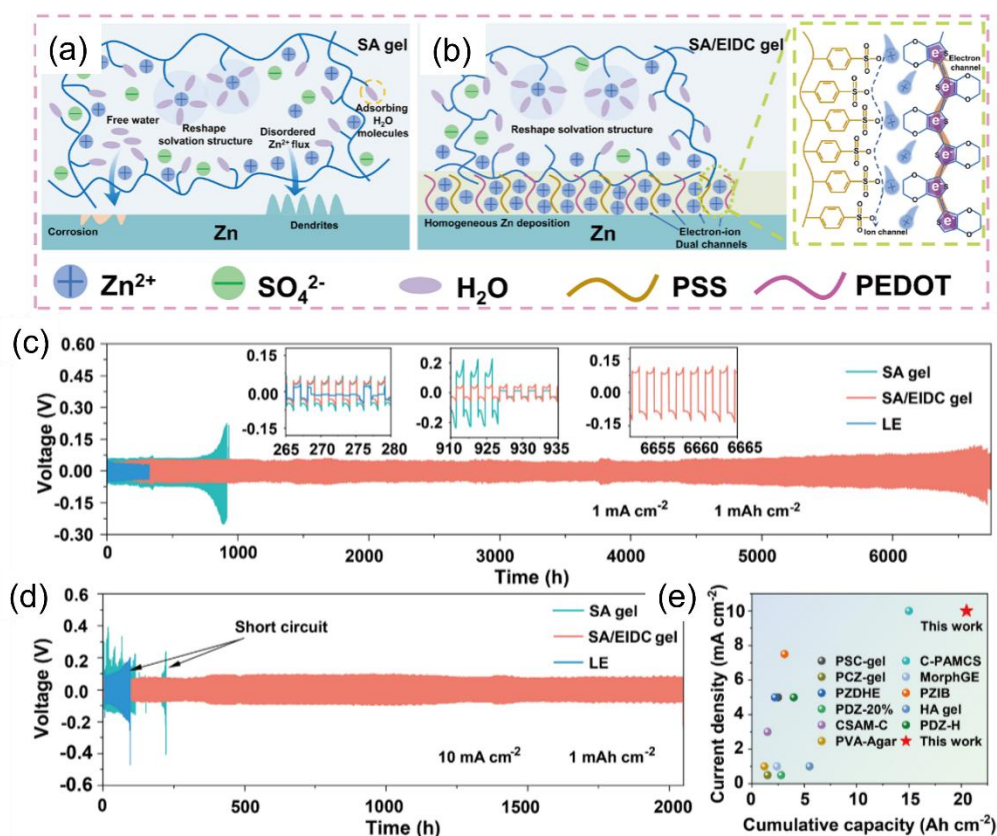


图 1-6 (a) SA 凝胶电解质和 (b) SA/EIDC 凝胶电解质中的锌负极的示意图; (c) 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 和 (d) 10 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 锌对称电池循环寿命测试; (e) 比较了 SA/EIDC 凝胶对称电池的电流密度和累积容量, 并与文献报道的结果进行了比较^[63]

1.3.3 壳聚糖水凝胶电解质

壳聚糖 (Chitosan, CS) 是一种可生物降解和可回收的生物材料, 广泛存在于软体动物的外壳、昆虫的外骨骼、真菌和藻类中^[64,65]。CS 来源于连续去乙酰化的几丁质^[66], 是一种由氨基葡萄糖和 *n*-乙酰氨基葡萄糖组成的线性半结晶多糖^[67]。由于在聚合物链之间存在许多分子间和分子内氢键以及高水平的乙酰化基团, 几丁质在水溶液中的溶解度受到限制, 其溶解度性能较差。而 CS 从几丁质中去除大量的乙酰基, 从而提高了几丁质的生物可降解性、生物相容性和水溶性。与几丁质相比, CS 因在弱酸性水溶液中溶解度更高, 在水凝胶电解质中得到了更广泛的应用^[60]。

此外, CS 含有羟基和醚基团等阴离子基团, 这有助于它的高吸附能, 脱溶能力和质子储存能力。在水凝胶电解质的形成过程中, CS 骨架中含有大量的羟基和氨基, 它们很容易通过氢键交联, 从而有效地改善了水凝胶的力学性能。此

外, CS 具有优异的成膜能力、优异的亲水性、易于加工和环境友好性, 有助于制膜的调节离子在 AZIBs 电解质中的传输^[68]。例如, Yang 等人通过壳聚糖改性滤纸隔膜^[69], 在弱酸性的 ZnSO_4 水溶液体系内, 壳聚糖分子上的醚官能团通过其氧原子与溶液中的质子发生结合反应。该机制降低了质子的活性水平, 有效地遏制了腐蚀反应及 HER 的发生。此外, 壳聚糖与 Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 展现出相互作用, 这种作用导致了这些离子运输机制的改变。 Zn^{2+} 迁移数从 0.13 显著提升至 0.62。该方法最大程度地减小了阳离子浓度梯度, 从而实现了锌沉积的均匀分布。CS 滤纸应用于 $\text{Zn}||\text{MnO}_2$ 电池, 在 1000 次循环后, 其容量保持率可达 98.4%。此外, 这种电解质显示出阻燃性和生物降解性的好处, 表明壳聚糖作为一种天然绿色聚合物在储能应用中的巨大潜力。

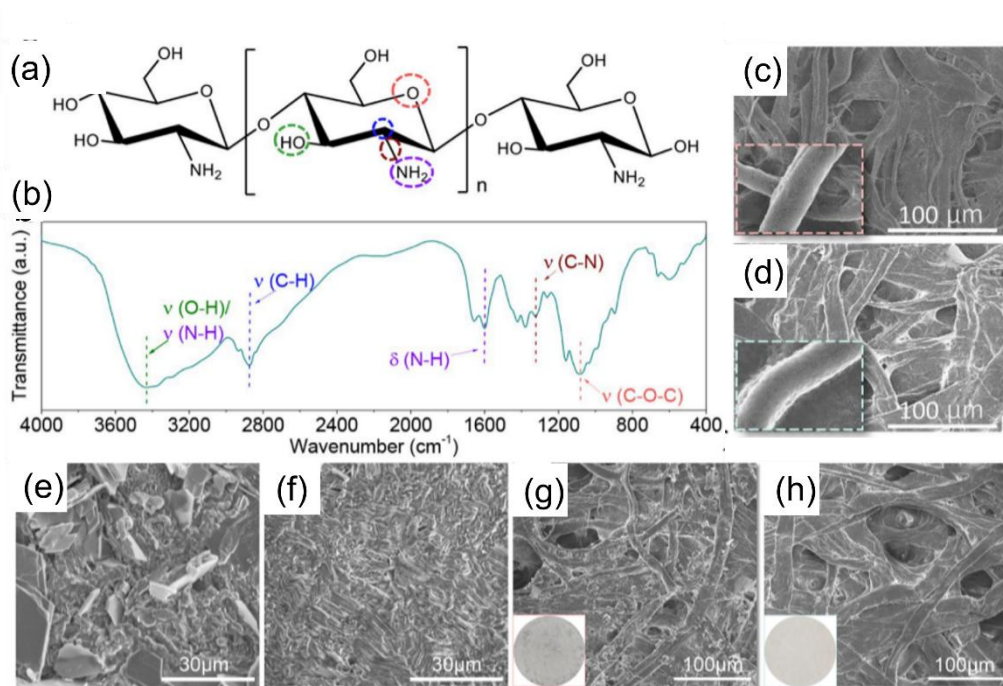


图 1-7 (a) 壳聚糖的结构和 (b) FTIR 光谱; (c) 滤纸 (d) CS-滤纸的 SEM; 在用滤纸 (e)、(g) 或 CS-滤纸 (f)、(h) 循环之后的锌负极和隔膜的 SEM 图像^[69]

1.4 细菌纤维素概述

纤维素不仅是构成植物细胞壁的基础物质, 亦存在于特定种类的细菌及古菌之中。当细菌合成纤维素时, 被称为细菌纤维素 (BC), 并且以极水合的生物膜形式存在。各种细菌种类, 包括属于 *Komagataeibacter*、*Acetobacter*、*Agrobacterium*、

Pseudomonas、*Sarcina* 等的细菌种类，以其产生 BC 的能力而闻名^[70-72]。相比于植物纤维素，BC 展现出极高的薄度，其独特的纳米纤维结构编织成三维网络，显著提升了表面积与体积的比例。这一特性使得 BC 能够与周围环境或相邻成分产生极其强烈且有效的相互作用。该材料展现出卓越的机械性能，和优秀的保水性。此外，由于其纯度、无毒性 and 可生物降解性，BC 日益成为科研领域的焦点对象。作为一种极具前景的生物材料，因其显著的物理化学特性和广泛的应用潜力，在工业与生物医学界均受到了高度关注。

1.4.1 细菌纤维素的理化性质

BC 是通过 β -1-4 糖苷键连接的 β -D-吡喃葡萄糖单元的长链组成，其表面积存在游离羟基^[73-75]。BC 聚合度通常在 2000 到 6000 之间，而植物纤维素的聚合度更高，从 13,000 到 14,000 不等^[76,77]。BC 和植物纤维素具有相同的分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，但与植物纤维素相比，BC 显示出更高的结晶指数、更强的吸水能力和更高的纯度。

BC 结晶指数已被证明在 60%到 81%之间^[78-80]。氢键和范德华力在结晶区域的组织中起着重要作用，有助于材料的坚固性和弹性。氢键还负责 BC 结构内的水分子结合。除了纤维素含量（2 wt.%）和极少量的蛋白质和核酸外，BC 大部分（98 wt.%）是水^[81]。大约 10%的水被认为是游离的散装水，能够轻松渗透并离开 BC 分子结构，而剩余的水通过氢键键合或与可用的羟基相连（图 1-8）^[74]。

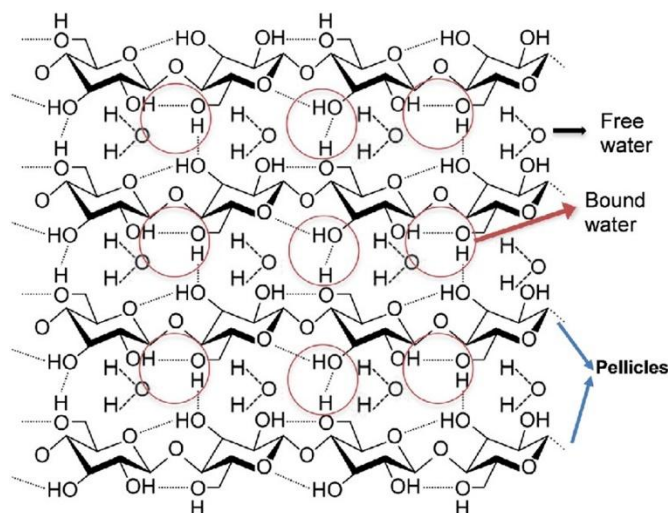


图 1-8 BC 的化学结构及其与游离水和有界水的组织^[82]

此外，BC 以其卓越的机械性能而闻名，尤其是其高拉伸强度、压缩模量和表面积，这可归因于其独特的结构特性^[83]。事实上，与植物纤维素相比，BC 表

现出更高的杨氏模量、更大的吸水能力和更高的纤维纵横比^[84]。BC 机械性能除了其原纤维网络形态外，还高度依赖于纤维素浓度^[85]。元例如，BC 的单丝或微纤丝的杨氏模量估计为 130-140 GPa^[86]。因此，旨在提高 BC 机械性能的研究人员应专注于增加纤维的浓度。卓越的 BC 机械性能也可以归因于其纳米和微米级形态。纳米原纤维的存在有助于提高机械强度，但主要是压缩片材的微观结构，其特征是带状纤维的高平面取向，这是 BC 令人印象深刻的机械性能的原因。总体而言，BC 机械性能主要受纤维素浓度和原纤维网络形态的影响，而纤维素浓度和原纤维网络形态又受样品制备的影响^[87]。这些因素共同使 BC 成为一种具有卓越机械特性的迷人且用途广泛的材料。

1.4.2 功能化细菌纤维素水凝胶制备及发展

为了实现跨领域的广泛应用，有必要整合功能性材料或集成额外组件以显著提升其性能及适用范围。功能性的添加剂被整合至 BC 水凝胶中，旨在赋予其特定功能，如提升机械性能、增强导电性以及优化离子传输效能。制备功能化 BC 水凝胶的方法多样，涵盖了从化学交联、物理交联到复合材料制备的不同形式(图 1-9)，每种方法均旨在赋予水凝胶特定的功能特性以满足不同的应用需求。原位方法涉及在 BC 培养期间直接生成 BC 水凝胶，所制备的 BC 水凝胶以水合状态呈现，展现出与软组织相媲美的吸引人之处在于其机械性能。

为了赋予复合水凝胶特定的功能特性，可以通过在 BC 水凝胶的制备过程中向基质中引入功能性材料来实现这一目的。包括浸渍法和溶解再生法在内的非原位方法在原位生成过程后使 BC 水凝胶发挥作用。浸渍法可以使尺寸较小的功能材料通过溶质交换进入 BC 水凝胶网络，方便易加工。溶出再生方法是在再生剂中重建 BC 水凝胶之前打破 BC 凝胶的分子间相互作用，在此期间可以将功能材料添加到溶解的溶液中。后一种方法允许不同尺寸和表面特性的材料进入系统，从而拓宽了功能性材料的选择范围。

需要注意的是，由于 BC 水凝胶可以用作制造功能器件（如柔性传感器、储能材料）的基材和基质，因此功能材料要么附着在 BC 水凝胶表面，要么分散在 BC 水凝胶内部。当 BC 水凝胶用作生物相容性软基材时，常用的表面涂层方法可以应用于功能化过程^[88]，以及 BC 水凝胶纤维网络内均匀分布功能材料。

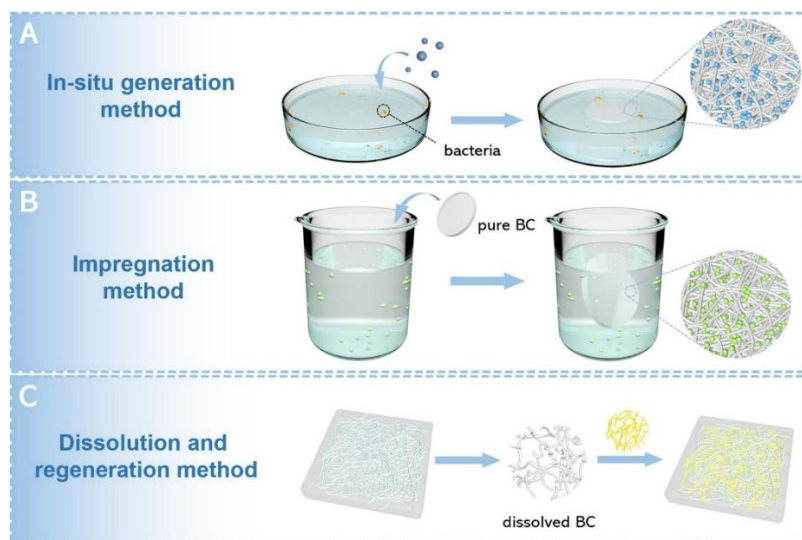


图 1-9 BC 水凝胶的制造和功能化示意图：A 原位法和非原位法，B 浸渍法和 C 溶解和再生^[89]

近年来功能化水凝胶被广泛研究和应用^[90]。其中，天然聚合物基水凝胶具有不可替代的可降解性、环境友好性和低细胞毒性等优点，使其广泛应用于储能、生物医学等领域^[91-93]。然而，它们的缺点也不容忽视，如韧性低、稳定性差和机械性能不足^[92]。BC 作为一种天然水凝胶，继承了绿色环保、可降解的优点。不仅如此，它提供了更强的机械性能，弥补了传统天然水凝胶的缺点。在电池技术中，BC 常被用作电池隔膜或电解质材料^[94]。BC 分子结构中含有大量的羟基官能团。这些羟基使得 BC 能够通过分子间的氢键进行功能化改性，增强其在电化学储能设备中的性能。BC 的高孔隙率和对电解液的高亲和力使其在与植物纤维素相比时展现出更优异的性能，功能化 BC 水凝胶在电池的应用中也愈发兴起。

1.5 课题设计思路 and 主要研究内容

鉴于水系锌金属电池领域的进展，其发展中遇到的关键挑战之一在于开发能够同时具备高离子导电性和优良机械稳定性的凝胶电解质。这一技术突破对于显著增强锌电池的整体性能至关重要。针对当前广泛应用的细菌纤维素作为凝胶电解质基材这一领域，包括但不限于其力学性能的局限性、显著的氢键相互作用以及易于发生塑性形变等问题。为应对上述挑战，本文使用了双凝胶交联技术。该策略能够优化分散液凝胶的力学特性，并有效地削弱强烈的氢键相互作用，从而实现材料性能的整体提升。为了提升凝胶电解质的机械性能，我们进一步引入原

始凝胶 BC 膜，并实施了简便的磺化工艺处理，旨在显著优化其物理特性。进一步而言，为有效降低水分对凝胶性质的干扰，成功地采用了原位聚合技术，制备出了一种兼具高离子电导率与低含水量的复合凝胶材料。本研究主要包括以下三个部分：

(1) BC-SA 复合凝胶电解质的制备与性能研究：为解决凝胶电解质离子电导率低和力学性能差的问题，采用 BC 分散液和 SA 的混合体系制备 BC-SA 凝胶电解质，BC-SA 通过与 Zn^{2+} 发生交联反应构建双网络结构。该双网络凝胶电解质中含有大量的羧基，羧基通过引导和限制 Zn^{2+} 的迁移，提高 BC-SA 的离子电导率并促进 Zn^{2+} 均匀沉积。对 BC-SA 的制备方法、物理化学性质、以及结构表征进行评估。以 BC-SA 为电解质组装锌对称电池、锌铜半电池以及以 NVO 为正极的全电池以探究其电化学性能。

(2) SBC 凝胶电解质的制备和性能研究：在实际应用中，随着电池循环次数的增加以及使用环境的变化，对凝胶电解质的机械强度提出了更高的要求。为了进一步提升凝胶电解质的机械性能，以更好地适应电池在复杂工况下的使用，采用原始 BC 膜为基础，向 BC 膜中引入磺酸根基团 ($-\text{SO}_3^{2-}$)，制备 SBC 凝胶电解质。 $-\text{SO}_3^{2-}$ 基团作为有效的离子筛，限制 SO_4^{2-} 的迁移，进一步减少副反应。此外，对 SBC 的制备方法、结构表征、力学性能测试以及电化学性能进行评估。以锌为负极，SBC 为电解质，NVO 为正极组装软包电池，对其电化学性能和实际应用价值进行研究。

(3) BC-PAM 凝胶电解质的制备与性能研究：凝胶电解质中高含水量严重影响电池的稳定性和安全性。为了克服上述局限性，在原始 BC 膜中原位引入 PAM 以制备贫水的 BC-PAM 双网络半固态凝胶电解质。贫水的 PAM 可以降低凝胶电解质的游离水，双网络结构增强凝胶电解质的机械性能，从而抑制副反应和锌枝晶的产生。并对 BC-PAM 的制备方法、结构表征、电化学性能以及应用价值能力进行研究。

第 2 章 实验药品和实验研究方法

2.1 实验药品和实验仪器

2.1.1 实验试剂及药品

实验中使用试剂与药品如表 2-1 所示。

表 2-1 试剂及药品

名称	化学式/简称	规格	厂家
锌箔	Zn	99.99%	麦克林
电池壳	-	CR-2025	科晶
玻璃纤维隔膜	GF	GF/D	Whatman
铜片	Cu	99.99%	国药集团
无水乙醇	C ₂ O ₅ OH	99.5%	国药集团
细菌纤维素匀浆	BC	0.65%	奇宏科技
海藻酸钠	(C ₆ H ₇ NaO ₆) _n	分析纯	阿拉丁
硫酸锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	阿拉丁
氯化钠	NaCl	99.5%	阿拉丁
原始细菌纤维素膜	BC	分析纯	海南宝城
导电炭黑	C	分析纯	科路得
PTFE 乳液	(CF ₂ CF ₂) _n	60%	科路得
氧化石墨烯	C	-	自制
五氧化二钒	V ₂ O ₅	99.6%	阿法埃莎
浓硫酸	H ₂ SO ₄	98%	国药集团
硫酸钠	Na ₂ SO ₄	分析纯	国药集团

2.1.2 实验设备

本论文使用的设备名称、型号以及生产厂家如表 2-2 所示。

表 2-2 实验设备及厂家

实验设备	型号	生产厂家
分析天平	TP-114	北京赛多利斯
磁力搅拌机	MS-PA	大龙新创
压片机	MSK-160E	合肥科晶
手动切片机	MSK-T10	深圳科晶
电化学测试系统	LAND 蓝电测试系统	武汉蓝电
电化学工作站	CH1760E	辰华仪器
电热鼓风干燥机	DHG-9070A	上海一恒
超声波清洗机	KM5200DE	昆山洁美
电池测试温控系统	MJS-SP250	南京莫杰斯
SEM	S4800	日本日立
XRD	SmartLab	日本理学
XPS	KratosAXIS SUPRA+	日本岛津
FTIR	Nicolet iS 5	美国赛默飞
EDS	AXIS-ULTRA	日本岛津
光学 3D 表面轮廓仪	SuperView W1	中图仪器

2.2 材料物理化学表征方法

2.2.1 傅里叶红外光谱

借助傅立叶变换红外（FTIR）光谱技术，可以系统地获取并解析凝胶电解质材料内部所蕴含的各种官能团及化学键结构信息。首先，样品须经粉碎工序处理，随后与溴化钾混合，接着在红外光源的辅助下，于玛瑙研钵内进行细致研磨，确保混合物均匀一致，从而制得所需的混合样品。随后，混合物经过压片装置加工，形成片状结构，然后，该制备的样品被精确地放入光谱仪进行测试，测试的波长范围为 $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ 。

2.2.2 扫描电子显微镜

通过应用扫描电子显微镜（SEM）技术于材料的形态分析，观察电池循环过程中材料的微观结构变化，进而评估其稳定性与性能表现的动态演化。此技术通过应用高能电子束对样品实施精确扫描，激活并采集多种物理数据，随后放大并重现这些数据，以此实现对物质表面形态的详细表征与解析。借助于极窄聚焦电子束，SEM 能够实现对样品微观结构的高精度成像与详细分析，揭示其微小尺寸特征的精细细节。

2.2.3 拉伸强度分析

通过拉伸强度试验量化并分析样品在达到最大形变点、即其承受拉伸断裂前的最大拉应力，以此揭示并比较不同材料样品之间的机械性能异质性。针对样品处理，我们采取了如下步骤：首先，将原始样品精确裁剪为长 50 毫米、宽 10 毫米的矩形条状试样。随后，将每端稳固地夹持于电子万能试验机的夹具内，确保预留出 20 毫米的适当间距。最后，按照规定速率每分钟 1 毫米的速度，施加拉伸力，以执行材料的拉应力测试程序。

2.2.4 X 射线衍射分析

X 射线衍射（XRD）技术被广泛应用以解析材料的结晶性质、晶体架构及其衍射峰的强度与位置随条件变化的动态特征，设置扫描速度为 $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$ ，衍射角度范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

2.2.5 孔隙率与电解液吸收能力分析

采用了正丁醇浸渍技术以系统地评估所选用材料的孔隙度（Porosity, P）特性。首先，将样品精确分割成直径精确为 19 毫米的圆形，随后准确测量并记录每一圆片的初始质量，标记为 W_a 。接下来，将所述圆片浸渍于正丁醇溶液内，确保其充分吸收液体，这一过程需持续两小时。在浸渍过程完成之后，采用吸水纸仔细吸取膜表层所残留的正丁醇溶液，随后进行精确的质量测量，所得数值标记为 W_b 。依据式（2-1），计算出材料的孔隙率（P，%），

$$P = \frac{W_b/\rho_b}{W_a/\rho_a + W_b/\rho_b} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中， W_a ——初始隔膜质量（g）；

ρ_a ——隔膜密度（ g cm^{-3} ）；

W_b ——吸收正丁醇后的总质量（g）；

ρ_b ——正丁醇密度 (g cm^{-3})。

通过电解液浸渗技术,对隔膜的电解液吸收能力进行了定量评估。在实验启动阶段,隔膜裁剪成直径为 19 毫米的圆形样本,随后对其原始质量进行了精确测量并记录为 W_0 。其后,隔膜被浸入 2 M ZnSO_4 溶液中,持续两小时,以确保其充分吸附溶液成分。在完成浸渍步骤后,采用吸水纸仔细吸取并移除样品表面附着的 ZnSO_4 溶液残余。最终,隔膜的重量进行了复测并记录,此重量值被标记为 W_1 ,以此来计算其电解液吸收效率。依据方程式 (2-2) 进行数学运算,得出隔膜对电解液的吸液率 (n , %)。

$$n = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中, W_0 ——吸收电解液前的样品质量 (g);

W_1 ——吸收电解液后的样品与电解液总质量 (g)

2.2.6 接触角分析

为了量化样本表面的湿润特性,本研究应用接触角测试设备测量了凝胶电解质与液相界面的接触角,以此评估两者的相容性与相互作用力。以 2 M ZnSO_4 溶液作为测试介质,将试样安置于样品台之上,随后在其表层精确滴落 10 微升的溶液,进而量化试样与电解质溶液间的接触角度。

2.3 电化学性能测试及分析

2.3.1 电极制备

(1) 正极的制备: 正极活性物质 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) 的制备过程是将 3 克 V_2O_5 粉末和 20 毫克氧化石墨烯均匀分散在 100 毫升去离子水中,经 0.5 小时的机械搅拌后,继续进行 1 小时的超声处理以确保混合均匀。随后,在 30°C 条件下,缓慢加入 11.7 克 NaCl ,持续剧烈搅拌 72 小时以完成 NVO 材料的反应。反应完成后,抽滤混合溶液,用酒精和去离子水各洗涤三次。将抽滤后的 NVO 沉淀在 60°C 下真空干燥 12 小时,将干燥后的沉淀研磨获得 NVO 粉末。

将合成的 NVO 粉末与导电炭黑和粘结剂 (PTFE) 按 7:2:1 的质量比混合,用适量的酒精分散混合物。通过超声混合确保形成均匀的浆料。将该浆料均匀涂布在不锈钢网上 (质量负载 1.5-2 mg)。涂布后,将不锈钢网放入真空烘箱中,

在 60°C 下干燥 12 小时。最后，使用切片机将极片切成直径为 10 毫米的圆片，从而得到 NVO 正积极片。

(2) 负极的制备：使用切片机将厚度为 0.1 mm 的锌片裁成直径为 13 mm 的圆片，无水乙醇清洗后，放入 80°C 烘箱 12 h，得到干燥的锌片负极。

2.3.2 电池的组装

(1) 扣式电池:扣式电池的结构如图 2-1 (a) 所示。依次按照正极壳、正极、电解质隔膜、负极、垫片、弹片、负极壳的顺序组装 CR2025 型扣式电池。电解质为实验中的不同凝胶材料，其中对称锌电池的极片均为锌片，电解液使用 2 M ZnSO_4 。不对称电池是由直径 15 mm 的铜片或钛片和锌片组成，电解液使用 2 M ZnSO_4 。全电池是由 NVO 正积极片和负极锌片组成，电解液使用的是 2 M ZnSO_4 + 1 M Na_2SO_4 。所有组装好的电池由压片机压紧，整合，静置备用。

(2) 软包电池:首先将锌片、凝胶电解质以及 NVO 正极按照特定顺序排列并利用高温胶带精确固定，确保各组件之间紧密贴合。随后，通过点焊技术连接电池的极耳部分，确保电气连接的可靠性和稳定性。完成上述步骤后，将组装好的组件置于铝塑袋内，并实施真空封装以排除内部空气。然后静置四小时，使得电极片能充分吸收并浸润电解质，从而确保电池性能的稳定性和一致性。软包电池的组装结构布局如图 2-1 (b) 所示。

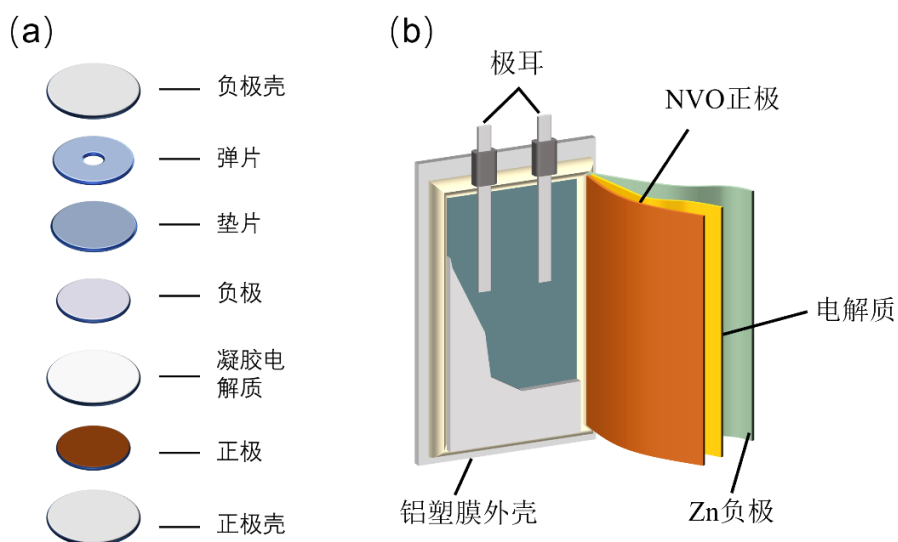


图 2-1 (a) 扣式电池的结构图, (b) 单层软包电池的结构图

2.3.3 电化学性能测试

2.3.3.1 离子电导率

采用两片直径为 10 毫米的不锈钢片作为电池的电极，并以 2 M ZnSO₄ 作为电解质溶液，进行电池组装。在频率区间涵盖 10⁴~10⁻² Hz，振幅设定为 5 毫伏的条件下，利用 CH1760E 电化学工作站对电池实施电化学阻抗谱分析（EIS），进而获取目标材料的体电阻值。通过将特定数值代入方程式（2-3）中，能够计算出凝胶电解质的离子电导率（ σ , mS cm⁻¹）。

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2-3)$$

式中，L——样品厚度（cm）；

A——不锈钢片的面积（cm²）；

R——体电阻（ Ω ）。

2.3.3.2 活化能

在上海辰华电化学工作站上通过测试 EIS 实验，EIS 的测试条件频率范围为 10⁴~10⁻² Hz，振幅为 5 mV。装配锌对称电池在不同温度下进行测试。获得的阻抗值进行计算得到活化能（E_a）的定量值，活化能是根据 Arrhenius 方程（2-4）拟合的：

$$\frac{1}{R_{ct}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-4)$$

式中，A——前置因子；

R_{ct}——电荷转移电阻（ Ω ）；

R——标准气体常数；

T——温度。

第3章 细菌纤维素/海藻酸钠复合凝胶电解质的制备与性能研究

3.1 引言

在智能和可穿戴设备的先进能源领域，柔性凝胶聚合物电解质（GPE）有着至关重要的地位^[95]。然而，在实际操作柔性电池时，电解质的蒸发和泄漏以及GPE中的不可逆断裂所导致的机械损坏等问题较为突出，这使得人们期望所使用的GPE能够兼具高的液体电解质吸收/保持能力、足够的柔性和良好的机械阻力。因此，在GPE的设计过程中，对聚合物、配方、添加剂以及制造工艺的合理选择至关重要，这有助于获得性能更优的GPE。

近年来，在开发使用GPE的柔性锌基可再充电电池方面取得了显著的进展。通过添加聚乙烯醇（PVA）^[96]，聚丙烯酰胺（PAM）^[97]，透明质酸（HA）^[98]，黄原胶等材料，部分柔性锌基电池已显示出优异的循环稳定性。但不可忽视的是，基于单一网络的常规凝胶电解质在机械性能和离子电导率方面往往难以达到理想的标准。为解决这一问题，一方面可以通过掺入细菌纤维素、羟丙基纤维素等添加剂来增强机械强度和离子电导率；另一方面则可利用多个水凝胶网络的协同效应，借助超分子化学和物理交联结构来提升柔性电池的电化学性能。

本章节采用BC和SA混合并使其交联进行研究。首先，深入探究复合凝胶的离子电导率、活化能、循环稳定性等关键性能，以此来充分验证BC和SA双交联水凝胶的可行性。在此基础上，进一步将BC-SA与商用玻璃纤维隔膜（Glass fibre, GF）进行全面的物理化学及电化学性能对比分析，旨在深入探究具有优良电化学性能的BC-SA应用于AZIBs中的独特优势，为高性能柔性锌基可再充电电池的研发提供更有力的支持

3.2 BC-SA 的制备及交联机理研究

BC-SA的制备如图3-1所示，将10 ml BC分散液（0.65%）、0.1 g SA与10 ml 去离子水混合，在25 °C下使用磁力搅拌器搅拌12 h，将混合液滴入PTFE模

具中，并使其分散均匀，加热蒸发水分 24 h 后形成 BC-SA 的干膜，将隔膜利用手动切片机裁成 19 mm 的小圆片以备后续实验使用。

此外，参考先前的报道^[99]，图中放大部分给出了 SA 的交联机理，SA 是由 1,4-糖苷键连接的 β -D-甘露糖醛酸（M 单体）和 α -L-古洛糖醛酸（G 单体）作为基本结构单元的无支链线嵌段共聚物。当 SA 溶液加入 ZnSO_4 电解液后，溶液中的 Zn^{2+} 作为高价阳离子，会与 SA 中 G 单元上的 Na^+ 发生离子交换反应。在这个过程中，主要是 G 单元上的 Na^+ 被 Zn^{2+} 所取代，且一个 Zn^{2+} 可以与多个 G 单元上的羧基发生相互作用，使得 G 单元相互堆积并逐渐形成交联网络结构，进而实现交联。交联反应发生后，海藻酸钠溶液会迅速转变为凝胶状态。这种凝胶具备一定的弹性和韧性，相较于未交联的海藻酸钠溶液，其机械强度得到了显著提升，在与 BC 的相互作用下，使得 BC-SA 在受到外力作用时，能够在一定程度上保持自身形状稳定，更好地抵抗外力的影响。

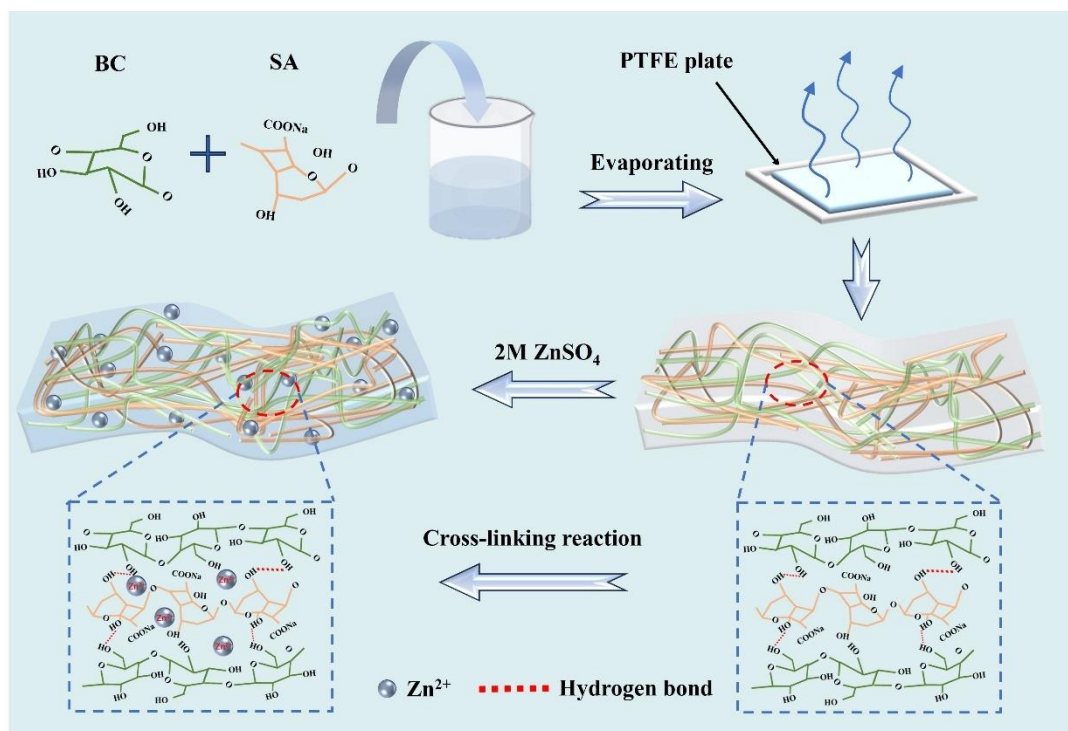


图 3-1 BC-SA 的制备流程及交联机理图

3.3 BC-SA 物理化学性能分析

3.3.1 微观形貌分析

在成功制备 BC-SA 凝胶之前，确定 BC 和 SA 的最佳比例是关键的第一步。

实验结果表明,若仅使用单一的 BC 分散液或 SA 分散液,按照图 3-1 所示的制备流程进行操作,无法得到完整的隔膜,或者所形成的凝胶完全不具备应有的机械性能。当尝试 BC 与 SA 的比例为 0.25:1 时,经过一段时间的反应,虽然在容器中能够形成结构完整的复合隔膜,但该隔膜存在较多的气泡和孔洞。鉴于此,在后续的实验中进一步调整了比例,分别选取了 0.45:1、0.65:1、0.85:1 和 1:1 作为实验参数进行深入探究。然而,随着 BC/SA 比例的不断增大,又出现混合溶液无法完全分散的问题,这不仅影响了实验的准确性和可重复性,还可能导致凝胶的性能不稳定。综合考虑以上各种因素,经过对不同比例下实验结果的全面对比和分析,最终确定 0.65:1 为 BC 和 SA 的最佳比例,在该比例下制备的 BC-SA 凝胶能够在结构完整性、机械性能以及溶液分散性等方面达到较好的平衡,满足实验和实际应用的需求。

图 3-2 (a) 所展示的 BC-SA 未交联反应之前的外观形态数码照片清晰地呈现出,所制备的隔膜具有极高的透明度以及超薄的厚度。进一步在图 3-2 (b) 中可以明确观察到,该隔膜的厚度仅为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。这种完整且规则的结构特征,有力地证明了 BC 与 SA 之间具备良好的相容性。正是由于这种良好的相容性,使得在后续的制备过程中,所形成的凝胶在结构和形貌上均能够保持稳定,为其性能的稳定发挥奠定了坚实的基础。

交联反应后的 BC-SA 在图 3-2 (c) 中呈现出形状饱满的状态,且明显展现出典型的凝胶状态,这表明交联反应进行得较为充分且成功。此外,通过对图 3-2 (d) 的 SEM 及放大图进行仔细观察可以发现,BC-SA 中的纤维呈现出不规则排列的状态,形成了多孔三维网络结构。这种独特的纤维排列和网络结构为 BC-SA 凝胶带来优异的物理和化学性能,例如良好的渗透性,可确保电解质离子在隔膜中的快速传输。以及较强的吸附性,能够有效吸附可能对电池性能产生负面影响的杂质等。这些性能都为 BC-SA 凝胶在锌电池应用中提供了有利的条件。

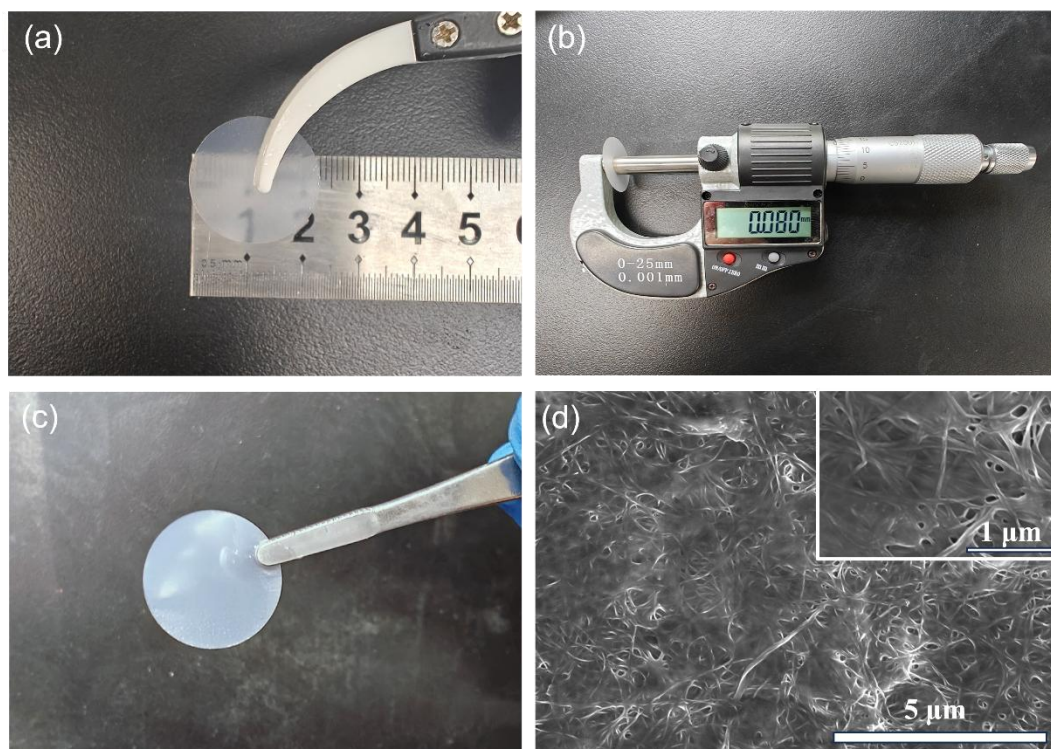


图 3-2 (a) 交联反应前的 BC-SA 电子照片；(b) 交联反应前 BC-SA 的厚度；(c) 交联反应后的 BC-SA 电子照片；(c) BC-SA 的 SEM

3.3.2 EDS 能谱分析

通过 EDS 能谱分析对 BC-SA 进行检测，获得了具有重要信息的图谱。在图 3-3 中，清晰地检测到了 C、O、Na 三种元素，图 3-4 得到其含量分别为 62.09%、32.94%和 5.97%。其中，C 元素含量较高，表明 BC 与 SA 组成的复合材料中，碳元素在整体结构中占据着较大的比例，这可能与 BC 和 SA 本身的有机结构中富含碳有关，如细菌纤维素中的葡萄糖单元以及 SA 中的碳链结构等都为碳元素的主要来源。O 元素含量次之，在图谱中的显著存在说明样品中存在大量的含氧官能团，这与 BC 中葡萄糖环上的羟基以及 SA 中的羧基、羟基等含氧基团相呼应。值得注意的是，成功检测到了来自 SA 的 Na 元素，尽管其含量相对较低，但它的出现明确地证明了 SA 在复合材料中的存在以及其在与 BC 复合过程中保留了自身的特征元素，为两者的复合提供了直接的证据。

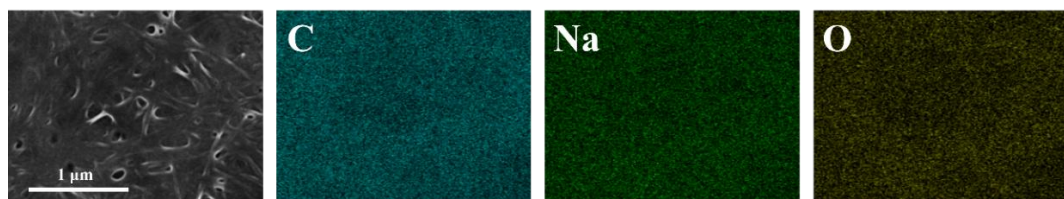


图 3-3 BC-SA 的 EDS 能谱照片

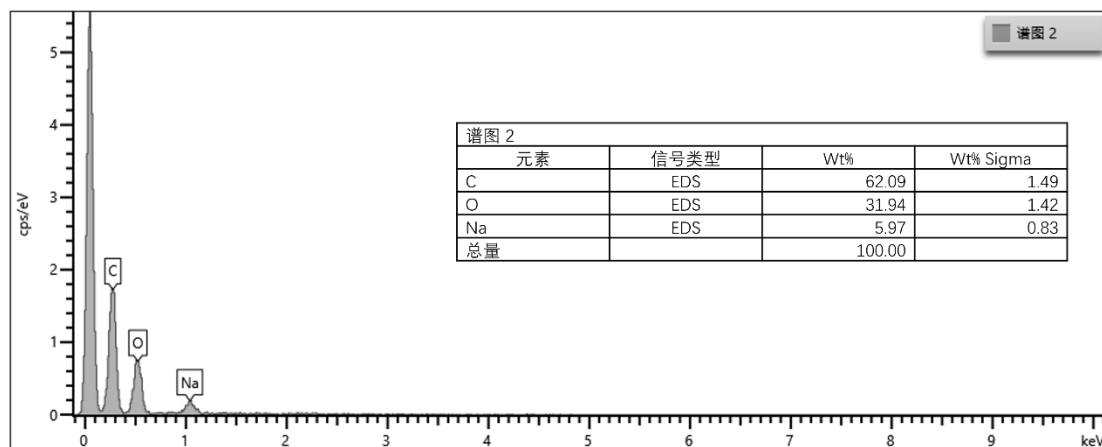


图 3-4 EDS 中元素的具体含量

3.3.3 傅里叶红外光谱分析

为深入探究 BC-SA 的结构,测试了 FTIR,结果如图 3-5 所示。在 BC 与 BC-SA 的谱图中,于 $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ 出现了 O-H 伸缩振动峰、 $2820-3000\text{ cm}^{-1}$ 出现了 C-H 拉伸峰和 $1000-1175\text{ cm}^{-1}$ 出现了 C-O 的拉伸振动区。这表明在与 SA 混合交联后,BC 的基本结构并未遭到完全破坏,其原有的特征官能团仍得以保留。进一步对比 BC-SA 与 BC 的光谱图,可发现 BC-SA 在 1610 cm^{-1} 和 1417 cm^{-1} 附近出现了特征峰,分别为不对称和对称-COO⁻伸缩振动的特征。然而,在 BC 的谱图中,并未出现-COO⁻伸缩振动峰,说明在 BC-SA 中引入了-COO⁻基团。由此可见,合成的 BC-SA 中含有丰富的官能团,这种丰富的官能团结构更有利于 AZIBs 中的锌离子沉积。

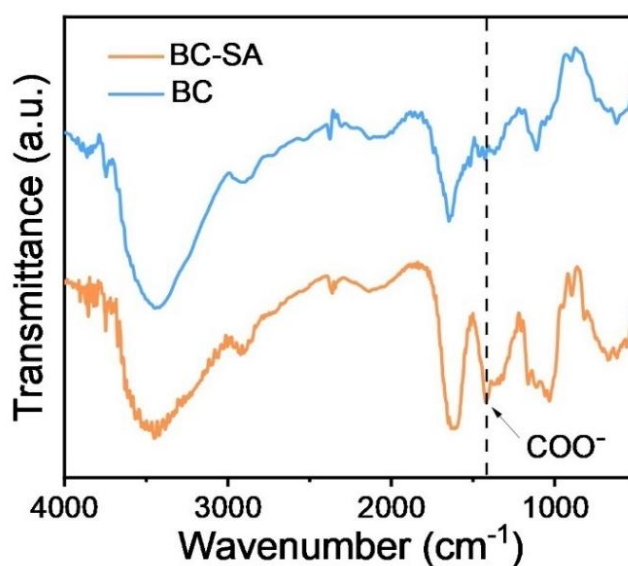


图 3-5 BC-SA 和 BC 的傅里叶红外光谱

3.3.4 离子电导率

在实验中分别使用 BC-SA 和 GF 作为隔膜，将二者分别置于 2M ZnSO₄ 溶液中，随后组装成不锈钢对称电池，并通过 EIS 测试获取了隔膜的体电阻数值。依据公式 (2-3) 对所测体电阻数值进行计算，得出了相应的离子电导率。如图 3-6 (a) 所示，BC-SA 的体电阻为 0.98 Ω ，相较于 GF 的 1.31 Ω 明显更低。进一步地，通过三组平行实验的体电阻数据计算电导率的平均值，结果如图 3-6 (b) 所示，BC-SA 的离子电导率达到了 9.8 mS cm⁻¹，超过了 GF 的 7.1 mS cm⁻¹。BC-SA 相比商用 GF 呈现出更高的离子电导率，主要归因于 BC-SA 中富含丰富的官能团，如羟基和羧基等。这些官能团能够与锌离子发生特异性相互作用，实现更好的锌离子传输特性。

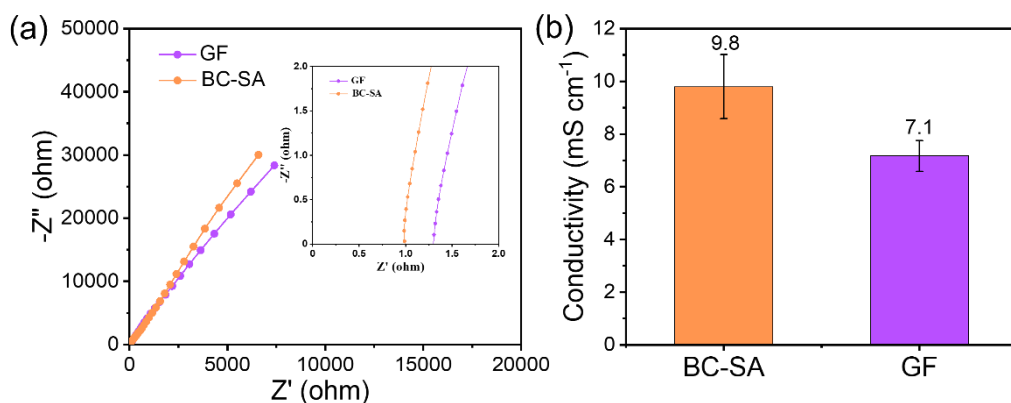


图 3-6 (a) GF 和 BC-SA 的阻抗图；(b) 电导率大小柱状图

3.3.5 活化能分析

在锌离子电池的电极反应中，活化能 (E_a) 是反应物分子达到能够发生化学反应的活跃状态所必需的能量。通过组装锌对称电池，在不同温度下测量 EIS，并根据 Arrhenius 方程 (2-4) 对不同温度下的 EIS 进行拟合计算来获得活化能。如图 3-7 (a-b) 所示，在本研究中，采用上述方法进行测试与计算后，从图 3-7 (c) 中可以得出，使用 BC-SA 时锌沉积的 E_a 为 21.96 kJ mol⁻¹，而使用 GF 时锌沉积的 E_a 为 42.38 kJ mol⁻¹，即 BC-SA 对应的活化能明显低于 GF 隔膜。较低的活化能意味着电极反应更容易进行，充放电循环中，锌离子的沉积和剥离反应更加可逆。

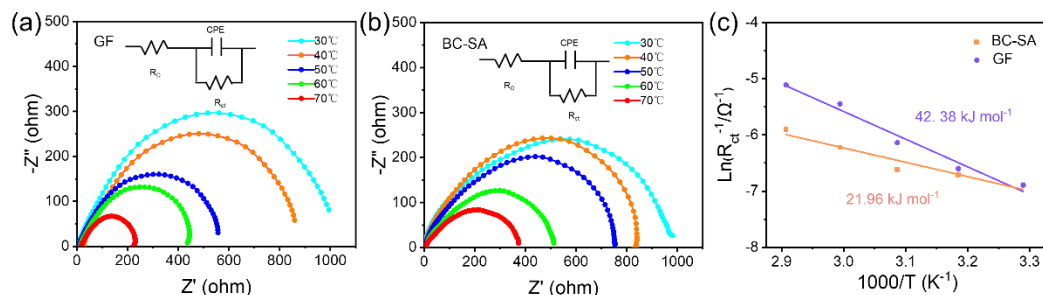


图 3-7 (a) GF 在不同温度下的 EIS 图; (b) BC-SA 在不同温度下的 EIS 图; (c) GF 和 BC-SA 的 Arrhenius 图

3.3.6 抗腐蚀性能分析

为了研究 BC-SA 凝胶电解质对 Zn 腐蚀的影响, 使用锌对称电池进行线性极化测量获得的塔菲尔曲线图。由图 3-8 (a) 可知, BC-SA 的腐蚀电位为 -0.017 V, 相较于 GF 隔膜的 -0.02 V 呈现正向移动。如图 3-8 (b) 是对塔菲尔曲线拟合的腐蚀电流密度, BC-SA 凝胶电解质的腐蚀电流密度为 0.078 mA cm^{-2} , 显著低于商用 GF 的 0.27 mA cm^{-2} 。在电化学腐蚀机制中, 腐蚀电流密度与腐蚀反应速率呈现直接相关性, 即腐蚀电流密度的降低对应于腐蚀反应速率的减缓。因此, 上述结果表明, 当锌浸在 BC-SA 凝胶电解质中时, 镀锌/腐蚀的反应动力学明显减慢, 证明了 BC-SA 具有一定的抗腐蚀特性。

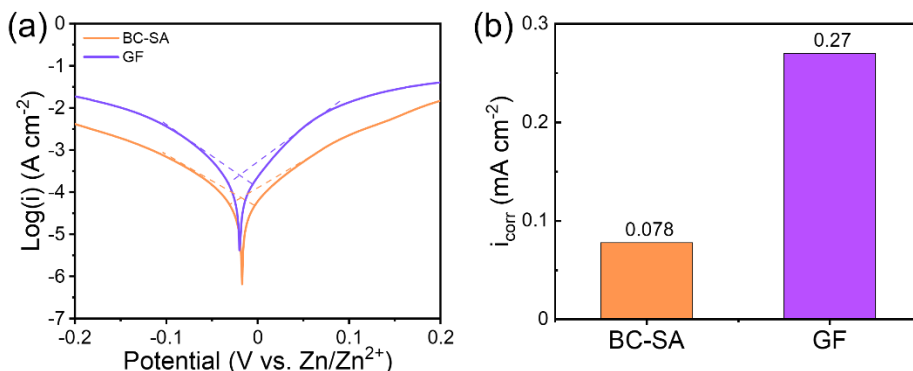


图 3-8 (a) GF 和 BC-SA 的塔菲尔曲线图; (b) GF 和 BC-SA 的腐蚀电流对比图

3.3.7 生物降解实验

BC 和 SA 具备良好的生物降解性和生态友好性。将直径为 19 mm 的凝胶电解质置于自然土壤中, 10 天后 BC-SA 出现断裂, 从图 3-9 可清晰观察到这一现象。在细菌、真菌以及其他微生物的作用下, BC-SA 能够被分解。经过 25 天, BC-SA 可完全降解, 这充分展现了 BC-SA 的环境友好性。

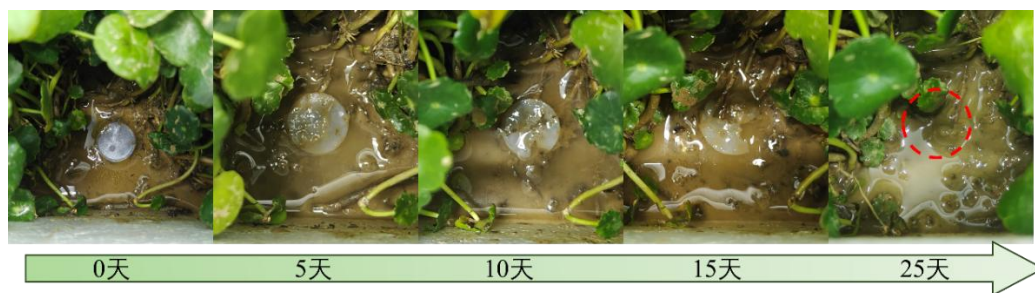


图 3-9 BC-SA 的生物降解试验

3.4 电化学性能分析

3.4.1 锌对称电池循环性能分析

组装锌对称电池进行循环稳定性的测试。实验结果如图 3-10 所示，在 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 的测试条件下，使用 GF 隔膜装配的电池仅 180 小时便发生短路，循环稳定性较差。相比之下，使用 BC-SA 的电池则展现出更为优异的循环稳定性，锌沉积和剥离能够持续正常运行长达 1400 小时，并且在整个过程中能够维持较为稳定的滞后电压。这主要归因于以下两个方面：一方面，BC-SA 在凝胶化后与锌负极之间具有更好的粘附性，这种良好的粘附特性能够显著提高抵抗锌枝晶形成的能力，有效抑制锌枝晶的生长。另一方面，BC-SA 中富含丰富的离子基团，这些离子基团可以使锌离子传输更加均匀化，提升电池的循环稳定性和电化学性能。

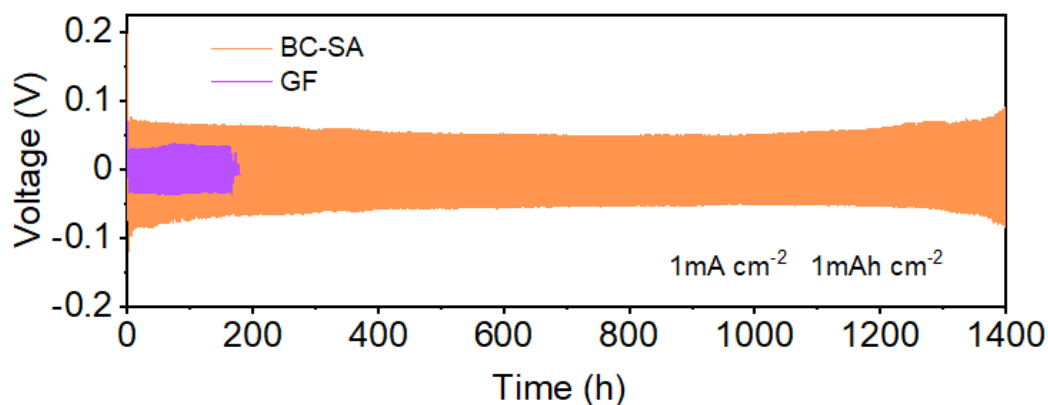


图 3-10 GF 和 BC-SA 的锌对称电池循环性能

3.4.2 锌对称电池倍率性能分析

组装锌对称电池以研究其倍率性能，结果如图 3-11 所示。对两种电池进行了不同测试条件下的充放电测试，随着测试电流增大，电池的极化现象呈现出逐步增强的趋势。对于使用 GF 组装的锌对称电池，当电流密度从 2 mA cm^{-2} 进一

步增加到 5 mA cm^{-2} 时，电池发生短路，无法继续正常工作，这表明 GF 组装的电池在高电流密度下的稳定性较差。而使用 BC-SA 组装的锌对称电池，在增大的电流密度下虽也出现极化增大的情况，但当电流重新回到 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 时，该电池仍能够持续稳定地进行循环，未出现短路或其他异常现象。

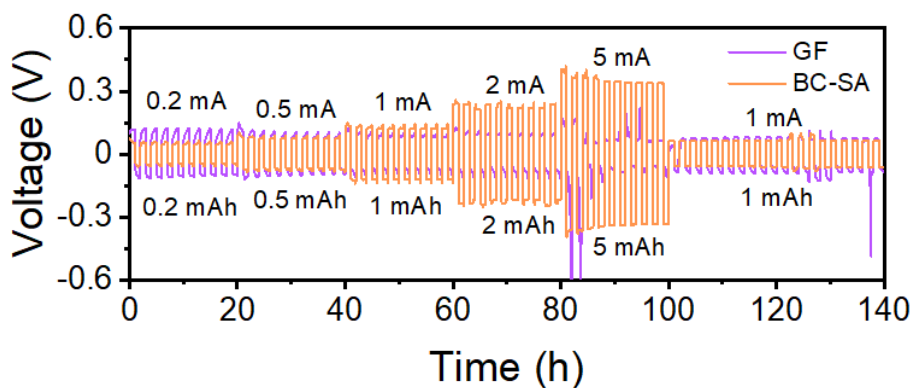


图 3-11 GF 和 BC-SA 的锌对称电池倍率性能

3.4.3 库伦效率分析

对锌铜不对称电池在 2 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 测试条件下测试库伦效率，以研究 Zn^{2+} 的沉积/剥离稳定性，如图 3-12 所示可观察到装有 GF 的电池在循环 50 圈后，库伦效率迅速下降。相比之下，基于 BC-SA 凝胶电解质的电池展现出超过 200 次的稳定循环性能。平均库伦效率达到 97.6% 时，该材料的锌沉积/剥离可逆性较 GF 膜显著提高。

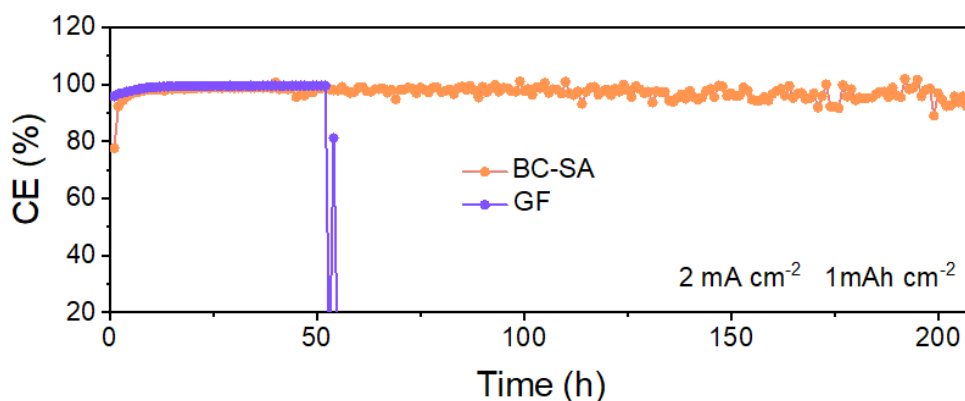


图 3-12 GF 和 BC-SA 库伦效率

3.4.4 锌沉积行为分析

通过 SEM 研究了锌表面的沉积行为。对锌对称电池在 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 的条件下，经历 50 次镀覆/剥离循环后锌箔的表面形貌进行了细致观察。对不同的锌电极进行表征后发现，如图 3-13 (a-b) 所示，使用 BC-SA 的锌箔截面和

表面呈现出均匀且平坦的沉积物。这一现象表明，在 BC-SA 的作用下，锌离子在电极表面的沉积过程较为均匀。这是由于 BC-SA 具有丰富的羟基、羧基官能团，这些官能团能够有效地调控离子沉积，使得锌离子在电极表面均匀地沉积。相比之下，如图 3-13 (c) 使用 GF 的锌箔截面上，沉积物厚而粗糙，这清晰地显示出锌离子在该隔膜环境下的沉积缺乏均匀性，可能存在局部过度沉积的情况。同样，图 3-13 (d) 使用 GF 的锌箔的表面出现了许多六边形的锌枝晶。

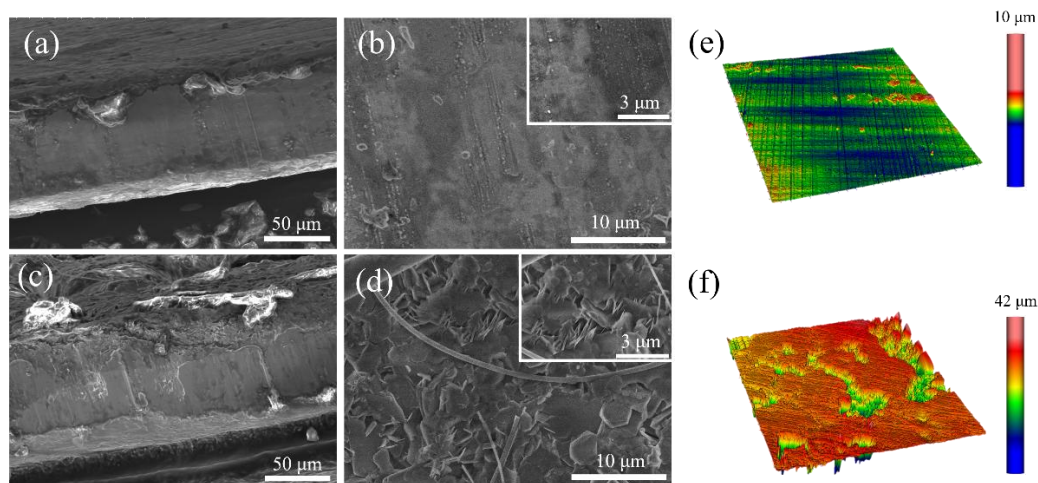


图 3-13 锌对称电池在电流密度为 1 mA cm^{-2} 和容量为 1 mAh cm^{-2} 下使用 BC-SA 循环后锌箔的 (a) 截面 SEM; (b) 表面 SEM; (e) 3D 形貌扫描图。使用 GF 循环后锌箔的 (c) 截面 SEM; (d) 表面 SEM; (f) 3D 形貌扫描图

在相同的测试条件下，对经历循环后的锌箔进行三维形貌扫描，结果清晰地揭示了 GF 和 BC-SA 下锌沉积行为的显著差异。如图 3-13 (f) 的形貌所示，在 GF 环境中，锌表面呈现出明显的颜色不均匀现象，说明锌离子沉积后的锌表面较为粗糙。而对于 BC-SA，从图 3-13 (e) 可以看出，锌表面显示出较为均匀的颜色，这说明在 BC-SA 的作用下，锌离子在电极表面的沉积过程均匀。

此外，图 3-14 进一步从 3D 图中得到的二维平面图及粗糙度曲线进行分析可知，使用 BC-SA 循环后，锌表面粗糙度明显降低。具体数据显示，BC-SA 循环后锌负极的算术平均高度为 0.34 微米显著低于 GF 下的 2.07 微米，仅为 GF 的 1/6 左右。结果证明了 BC-SA 能够有效调控锌离子的沉积行为，提升电池的循环稳定性和电化学性能。

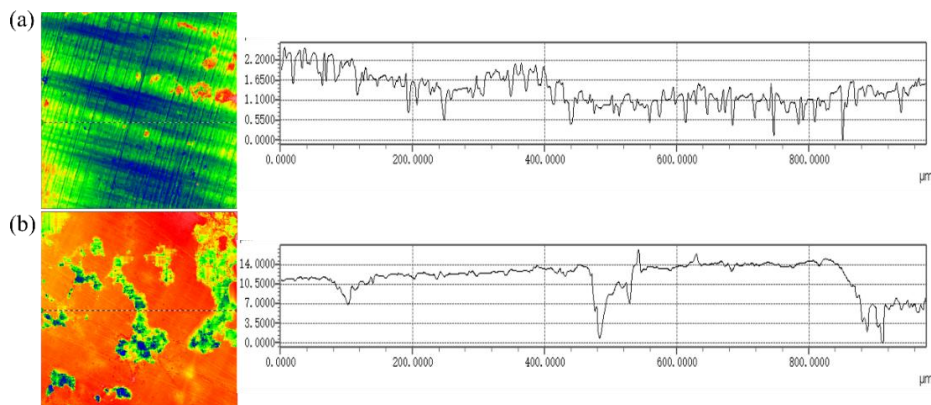


图 3-14 (a) 使用 BC-SA 循环后锌箔的表面 2D 形貌扫描图及粗糙度曲线；(b) 使用 GF 锌箔循环后的表面 2D 形貌扫描图及粗糙度曲线

对循环后的锌箔进行 XRD 表征，以探究产生副产物的情况。如图 3-15 所示，使用 GF 的锌箔的副产物峰特别明显，使用 BC-SA 凝胶电解质的锌箔则未出现明显的副产物峰。这是因为 BC-SA 中丰富的羧基官能团具备出色的缓冲能力，在电池循环过程中，羧基可以自发地部分解离，释放出，抵抗因负极上持续的析氢反应，维持局部环境的弱酸性，避免了碱性环境下 $\text{ZnSO}_4(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等惰性副产物的形成。

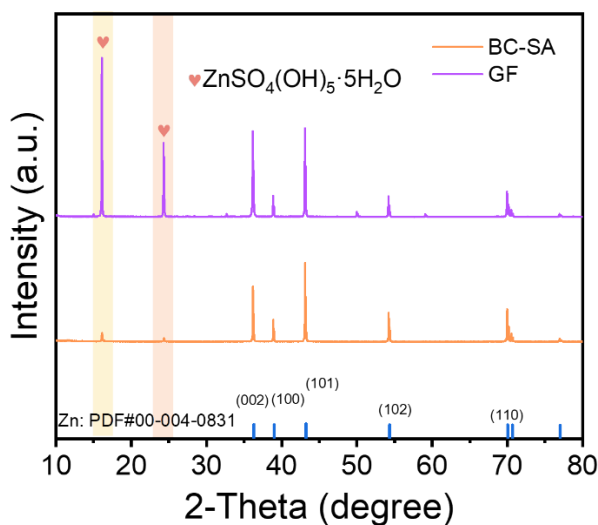


图 3-15 BC-SA 和 GF 的锌对称电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 下循环 50 圈之后锌箔的 XRD 图

3.4.5 Zn||NVO 全电池性能分析

3.4.5.1 NVO 粉体性能分析

为了评估 BC-SA 在实际应用中的可靠性，研究选用了 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) 材料作正极来组装全电池。这是因为 NVO 以其资源丰富和高容量的特性而被广

泛认可。制备的 NVO 材料的表征结果已在图中展示。借助于 SEM 的微细形态分析技术，如图 3-15 (a) 所示，揭示了 NVO 粉末呈现出 3~5 微米长度的纳米棒特征，这一显著的微观结构特性不仅有利于 NVO 电极的均匀涂布，而且对后续电池性能的评估与优化具有至关重要的影响。此外，通过 XRD 技术对 NVO 粉末的晶格构造进行了细致的分析，其结果如图 3-15 (b) 所示，显示了该粉末具备清晰显著的衍射峰，这不仅证实了粉末的结晶状态优异，同时也反映了合成过程的高度成功与精确性。通过将 XRD 谱图与标准卡片 (PDF 编号 16-0601) 进行精确对比，观察到 NVO 粉体的衍射峰与其展现出了高度的一致性，这表明样品的晶体结构特征与标准数据库中的 NVO 材料具有极高的匹配度。

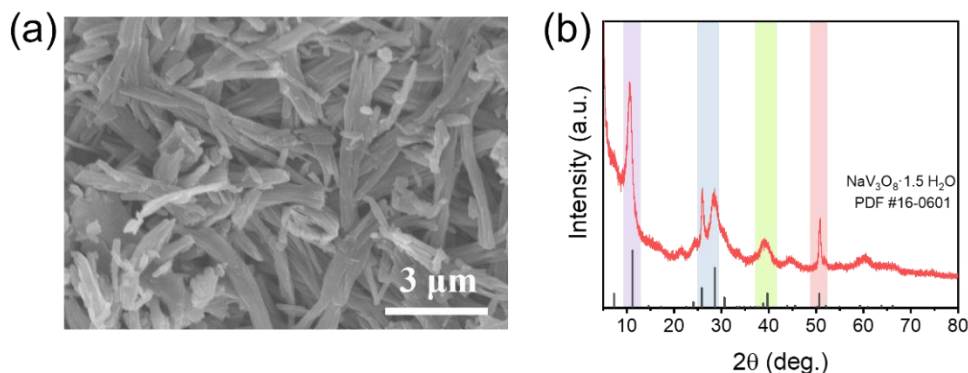


图 3-15 (a) NVO 粉体的 SEM; (b) NVO 粉体的 XRD 曲线

3.4.5.2 循环伏安曲线分析

使用电化学工作站在 0.1-1.6 V 的电压区间，Zn||NVO 电池以 1 mV s^{-1} 的扫描速率得到循环伏安 (CV) 曲线如图 3-25 所示。从该曲线中可以观察到，当对比基于 GF 的电池和使用 BC-SA 的 Zn||NVO 电池时，明显发现后者呈现出更高电流密度的氧化还原峰。这一现象意味着在 BC-SA 的作用下，Zn||NVO 电池中的反应动力学过程更为容易进行，这是由于 BC-SA 中的羧基可以侵入的主要溶剂化壳层，使配位数减少，且周围的排斥作用得到缓解，使锌离子的脱溶剂化过程更加容易，改善了离子传输效率、增强了电极与电解质之间的相互作用，从而使得电化学反应能够更快速、高效地进行。

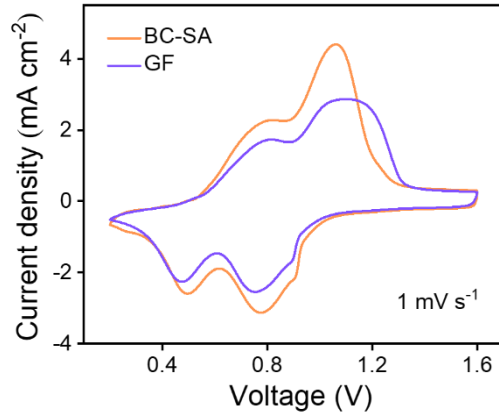


图 3-15 GF 和 BC-SA 组装的 NVO 全电池的 CV 曲线

3.4.5.3 倍率性能分析

测试了 Zn||NVO 电池的倍率性能结果如图 3-16 所示。在 0.5、1、2、5 和 10 A g^{-1} 倍率下各循环 10 圈后，为了数据的普遍性，采用每种测试条件下的第五圈数据为代表，Zn|BC-SA|NVO 电池的放电比容量分别可达 302、268.1、230.2、157.9 和 111.5 mAh g^{-1} ，显著高于 Zn|GF|NVO 电池在相同条件下的 231、198、160.4、88.9 和 55.6 mAh g^{-1} 。此外，当 BC-SA 再回到 0.5 A g^{-1} 的低倍率下进行循环时，电池的放电比容量可恢复至 294 mAh g^{-1} ，接近初始值。结果表明，Zn|BC-SA|NVO 全电池展现出了优异的可逆性和循环稳定性。

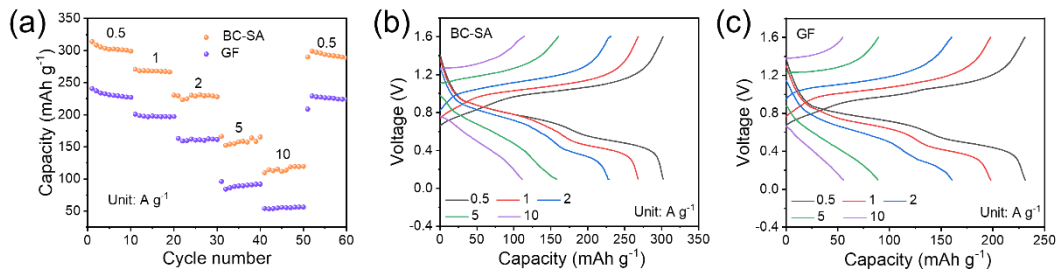


图 3-16 (a) Zn|BC-SA|NVO 和 Zn|GF|NVO 电池的倍率性能；(b) Zn|BC-SA|NVO 倍率性能相应的充放电曲线；(c) Zn|GF|NVO 倍率性能相应的充放电曲线

3.4.5.4 循环性能分析

在 5 A g^{-1} 测试条件下，对全电池的长期循环稳定性进行了测试，测试结果如图 3-17 所示。经过 1000 次循环后，采用 BC-SA 的电池所展现出的剩余放电比容量高达 138.9 mAh g^{-1} ，使用 GF 的电池其剩余放电比容量仅为 58.2 mAh g^{-1} ，此外，放电比容量与之前进行的倍率性能测试结果相对应。Zn|BC-SA|NVO 全电池在经历 1000 次循环后仍能提供高达 83.5% 的容量保持率。相比之下，

Zn|GF|NVO 全电池的容量保持率仅为 41.1%，这一显著的差异充分凸显了 BC-SA 在提升全电池长期循环稳定性和容量保持率方面所发挥的关键作用。

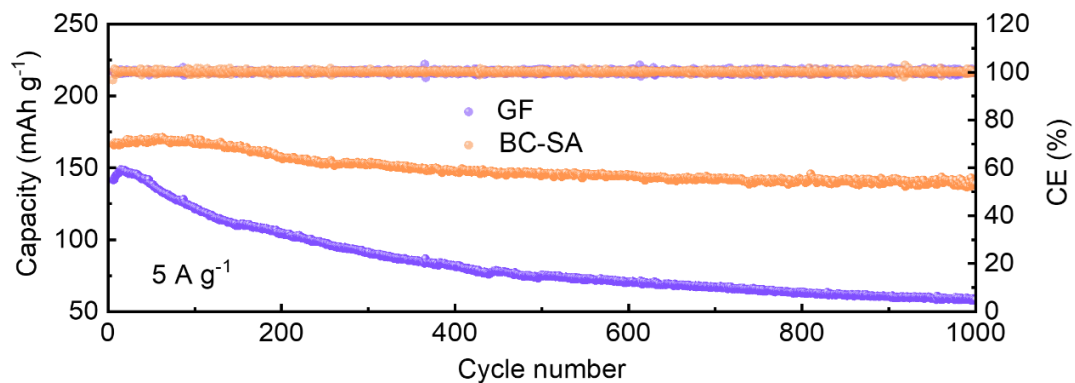


图 3-17 Zn|GF|NVO 和 Zn|BC-SA|NVO 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环性能

为了更深入地探究全电池性能的整体提升状况，对图 3-17 中正极循环后的表面形态展开了细致研究。如图 3-18 (b) 所示，在循环结束后，采用 BC-SA 凝胶电解质的电池，其电极表面保持着较为光滑的状态。然而，图 3-18 (a) 使用 GF 的电极表面却呈现出严重的粗糙化现象。不仅如此，进一步观察图中的放大插图可知，基于 GF 的电池中的正极材料出现了不可逆的结构退化，但在 BC-SA 中却未观察到明显的变化。上述现象表明，在电池循环过程中，BC-SA 凝胶电解质所具备的丰富官能团发挥了关键作用，对 Zn^{2+} 产生有效的引导作用，促使 Zn^{2+} 在界面间进行有序沉积，实现了稳定可逆的循环过程。

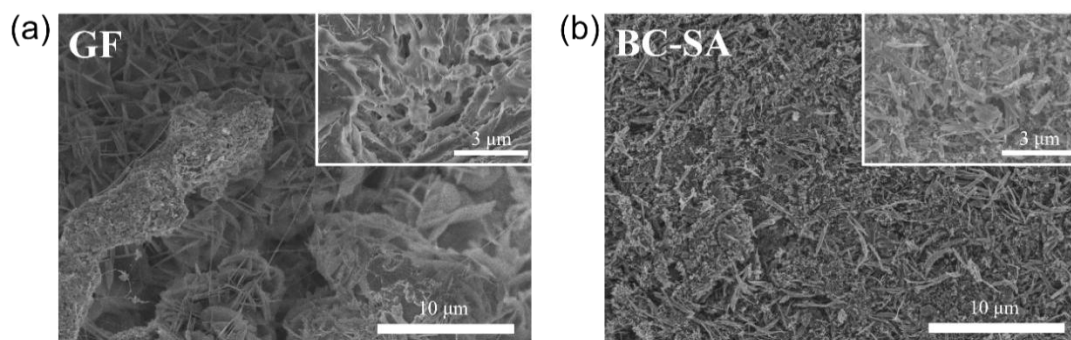


图 3-18 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环后正极的 SEM (a) Zn|GF|NVO; (b) Zn|BC-SA|NVO

3.4.5.5 阻抗分析

为了评估 NVO 全电池的界面质量和电极动力学，进行了原位 EIS 测试并推导出弛豫时间分布拟合图 (DRT) [55]，以阐明影响 BC-SA 在循环过程中的电荷转移动力学。图 3-19 (a)、(b) 所示基于 BC-SA 的电池与 GF 基电池相比，BC-

SA 基电池表现出更稳定的阻抗，表明其可逆性提高，而 GF 基电池的阻抗在所有频率区域都显著增加，表明不可逆的枝晶生长和副反应。在电荷转移电阻(R_{ct})方面，图 3-19 (c)、(d) 的原位 DRT 映射显示 Zn|BC-SA|NVO 电池中的电阻值始终低于 Zn|GF|NVO 电池，这强调了锌亲合性 BC-SA 凝胶电解质在促进锌离子传输和显著降低极化方面的作用。

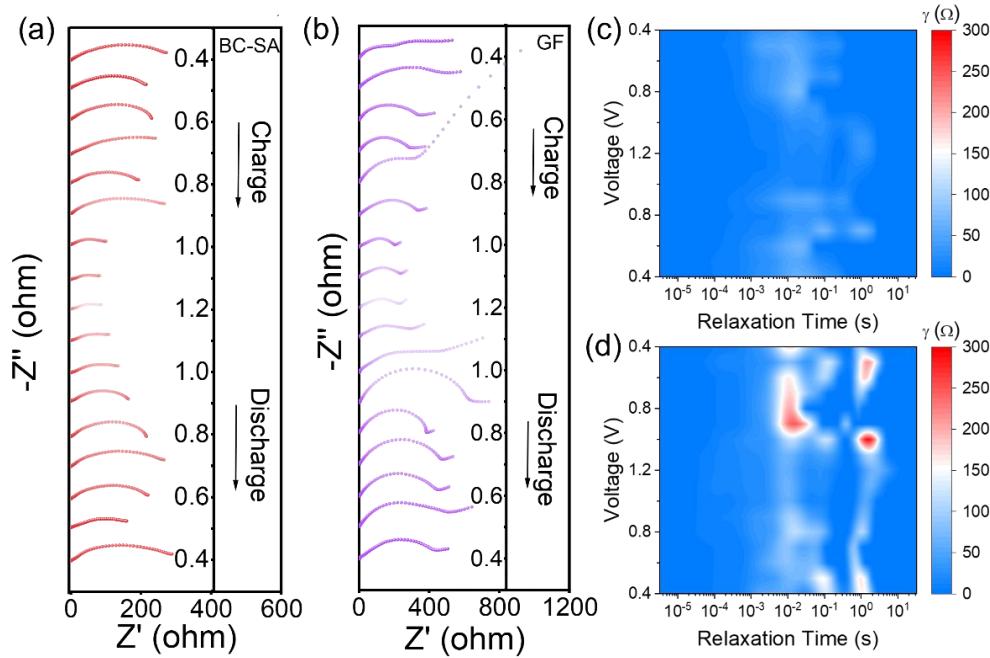


图 3-19 在 0.1 A g^{-1} 测试下的 Zn|NVO 电池的原位 EIS 图 (a) BC-SA、(b) GF；Zn|NVO 电池阻抗原位 DRT 拟合 (c) BC-SA、(d) GF

3.4.5.6 自放电行为分析

为评估 BC-SA 对自放电的影响，采用测量完全充电的电池静置 24 小时后放电容量的方法。从图 3-20 能够看出，使用 BC-SA 的 NVO 全电池保留了多达 98.3% 的原始容量，而使用 GF 的 NVO 全电池仅保留 89.3%，这充分表明 BC-SA 能够有效缓解自放电行为。实验结果证实了 BC-SA 凝胶电解质在提升电池性能上的有效性。

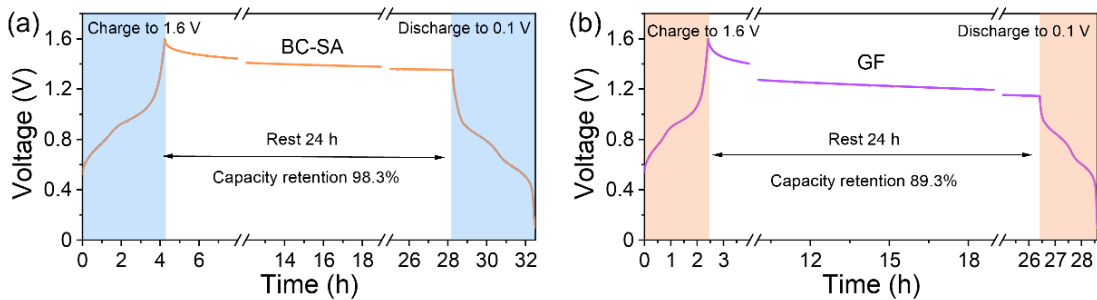


图 3-20 (a) Zn|BC-SA|NVO 的自放电曲线图；(b) Zn|GF|NVO 的自放电曲线图

3.4.5.7 软包电池

为了评估 BC-SA 的实际储能能力, 构建并评估了具有较高正极负载的高容量软包电池, 具体为 $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{NVO}$ 软包电池。该软包电池的锌负极尺寸为 $6\text{ cm} \times 7\text{ cm}$, 正极采用 $5.5\text{ cm} \times 6.5\text{ cm}$ 的不锈钢网涂片, 凝胶电解质大小与负极一致, 电解液为 $2\text{ M ZnSO}_4 + 1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 。如图 3-21 所示, 经测量, 单个 $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{NVO}$ 软包电池的电压为 1.349 V , 当两个相同的软包电池串联时, 能够成功点亮带有“AHPU”字样的 LED 灯牌。

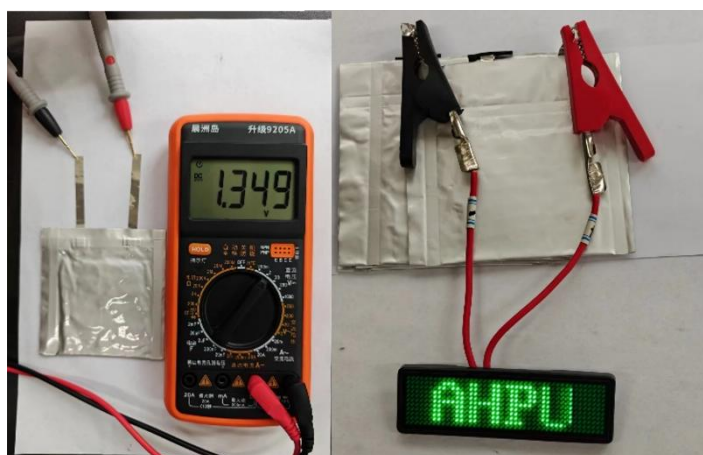


图 3-21 $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{NVO}$ 软包电池的电压显示和点亮 LED 灯牌的电子照片

3.5 本章小结

本章以 BC 分散液为主体混合 SA 制备了 BC-SA 凝胶电解质, 该凝胶电解质展现出卓越的理化性能, 其离子电导率为 9.8 mS cm^{-1} , 活化能低至 21.96 kJ mol^{-1} , 抗腐蚀性能良好。与商用 GF 相比, BC-SA 电解质的电化学性能更为优异, 其丰富的官能团双网络结构能够引导锌离子均匀沉积, 使 $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{Zn}$ 电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 下可稳定循环 1400 h 。不仅如此, $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{NVO}$ 全电池中, 在 5 A g^{-1} 的电流条件下循环 1000 圈后, 其放电比容量仍能达到 138.9 mAh g^{-1} , 容量保持率高达 83.5% 。BC-SA 凝胶电解质具备良好的电化学稳定性和实际应用价值, 为 AZIBs 新型电解质的研究开辟了新的途径。

第 4 章 磺化细菌纤维素凝胶电解质的制备与性能研究

4.1 引言

AZIBs 正逐步成为锂离子电池的颇具前景的补充,这得益于其采用金属锌负极和水性电解质,赋予了 AZIBs 优越的离子导电性和固有的安全性。然而,AZIBs 的大规模应用,尤其是在凝胶电解质领域,面临着一些关键挑战。在凝胶电解质中,聚合物网络的交联程度不足,很难构建稳定的三维结构,进而致使机械性能不佳。机械性能差的凝胶电解质容易出现破裂、损坏等状况,难以有效抵御锌枝晶的生长,这会对电池的整体结构稳定性产生不良影响,甚至可能使电池短路失效。因此,设计和制备具有高机械强度的凝胶电解质具有至关重要的意义。

第三章 BC-SA 凝胶电解质具有优异的离子电导率,引导并调控锌离子均匀沉积。但是 BC 分散液体系使其机械性能不能达到较理想的效果。基于此,在本章的研究中,选取了基础机械性能强的原始 BC 膜作为主体,通过简单的磺化过程引入磺酸根基团,得到了成本低、机械性能优异、电化学性能良好的磺化细菌纤维素 SBC。并对其物理与化学性能进行了测试,深入研究了基于 SBC 凝胶电解质组装的 $\text{Zn}||\text{NVO}$ 扣式电池和软包电池的电化学性能。

4.2 SBC 凝胶电解质制备

原始 BC 膜在 80°C 的去离子水中加热 1 小时,然后用去离子水清洗数次以去除杂质。然后将纯化的 BC 浸入 60 wt.% H_2SO_4 中,在 55°C 下加热 5 小时,引发磺化反应,生成磺化纤维素 SBC。随后去离子水浸泡并洗涤数次,以去除残留的硫酸。最后,将磺化纤维素膜浸泡在 ZnSO_4 电解液中进行离子交换,并冷冻干燥 48 小时。最后将 SBC 干膜辊压成厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的均匀隔膜。

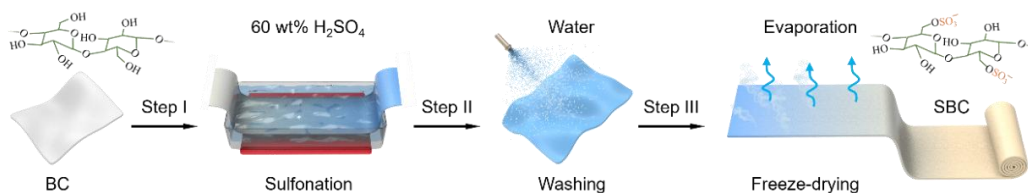


图 4-1 SBC 的制备流程图

4.3 SBC 凝胶电解质物理化学性能

4.3.1 微观形貌分析

对 BC 膜进行磺化处理得到 SBC 膜,其冷冻干燥后的数码照片如图 4-2 所示。SBC 膜表面均匀、洁净且致密,呈现出纯净的白色,SBC 隔膜具有薄、致密且轻质的结构特点,这使其具备规模化生产制造的潜力。图 4-3 所示,其厚度约为 $50\ \mu\text{m}$,质量密度为 $27\ \text{g m}^{-2}$,与商用 GF 相比(厚度约为 $600\ \mu\text{m}$,质量密度为 $125\ \text{g m}^{-2}$),具有明显优势。这对于提高 AZIBs 的能量密度具有积极意义。

从图 4-4 (a) SBC 的 SEM 图像可以看出,它由直径为 3 至 4 纳米的纤维组合成 40 至 60 纳米粗的纤维束,这些纤维束相互交织,形成了发达的精密网络结构。如图 4-4 (b),通过 EDS 分析,成功检测到了 S 元素。尽管 S 元素的含量相对较低,但它的出现明确地证明了硫酸在 BC 中的作用,即在 BC 磺化过程中成功引入了磺酸根基团,这为 SBC 的合成提供了直接证据。



图 4-2 SBC 的电子照片

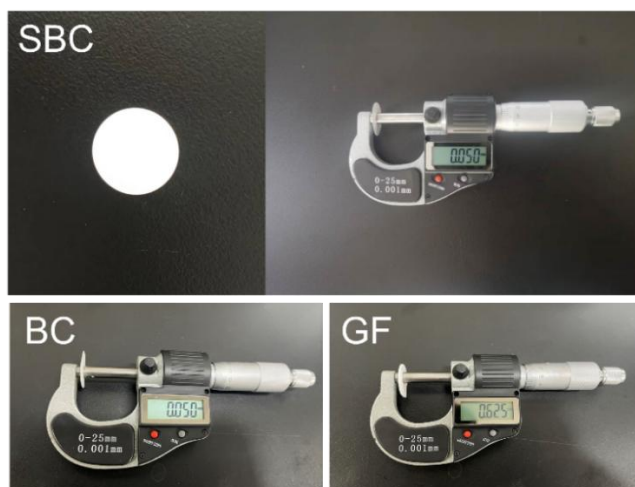


图 4-3 SBC、BC 和 GF 的厚度测量

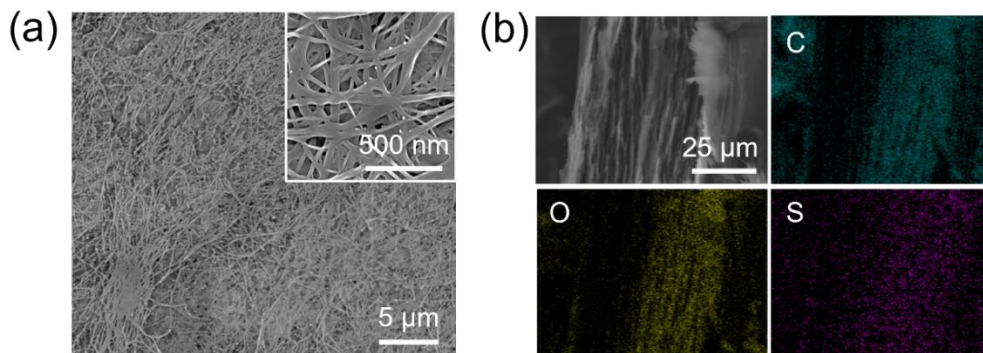


图 4-4 (a) SBC 的表面 SEM 及高倍镜下的插图；(b) SBC 截面的 EDS 能谱图

4.3.2 傅里叶红外光谱分析

接着运用 FTIR 技术对比原始 BC 与磺化后的 SBC，验证 $-\text{SO}_3^-$ 基团引入情况。由图 4-5 FTIR 图谱可知，对比 BC 和 SBC 的谱图，二者谱图明显特征峰相似。可见硫酸磺化 BC 时，其基本化学结构未完全破坏，原有特征官能团保留较好。此外，SBC 在 1172 cm^{-1} ， 1045 cm^{-1} 和 856 cm^{-1} 附近出现了特征峰，分别为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ， $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ 的伸缩振动的特征，其中 $\text{S}=\text{O}$ 与 BC 相比最为明显。然而在 BC 的谱图中，并未出现 $-\text{SO}_3^-$ 基团相关的峰。考虑到 BC 自身天然携带大量羟基基团这一客观事实，不难推导出在磺化反应进程中，BC 表面的 $-\text{OH}$ 基团发生了部分磺酸化转变，最终促使 $-\text{SO}_3^-$ 基团成功引入到 BC 结构之中。由此可见，经磺化处理得到的 SBC 不但继承了 BC 所富含的 $-\text{OH}$ 基团，该基团能够发挥减少自由水的作用，而且新引入的 $-\text{SO}_3^-$ 基团具备离子筛选功能，二者协同作用，使得 SBC 在水系锌离子电池应用场景中展现出独特优势，更为锌离子沉积过程创造了有利条件。

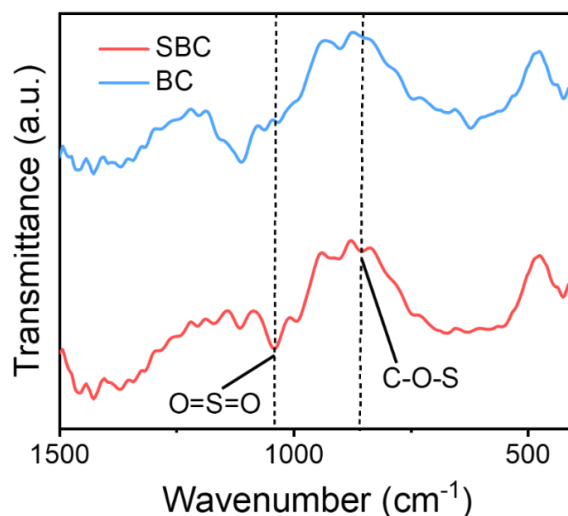


图 4-5 SBC 和 BC 的 FTIR 图谱

4.3.3 X 射线光电电子能谱（XPS）分析

XPS 表征作为一种强有力的分析手段，能够深度剖析纤维素隔膜的化学结构与组成细节。在图 4-6（a）XPS 谱图调查中，于 531 eV 和 284 eV 处出现的峰，分别源自 BC 中的 O 组分与 C 组分。图 4-6（b）呈现了不同纤维素隔膜的高分辨率 S 2p XPS 光谱，磺化处理后，SBC 在 168.3 eV 处展现出对应于 $-\text{SO}_3^-$ 组分的特征亚峰。上述 XPS 结果进一步佐证了 FTIR 结果，表明 $-\text{SO}_3^-$ 已成功接枝至纤维素骨架上。

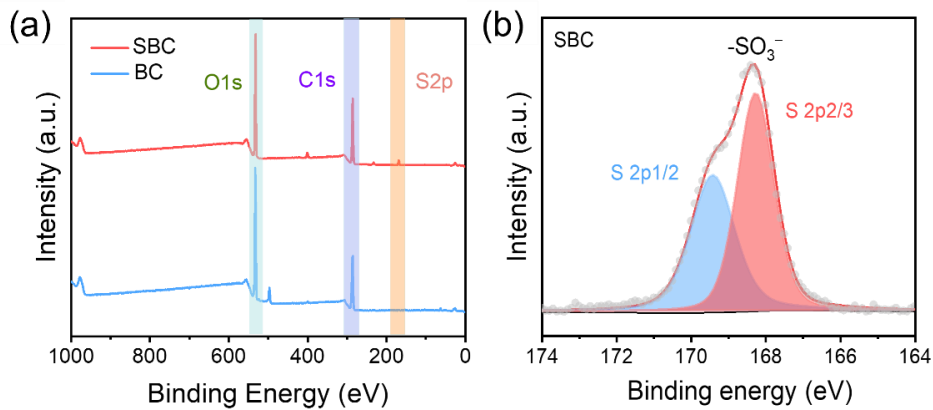


图 4-6 （a）SBC 和 BC 的 XPS 图；（b）SBC 的高分辨率 S 2p XPS 光谱

4.3.4 XRD/结晶度分析

SBC 和 BC 的 XRD 如图 4-7 所示，二者显示出相似之处，都与纤维素 I_α 相对应，这也对应了 FTIR 的结果。结晶度定义为材料中呈现有序晶体结构部分所占体积或质量的比例，通常以百分比形式表示。在非晶态材料中，分子呈现出无序排列的状态，而结晶材料则展现出分子有序排列的特性。高结晶度的材料通常展现出更为优异的机械性能特征。将 SBC 测得的 XRD 曲线用高斯函数拟合，拟合曲线分为 14.5° 、 16.8° 、 22.7° 和 22° 共四个峰。在 14.5° 、 16.8° 和 22.7° 处的峰是与 (100)、(010)、(110) 平面相关的，而在 22° 处的峰是非晶峰^[100,101]。结晶度通过下式计算：

$$\text{Crystallinity} = \frac{A_{\text{cryst}}}{A_{\text{total}}} \quad (4-1)$$

式中， A_{cryst} 是结晶峰的总面积， A_{total} 是拟合曲线的总面积。

尖锐的峰值表明其结晶度很高，表 4-1 是 SBC 根据高斯拟合的结果，除去 22° 处的非晶峰，算得 SBC 的结晶度指数为 91.9%，略低于 BC 的 97.6%（表 4-2），这可能是磺化过程造成的。但这对 SBC 应用于锌电池的机械性能抵抗锌枝

晶的影响不大。

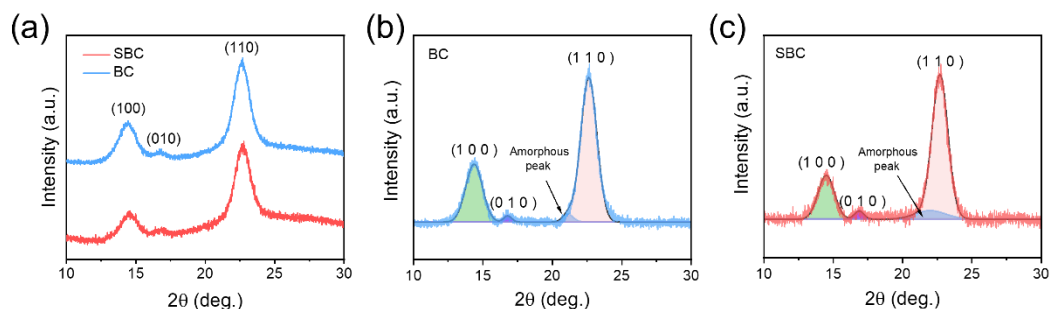


图 4-7 (a) SBC 和 BC 的 XRD 图; (b) BC 的拟合 XRD; (c) SBC 的拟合 XRD

表 4-1 SBC 拟合后的波峰面积

波峰	峰值类型	波峰加权平均中心 (度)	拟合数据波峰面积百分比 (%)
14.5°	Gaussian	14.49723	22.2979
16.8°	Gaussian	16.87583	2.47225
22°	Gaussian	22	8.10595
22.7°	Gaussian	22.70737	67.1239

表 4-2 BC 拟合后的波峰面积

波峰	峰值类型	波峰加权平均中心 (度)	拟合数据波峰面积百分比 (%)
14.4°	Gaussian	14.36886	28.33743
16.8°	Gaussian	16.78883	1.45358
21.1°	Gaussian	21.12888	2.41681
22.7°	Gaussian	22.63308	67.79219

4.3.5 力学性能分析

凝胶电解质的机械性能对其在电池装配及充放电循环中保持结构完整性至关重要。如图 4-8 所示, 在 2 M ZnSO₄ 溶液中凝胶电解质的应力应变曲线表明, 湿润的 SBC 由于 SBC 纳米纤维与水分子之间的强相互作用, 展现出高达 167 MPa 的拉伸强度和 22% 的断裂伸长率, 这一性能与湿润的 BC (172 MPa, 23%) 相近。这种高性能得益于 BC 膜中丰富的羟基官能团之间形成的氢键, 氢键促进了纤维的强力缠绕和层压, 使材料具有很高的机械强度^[102]。然而, BC 引入的 -SO₃⁻ 基团减弱了纤维素纤维间的氢键作用, 进而影响了材料的机械性能。尽管如此, SBC 的性能仍然显著优于其他已报道凝胶电解质。

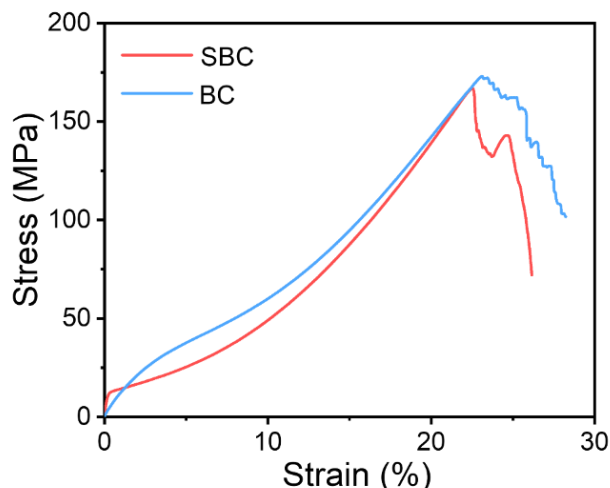


图 4-8 SBC 和 BC 的拉伸应力应变曲线

4.3.6 孔隙率与电解液吸收能力分析

通过正丁醇浸渍法，由式 (2-1) 计算得到的孔隙率数据如图 4-9 (a)，其中，SBC 具有最高的孔隙率，达 67.1%，BC 膜的孔隙率为 63.6%，位居第二，而 GF 膜展现出最低的孔隙率，仅为 40.9%。SBC 与 BC 具备相差不多的孔隙率说明磺化过程并没有破坏 BC 整体结构的稳定性，可能由于硫酸作用损害了微量的 BC，使 SBC 孔隙率上升。通过电解液浸渗实验，根据式 (2-2) 计算得到 GF 和 BC 与 SBC 对电解液的吸收率如图 4-9 (b)，可观察到 GF 和 BC 与 SBC 的电解液吸收率分别为 678.2%、911.2% 和 948.9%。鉴于 BC 和 SBC 中纤维素固含量相对较低，纤维素分子通过层状排列形成膜结构，使得在膜内部形成的孔道主要由纤维素纤维填充。这种构造导致膜内部存在较大的空腔，从而展现出较高的孔隙率特征。由此观察到，在膜内孔道填充有 ZnSO_4 电解液的情况下，BC 和 SBC 展现了显著的电解液吸附能力。

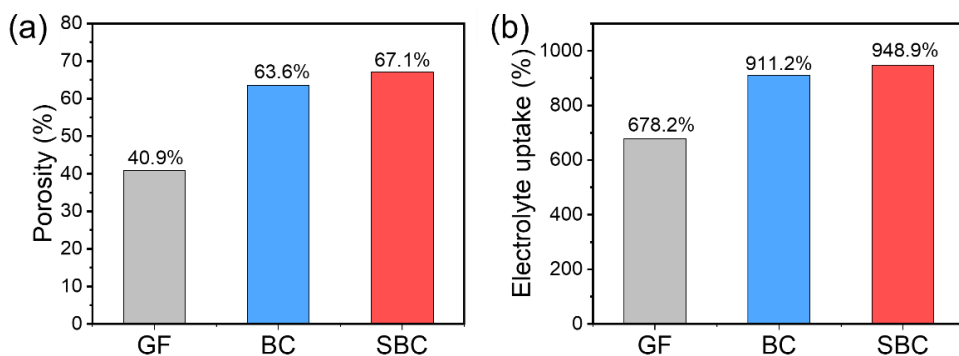


图 4-9 (a) GF、BC 和 SBC 的孔隙率对比；(b) GF、BC 和 SBC 的吸液率对比

4.3.7 离子电导率

离子电导率的高低对电池的内阻以及充放电性能有着直接的影响，高电导率可降内阻、提功率密度和循环稳定性。在实验中组装不锈钢对称电池进行 EIS 测试。图 4-10 (a) 显示 SBC 的体电阻为 $0.53\ \Omega$ ，明显低于 BC 的 $0.95\ \Omega$ 和 GF 的 $1.56\ \Omega$ 。进一步的，采用三组平行实验的体电阻数据计算电导率的平均值如图 4-10 (b) 所示，SBC 的离子电导率为 $13.1\ \text{mS cm}^{-1}$ ，超过了 BC 的 $9.1\ \text{mS cm}^{-1}$ 和 GF 的 $5.7\ \text{mS cm}^{-1}$ 。SBC 的高导电率主要是由于纤维素电解液的强氢键作用，同时由于 $-\text{SO}_3^-$ 官能团可提供阴离子通道，从而实现更好的锌离子传输特性，提高电池的电流传输效率。

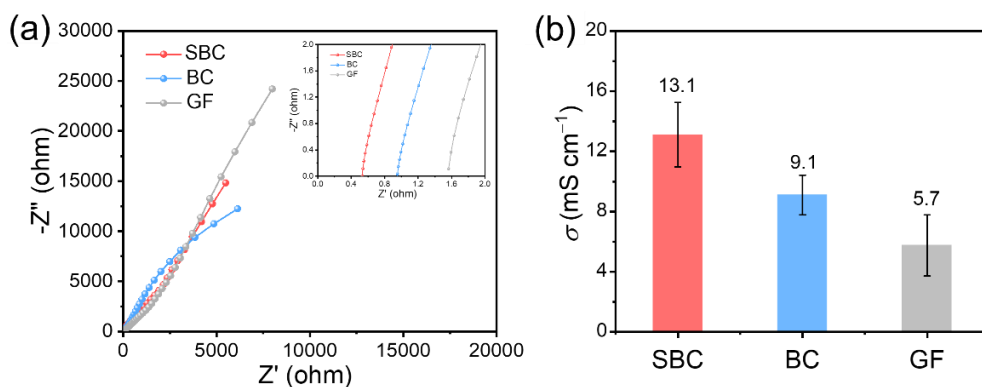


图 4-10 (a) GF、BC 和 SBC 的体电阻图；(b) GF、BC 和 SBC 的电导率对比

4.3.8 活化能

在锌电池体系内， Zn^{2+} 以 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 团簇形式存在于电解液中，这一状态意味着锌离子被六水合环包围，为了实现电沉积过程，即锌金属的还原形成，必须经历一个去除水分子的去溶剂化步骤。去溶剂化过程被证实为调控锌沉积/扩散动力学的关键因素^[103]。为了定量比较不同电解质中 Zn^{2+} 沉积的去溶剂化屏障，使用不同电解质组装锌对称电池在不同温度下测量 EIS 从而计算出 E_a 。图 4-11 (a)、(b)的活化能根据 Arrhenius 方程 (2-4) 拟合不同温度下的 EIS 计算得到，从图 4-11 (c) 中得出使用 SBC 的 Zn 沉积的 E_a 为 $20.3\ \text{kJ mol}^{-1}$ ，其低于使用 BC 的 E_a ($23.6\ \text{kJ mol}^{-1}$)。这表明 SBC 水凝胶电解质促进了 Zn^{2+} 从 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的快速去溶剂化和更快的 Zn^{2+} 扩散动力学。

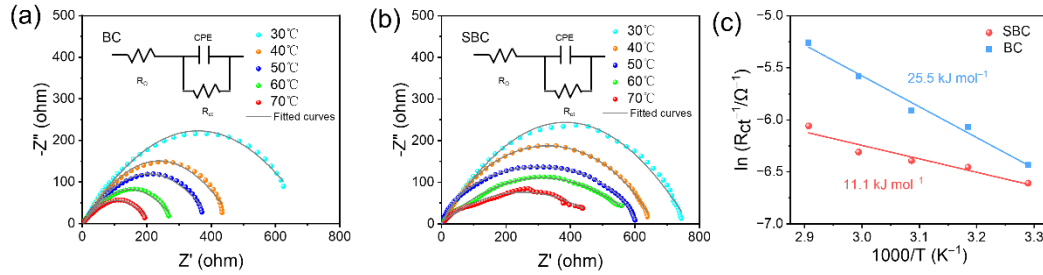


图 4-11 (a) BC 在不同温度下的 EIS 图; (b) SBC 在不同温度下的 EIS 图; (c) BC 和 SBC 的 Arrhenius 图

4.3.9 抗腐蚀性能分析

使用锌对称电池测试得到塔菲尔曲线图, 研究 SBC 凝胶电解质对 Zn 腐蚀的影响。由图 4-12 中的拟合数据可知, SBC 的腐蚀电位为 -0.028 V, 相较于 BC 的 -0.036 V 呈现正向移动。此外 SBC 的腐蚀电流密度为 0.08 mA cm^{-2} , 显著低于 BC 的腐蚀电流密度 (0.12 mA cm^{-2})。在电化学腐蚀过程中, 腐蚀电流密度越低, 意味着腐蚀反应速率越慢。因此, 上述结果表明, 磺化改性后的 SBC 凝胶电解质具有加强的抗腐蚀特性。

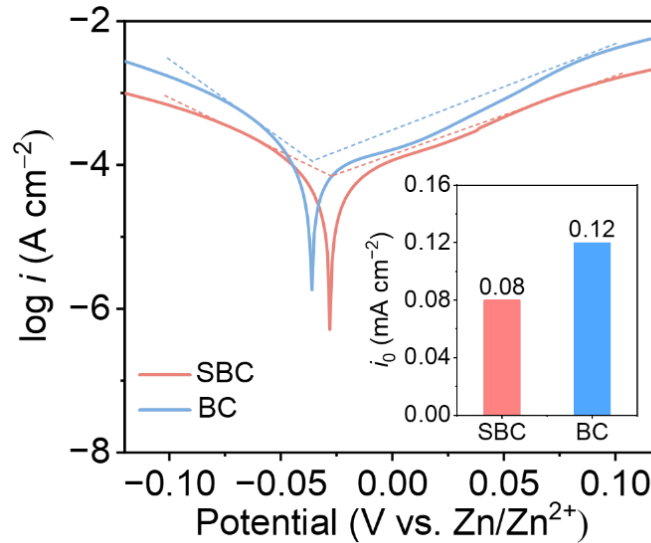


图 4-12 BC 和 SBC 的塔菲尔曲线图, 插图为二者的腐蚀电流对比图

4.3.10 生物降解实验

当三种不同的样品埋在同一自然土壤中时, BC 和 SBC 在埋置 3 天后均发生断裂 (图 4-13)。BC 和 SBC 在细菌、真菌和其它微生物的存在下是可分解的。9 天后, BC 和 SBC 完全降解, 这是因为水凝胶的吸湿性极大地促进了微生物的生长和繁殖。为了进行比较, GF 隔膜在相同的埋藏时间后仍保持其原始形状。

因此，具有高机械强度和良好生物降解性的 SBC 有望成为下一代可持续发展的电池凝胶电解质材料。

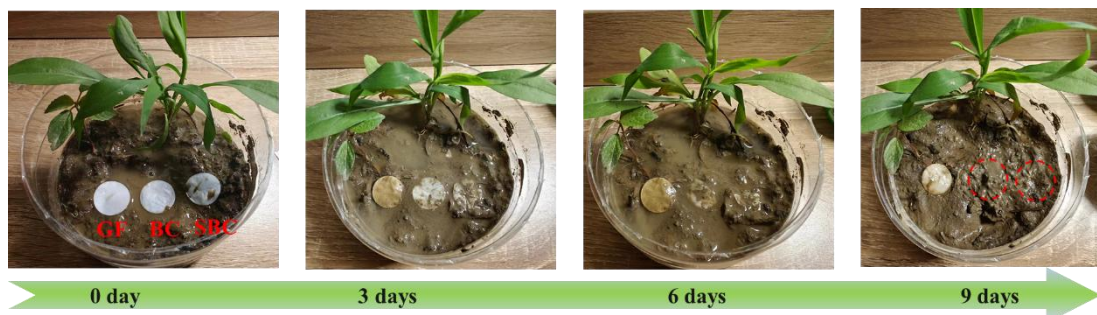


图 4-13 GF、BC、SBC 生物降解试验（直径相同，均为 19mm）

4.4 电化学性能分析

4.4.1 电化学窗口

组装 Zn/Ti 不对称电池进行电化学窗口测试，在电化学工作站上，采用 50 mV s^{-1} 的扫速进行线性扫描伏安法（LSV）测试，结果如图 4-14 所示，具有 SBC 的 Zn/Ti 电池展现出 2.61 V 的宽电化学窗口，相较于 BC 的 2.44 V 和 GF 的 2.26 V 有了较为显著的拓展。这一结果证实，SBC 凝胶电解质对电化学窗口有着积极影响，可有效拓宽电池的电化学窗口。其原因主要在于，一方面，SBC 中的磺酸根基团能够优化离子在电极和电解液之间的传输过程，使得离子传输更加高效顺畅，从而有利于在更宽的电位范围内维持电池的正常电化学性能。另一方面，SBC 具备优异的机械性能，能够对电极表面的副反应起到有效的阻挡作用，减少了副反应的发生，进而降低了副反应对电化学窗口的限制，使得电池能够在更宽的电位区间内稳定工作。

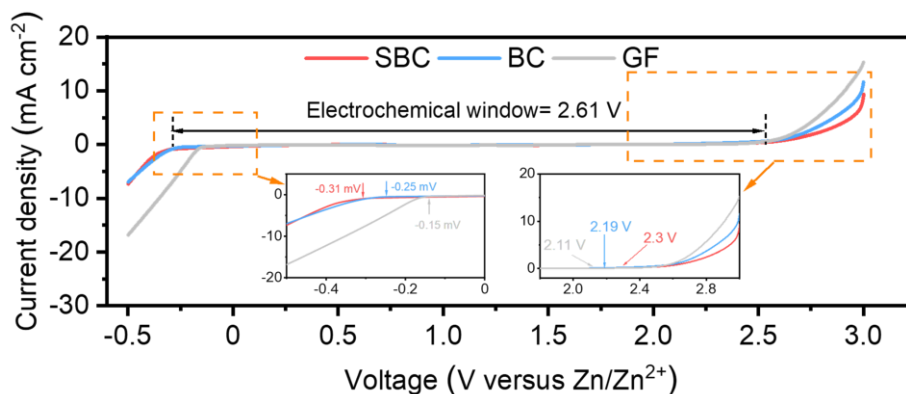


图 4-14 GF、BC、SBC 的 LSV 曲线及电化学窗口

4.4.2 锌对称电池循环性能分析

分别采用 BC 和 SBC 组装锌对称电池，在 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 下，测试电池的循环性能，如图 4-15 所示。Zn|BC|Zn 电池的极化电压在 661 h 后开始剧烈变化并发生短路。相比之下，采用 SBC 凝胶电解质构建的锌对称电池在相同的测试条件下保持了稳定且较窄的电压滞后 ($< 70 \text{ mV}$)，能够进行长达 1200 h 的稳定循环。表明在 Zn|SBC|Zn 可以实现稳定的电镀/剥离，显示出卓越的界面稳定性和无锌枝晶的锌离子沉积。

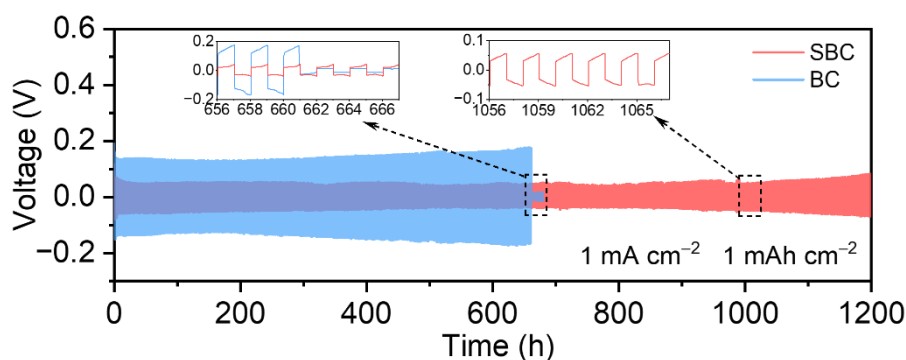


图 4-15 BC 和 SBC 在 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 下的锌对称电池循环性能

此外，在 5 mA cm^{-2} 大电流密度下， 10 mAh cm^{-2} 比容量下，对 BC 和 SBC 进行恒流充放电循环，从图 4-16 中可观察到在大电流密度下，相比于 BC (326 h)，SBC 可稳定循环 600 h 以上。这是由于 SBC 纤维素链中的 $-\text{SO}_3^-$ 基团还可作为有效的离子筛网，限制 SO_4^{2-} 阴离子的迁移，并进一步将副反应降至最低。

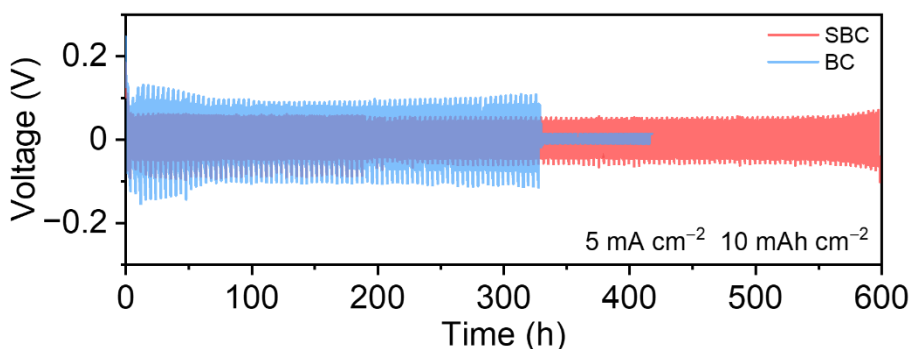


图 4-16 BC 和 SBC 在 5 mA cm^{-2} ， 10 mAh cm^{-2} 下的锌对称电池循环性能

4.4.3 锌对称电池倍率性能分析

在恒流测试条件下，以 BC 和 SBC 组装 Zn||Zn 对称电池，测试其倍率性能，如图 4-17 所示。在 1 mAh cm^{-2} 的恒容量下，在不同电流密度下分别循环 10 圈。从图中可观察到随着电流密度和放电容量的增加，电池的极化逐步增加，BC 从 5 mA cm^{-2} 的电流密度增加到 10 mA cm^{-2} 时，发生短路。SBC 在不同的电流下仅

仅增大了极化，当电流回到 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 时，电池仍能一直循环直到 1150 h。表明 SBC 具有良好的锌沉积/溶解可逆性及循环稳定性。

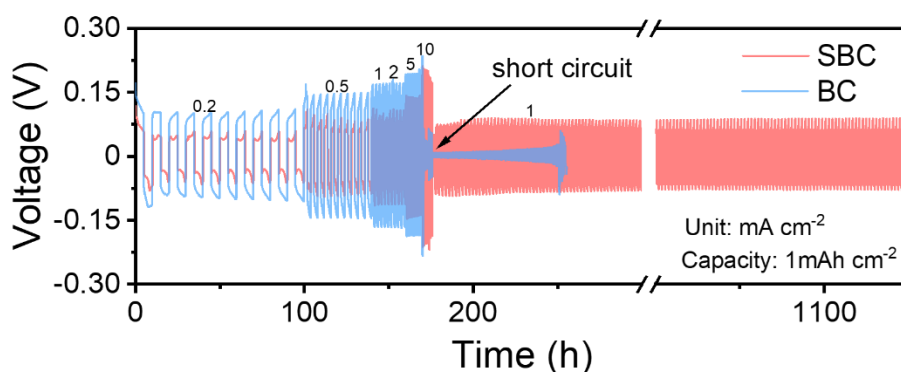


图 4-17 BC 和 SBC 的锌对称电池倍率性能

4.4.4 库伦效率分析

对锌铜半电池体系的库伦效率 (CE) 进行了测定，旨在定量分析循环周期内锌金属不可逆损耗的程度。在电流密度为 2 mA cm^{-2} (截止容量为 1 mAh cm^{-2}) 的情况下， Zn|SBC|Cu 电池在 700 次循环中的平均 CE 值超过 99.5% (图 4-18)，但在初始循环中由于电解质和锌负极之间的活化反应而产生的情况除外。相比之下，使用 BC 的电池的 CE 值下降很快，在 200 次循环后就失效短路。

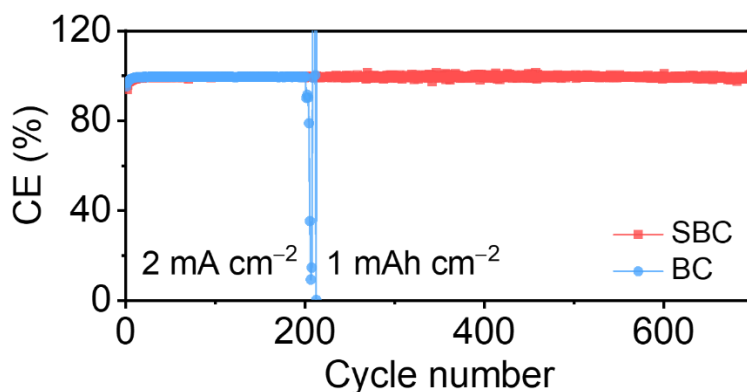


图 4-18 BC 和 SBC 的库伦效率

4.4.5 锌沉积行为分析

通过 SEM 对锌表面的沉积行为展开研究，具体是针对锌对称电池在电流密度为 1 mA cm^{-2} ， 1 mAh cm^{-2} 的条件下，历经 50 次镀覆/剥离循环前后锌箔的表面形貌进行了观察。从图 4-19 (a) 能够看出，使用 SBC 和 BC 的锌电极截面呈现出均匀且平坦的沉积物，这意味着在 SBC 的影响下，锌离子在电极表面的沉积过程较为均匀。使用 BC 的锌电极截面表现略微粗糙的沉积面。反观使用 GF

的锌电极截面，其沉积物厚而粗糙，这明显地体现出锌离子在该隔膜环境下的沉积均匀性较差，很可能存在局部过度沉积的问题。插图对电极表面形貌进行观察可知，在 SBC 的作用下，锌电极表面光滑，当使用 BC 和 GF 时，锌电极的表面变得粗糙，GF 作用下甚至出现了六边形的锌枝晶。

在相同的测试条件下，对经历循环后的锌箔进行三维形貌扫描，其结果清晰地展现出 GF、BC 和 SBC 下锌沉积行为的显著差异。如图 4-19 (b) 的 3D 形貌所示，在 GF 作用下，锌表面呈现出明显的颜色不均匀现象，且存在诸多明显的凸起，这一直观现象表明，在 GF 环境中，锌离子沉积后的锌表面较为粗糙，并且形成了大量的枝晶；使用 BC 的锌表面表现出轻微的颜色不均匀现象。而对于 SBC，从图中可以看出，锌表面呈现出较为均匀的色泽，这充分说明在 SBC 的作用下，锌离子在电极表面的沉积过程较为均匀，未出现明显的局部聚集或不均匀生长的情况。

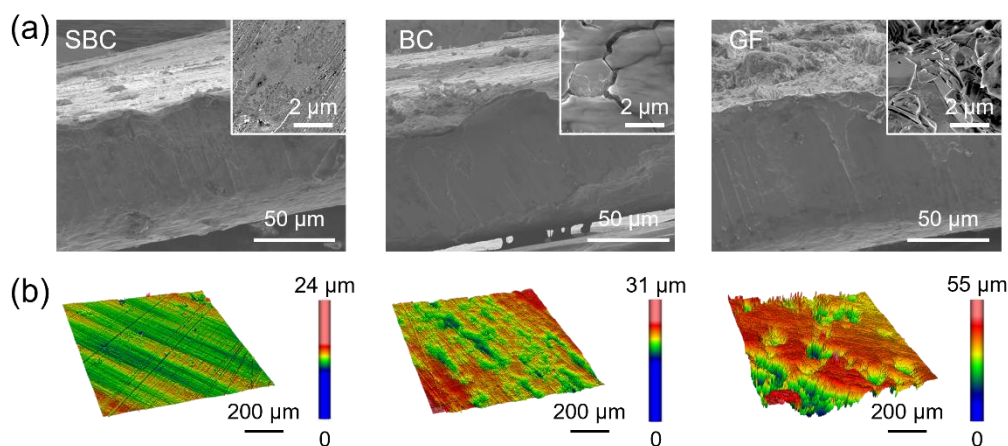


图 4-19 锌对称电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 循环后锌箔的 (a) 截面 SEM (插图为表面 SEM); (b) 3D 形貌扫描图

为了可视化的观察调制锌沉积行为，使用原位光学表征以跟踪电解质/电极界面处的实时锌电镀形态演变。图 4-20 显示了在 10 mA cm^{-2} 的恒定电流密度下使用不同隔膜的锌电极的原位光学图像，每张图片的时间间隔为 5 分钟。当电镀时间 10 分钟时，使用 GF 的锌表面出现苔藓状突起，到 15 分钟时锌枝晶已经非常明显，表明 Zn^{2+} 通量不均匀。使用 BC 的锌表面也出现了少量的枝晶，相比之下，在整个锌沉积过程期间，使用 SBC 的锌表面上没有观察到明显的枝晶，表明具有均匀的 Zn^{2+} 分布和抑制的副反应的显著的枝晶抑制能力。这一结果归因于

SBC 优良的机械性能, 和磺化基团 $-\text{SO}_3^-$ 形成的离子筛网, 有效的抑制如 HER 和腐蚀过程的副反应^[67, 104, 105]。

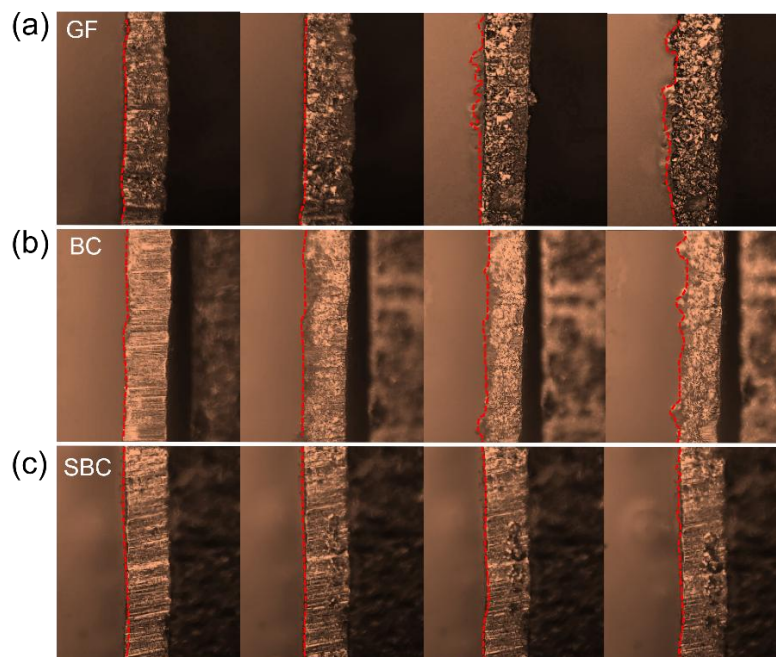


图 4-20 在 10 mA cm^{-2} 下锌箔的原位显微镜观察 (a) GF, (b) BC, (c) SBC

4.4.6 Zn||NVO 全电池性能分析

4.4.6.1 循环伏安曲线分析

图 4-21 显示了 Zn||NVO 电池在 $0.2\text{-}1.6 \text{ V}$ 、扫描速率为 1 mV s^{-1} 时的循环伏安 (CV) 曲线。在 ~ 0.77 和 0.45 V 处的还原峰对应于 Zn^{2+} 插入过程中从 V 到 IV 和从 IV 到 III 的价态转变, 而在 ~ 0.81 和 1.08 V 处的氧化峰对应于逆反应。值得注意的是, 与基于 BC 的电池相比, 使用 SBC 的 Zn||NVO 电池显示出更高电流密度的氧化还原峰, 这表明反应动力学更容易进行。

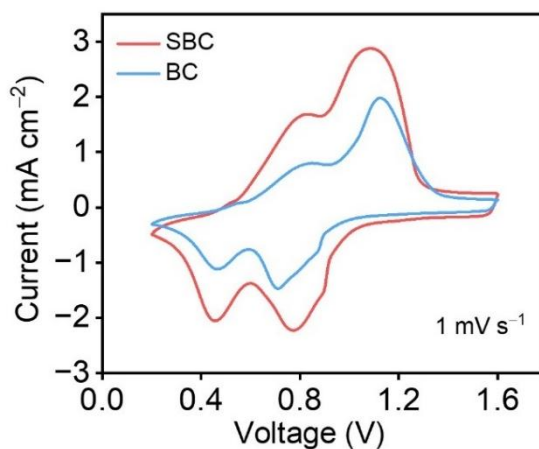


图 4-21 BC 和 SBC 组装的 NVO 全电池的 CV 曲线

4.4.6.2 倍率性能分析

在不同电流密度下测量 Zn||NVO 电池的充放电曲线，以评估全电池的倍率性能，如图 4-22 所示。在 0.5、1、2、5 和 10 A g^{-1} 倍率下循环 10 圈，Zn|SBC|NVO 电池的放电比容量分别为 375.2、331.7、279.3、198.7 和 139.2 mAh g^{-1} （以每种测试电流下的第 5 圈为例）。大于 BC 的 322.1、270.6、222.9、156.3 和 109.8 mAh g^{-1} 。此外，当测试电流变化时，电池保持稳定循环（第一圈除外），库仑效率接近 100%。最后再将其在 0.5 A g^{-1} 在低倍率条件下循环，基于 SBC 的全电池放电比容量能够恢复至 352.3 mAh g^{-1} ，这一数值接近其初始状态，从而明确验证了该全电池体系展现出卓越的可逆性能及循环稳定性。

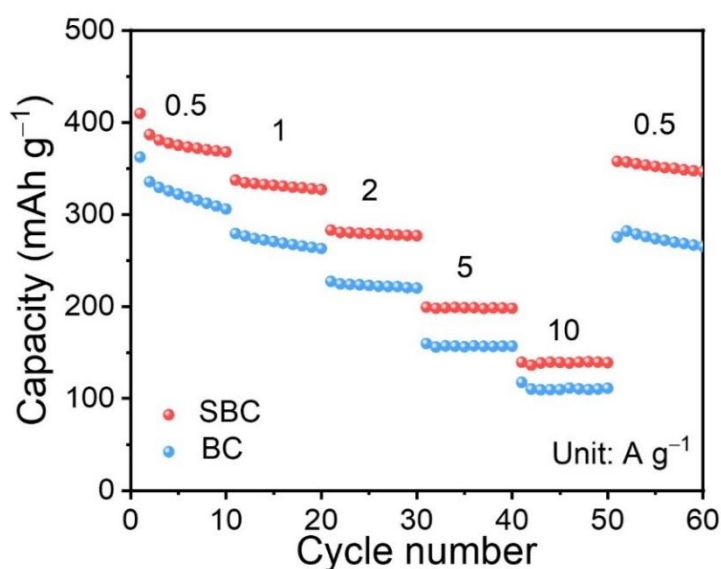


图 4-22 BC 和 SBC 组装的 NVO 全电池的倍率性能

4.4.6.3 循环性能分析

在 5 A g^{-1} 下测试了电池的长期循环稳定性。如图 4-23 (a) 所示，电池在正式循环之前先用小电流循环 5 圈，此过程为 NVO 材料的活化过程，旨在提高电池的容量和性能。在 500 次循环后，具有 SBC 和 BC 的电池的剩余放电比容量分别为 140.5 和 37.9 mAh g^{-1} ，循环过程中库仑效率几乎保持在 100%，这也对应了倍率性能的测试。得益于可离子筛选性的 SBC，Zn|SBC|NVO 全电池提供了 500 圈 66.2% 的高容量保持率，而 Zn|BC|NVO 全电池只有 19.4%。此外，在小电流（1 A g^{-1} ）的测试条件下评估其循环稳定性。如图 4-23 (b) 所示 Zn|SBC|NVO 初始放电比容量为 287.4 mAh g^{-1} ，循环至 500 圈时，放电比容量剩余 191.7 mAh g^{-1} ，容量保持率为 66.7%。这与在 5 A g^{-1} 测试条件下的结果相差不大，说明

Zn|SBC|NVO 电池在不同测试电流下也能保持良好的循环稳定性。

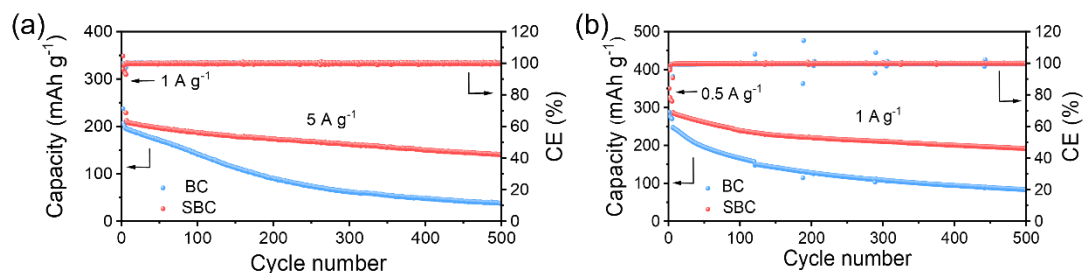


图 4-23 (a) Zn|BC|NVO 和 Zn|SBC|NVO 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环性能; (b)

Zn|BC|NVO 和 Zn|SBC|NVO 在 1 A g^{-1} 下的充放电循环性能

为了进一步研究全电池性能的整体改善情况,对锌负极和正极循环后的表面形态进行了研究(图 4-24)。循环后,基于 SBC 的电池中的电极保持光滑表面,而基于 BC 的电池中的电极则表现出严重的粗糙化。此外,基于 BC 的电池中的正极材料发生了不可逆的结构退化,而在 SBC 中没有观察到明显的变化(图 4h)。说明电池在循环过程中,基于 SBC 凝胶电解质的磺酸基网络结构,对 Zn^{2+} 有引导作用,促进界面间 Zn^{2+} 有序沉积,抑制了枝晶生成,从而实现稳定可逆的循环过程。

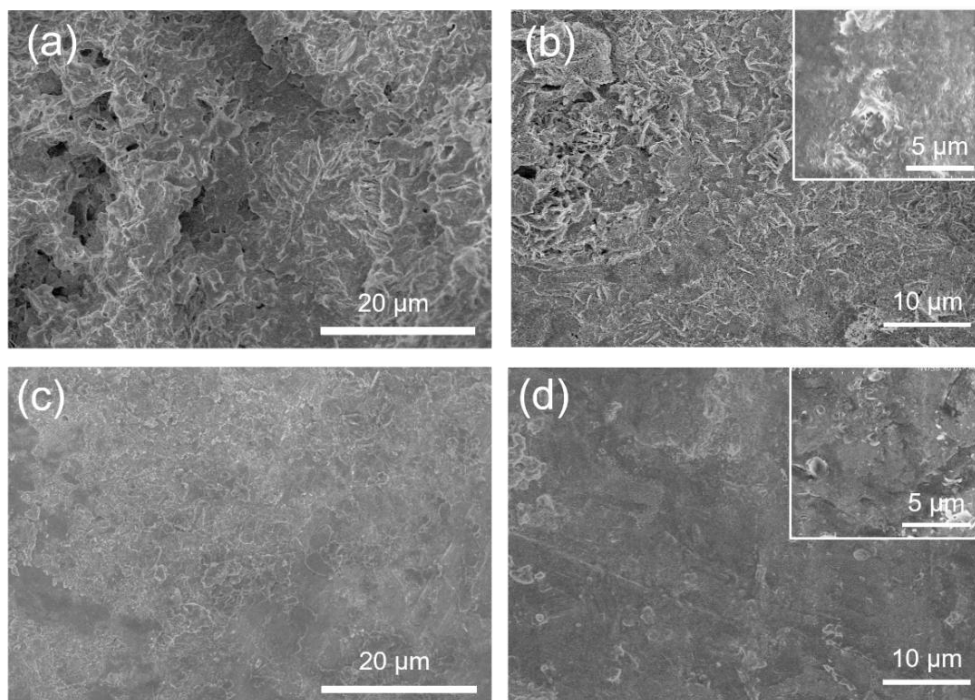


图 4-24 充放电循环后的正极的 SEM (a) Zn|BC|NVO、(c) Zn|SBC|NVO; 充放电循环后的负极的 SEM (b) Zn|BC|NVO、(d) Zn|SBC|NVO

4.4.6.4 阻抗分析

为了评估电池的界面质量，测试了循环前后的 $\text{Zn}||\text{NVO}$ 电池奈奎斯特图 (EIS)，并拟合出了相应的弛豫时间分布图^[55]。如图 4-25 (a)、(b) 所示，与 BC 电池相比， $\text{Zn}||\text{SBC}||\text{NVO}$ 电池在循环后的电荷转移电阻 (R_{ct}) 减小，这表明 Zn^{2+} 传输增强，极化减小。图 4-25 (c)、(d) 基于 SBC 的电池与 BC 基电池相比， $\text{Zn}||\text{SBC}||\text{NVO}$ 电池表现出更稳定的阻抗，表明其可逆性提高。实验表明了 SBC 在提高水系电池的可靠性和能量密度方面的潜力。

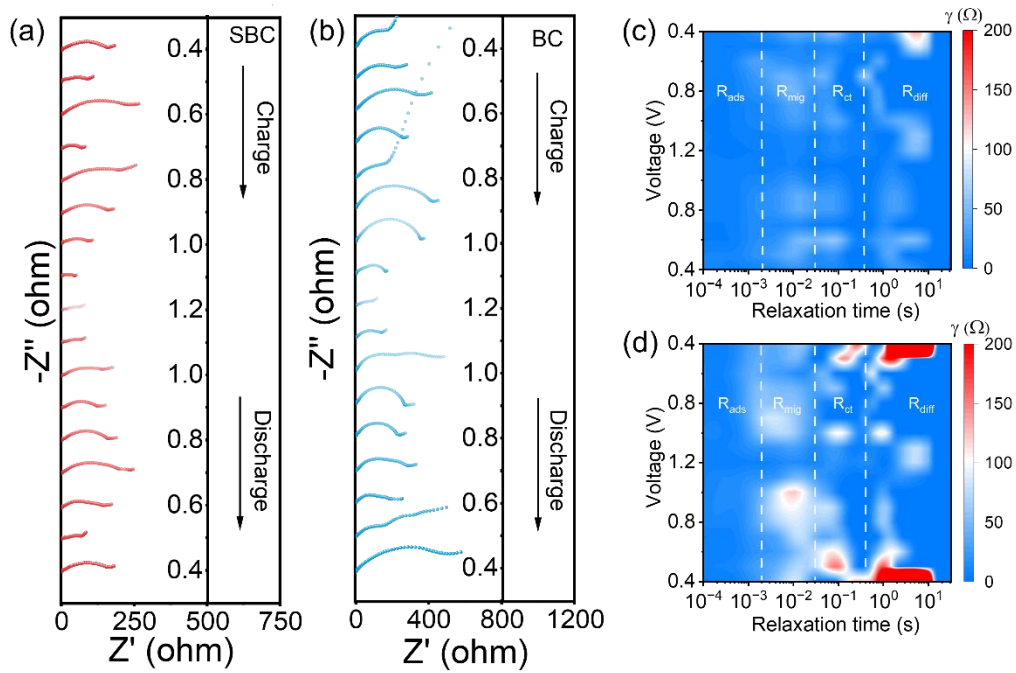


图 4-25 在 0.1 A g^{-1} 测试下的 $\text{Zn}||\text{NVO}$ 电池的原位 EIS 图 (a) SBC、(b) BC； $\text{Zn}||\text{NVO}$ 电池阻抗原位 DRT 拟合 (c) SBC、(d) BC

4.4.6.5 自放电行为分析

自放电现象普遍存在于 AZIBs 中，这不仅降低 CE，而且导致电解质的不可逆消耗^[106]。通过测量完全充电的电池在静置 24 小时后的放电容量来评估 SBC 对自放电的影响。如图 4-26 所示，装有 SBC 的 NVO 全电池保留了 93.6% 的原始容量，但装有 BC 的 NVO 全电池仅释放了 88%，这意味着 SBC 缓解了自放电行为。

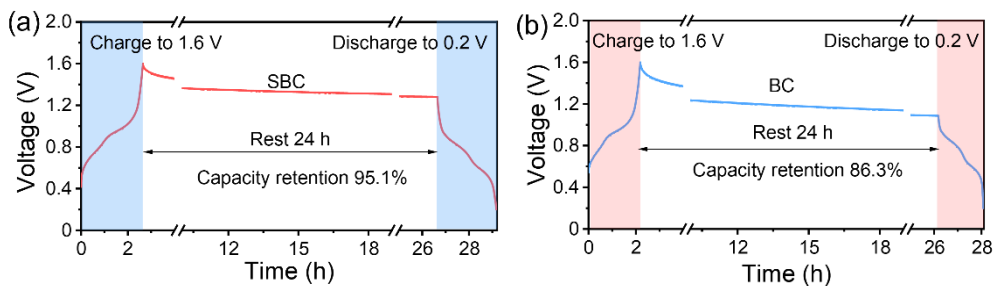


图 4-26 (a) Zn|SBC|NVO 的自放电曲线图；(b) Zn|BC|NVO 的自放电曲线图

4.4.6.6 软包电池

为了评估 SBC 的储能能力，本研究构建并评估了具有较高正极负载的高容量软包电池。如图 4-27 所示，组装了 Zn|SBC|NVO 多层袋式电池进行实际评估，图 4-27 (b) 展示了软包电池内部电子照片，其中 NVO 正极片的大小是 $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ ，负极锌片和 SBC 的大小均为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 。该袋装电池具有 21.6 mg cm^{-2} 的高正极质量负载（NVO 的总重量约为 5.2 g ），采用 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的锌箔，此外还由 SBC 凝胶电解质共同组成，图 4-27 (c) 展示了组装好的软包电池照片。

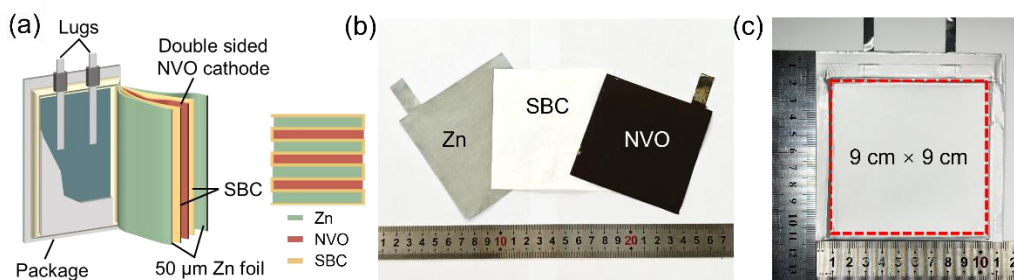


图 4-27 (a) Zn|SBC|NVO 软包电池结构图；(b) 软包电池内部组成结构的电子照片；
(c) 组装好的 Zn|SBC|NVO 电子照片

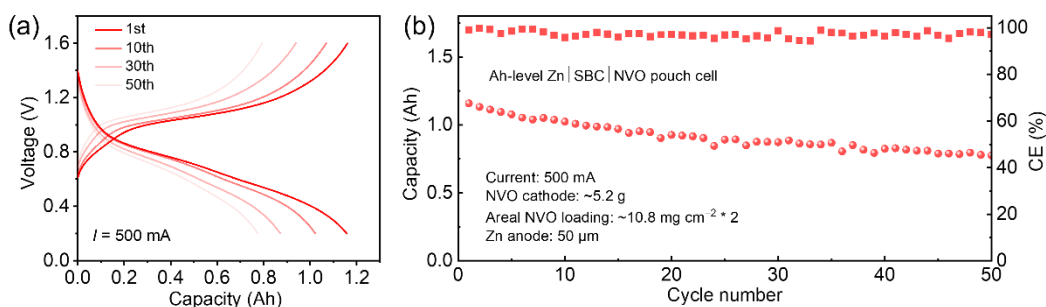


图 4-28 (a) Zn|SBC|NVO 软包电池充放电曲线；(b) Zn|SBC|NVO 软包电池的充放电循环性能

组装好的安时级 (Ah) 软包电池的电压曲线如图 4-28 (a) 显示出稳定的电

压平台。软包电池最初的容量为 1.16 Ah，比容量为 222 mAh g^{-1} ，并表现出良好的稳定性，图 4-28 (b) 表示软包电池在 500 mA 电流下循环 50 次后仍能保持 0.8 Ah 的容量。这一性能超过了迄今为止报道的大多数先进的锌水电池系统，代表了在开发含有经济型凝胶电解质的 Ah 级袋装电池方面取得的重大成就。这些发现凸显了 SBC 凝胶电解质在 AZIBs 大规模储能应用中的巨大潜力。

4.5 模拟计算

为了阐明 SBC 中 $-\text{SO}_3^-$ 基团促进的离子转移机制，对 BC 和 SBC 的聚合物单元进行了分子静电电位计算。如图 4-29 (a) 所示，SBC 单元在磺化基团周围表现出很强的电子密度，产生静电排斥力，阻止 SO_4^{2-} 阴离子接近锌负极表面。此外，带负电荷的 $-\text{SO}_3^-$ 基团是锌离子的丰富跳跃位点，增强了它们的传导。图 4-29 (c) 显示了 SBC 中优化的 Zn^{2+} 溶剂化结构， $\text{SBC}-[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 的脱溶剂化能量最低 (-23.9 eV)。这表明与 BC (-17.5 eV) 和 GF (-15.5 eV) 相比，SBC 从锌离子中剥离水壳的能力更强。

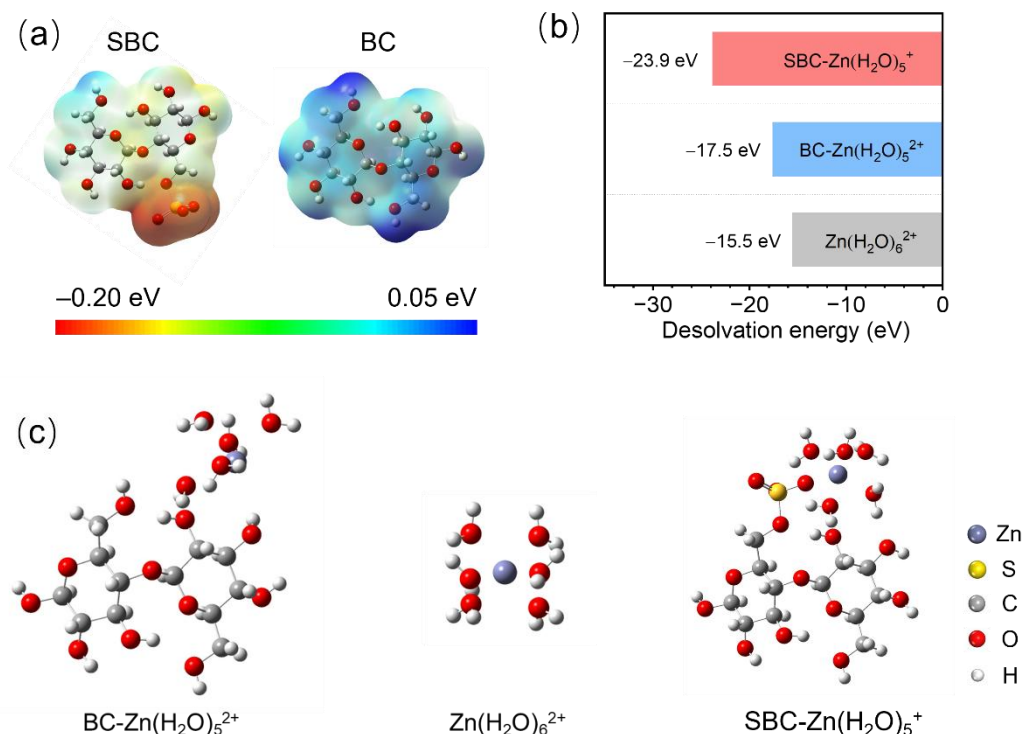


图 4-29 (a) BC 和 SBC 分子的静电电位分布；(b) 计算的各分子的脱溶剂化能 (c)

模拟电解质中的分子构型

此外，还进行了分子动力学（MD）模拟，以进一步研究 BC 和 SBC 在 2 M ZnSO_4 中的微观行为（图 4-30 a-b）。结果显示，与 BC 相比，SBC 中 Zn^{2+} 的扩散系数更高（图 4-30 c），而 SBC 中 SO_4^{2-} 的扩散系数较低（图 4-30 d）。这些发现表明，SBC 中的 $-\text{SO}_3^-$ 基团促进锌离子传输，同时有效抑制 SO_4^{2-} 向锌负极迁移，从而减少水条件下的副反应。

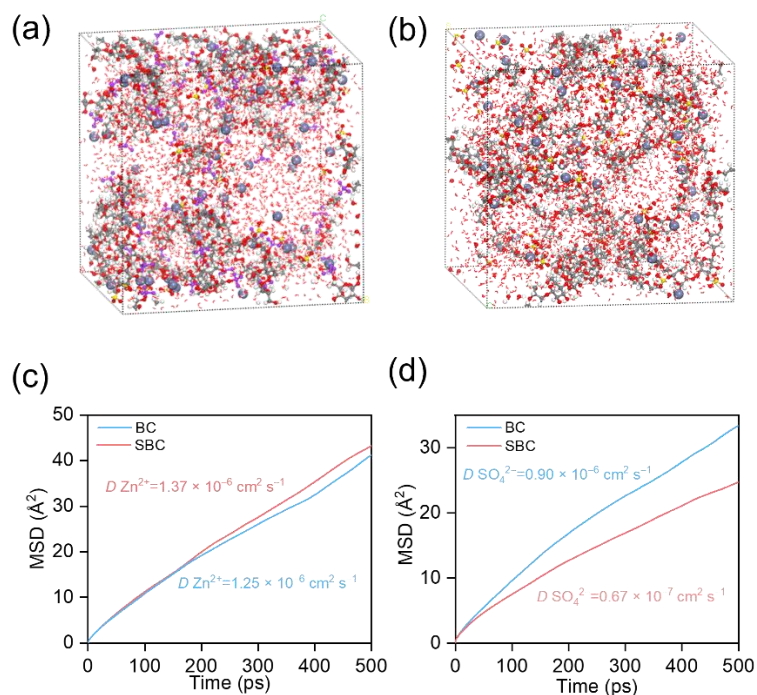


图 4-30 (a) SBC 和 (b) BC 的分子动力学模拟快照，聚合物链上的磺酸盐基团用紫色表示；计算的 (c) Zn^{2+} 扩散系数的曲线及 (d) SO_4^{2-}

4.6 本章小结

本章以原始 BC 膜为原料经磺化处理制备 SBC 凝胶电解质。SBC 表面均匀致密，厚度约 $50 \mu\text{m}$ ，质量密度为 27 g m^{-2} ，在厚度和质量密度上优于商用 GF 膜。磺化成功引入磺酸根基团，其结晶度为 91.9%略低于 BC，但对机械性能影响不大。SBC 物理化学性能优异，拉伸强度达 167 MPa，孔隙率为 67.1%，电解液吸收率为 948.9%，离子电导率为 13.1 mS cm^{-1} ，活化能为 20.3 kJ mol^{-1} ，抗腐蚀性能良好且可生物降解。

在电化学性能方面，SBC 凝胶电解质将电池的电化学窗口拓宽至 2.61 V。在锌对称电池中， 1 mA cm^{-2} 电流密度， 1 mAh cm^{-2} 比容量下可稳定循环 1200 h 以

上, 5 mA cm^{-2} , 10 mAh cm^{-2} 的严格测试下, 能稳定循环 600 h。Zn|SBC|Cu 电池平均 CE 值在 700 次循环中超过 99.5%, 能有效调控锌离子沉积。在 Zn||NVO 全电池中, SBC 基电池倍率性能优异, 500 次循环后容量保持率达 66.2%, 远超 BC 基电池的 19.4%, 自放电现象也得到有效缓解。构建的 Zn|SBC|NVO 多层软包电池初始容量为 1.16 Ah, 比容量为 222 mAh g^{-1} , 在 500 mA 电流下循环 50 次后仍能保持 0.8 Ah 的容量。最后, 模拟计算了 SBC 的脱溶剂化能和离子的扩散系数, 来阐明 $-\text{SO}_3^-$ 基团促进离子转移的机制。

第 5 章 细菌纤维素/聚丙烯酰胺复合凝胶电解质的制备与性能研究

5.1 引言

水系锌离子电池以其显著的安全特性、经济上的优势及其理论上的高能量密度潜力，在大规模储能系统的演进中显现出广泛的应用前景与核心价值。然而，在循环周期中，锌负极往往面临枝晶生长及其引发的副反应挑战，这些难题显著制约了其在实际应用领域的扩展与广泛应用。为解决上述问题，研究者们致力于开发新型凝胶电解质材料，以抑制锌枝晶生长并提高电池循环稳定性。然而，凝胶电解质中较高的含水量可能导致其长期使用过程中发生溶胀^[81]，进而影响电池的稳定性 and 安全性。

SBC 凝胶电解质拥有优异的机械性能，并通过多官能团调控减少副反应和锌枝晶生长，但是单一凝胶中水含量的普遍较高。鉴于此前提及的约束，本章节特别引入了一种革新的双网络贫水半固态凝胶电解质设计，该设计将 BC 与聚丙烯酰胺（PAM）巧妙结合，旨在大幅度增强其电化学性能并拓展应用前景。该水凝胶旨在引入 PAM 网络能有效缩减水凝胶中的水分含量，从而增强其尺寸稳定性，并降低可能的副反应发生几率。双网络架构的构建目标在于增进水凝胶内部的力学均衡与化学耐久性，以此共同优化其力学性能，从而有效地抑制锌枝晶的形成，保障电池组件的高效率与长期稳定性运作。此外，通过对交联剂 BC 与聚合物网络构建材料 PAM 的比例进行精细调控，可以有效调和并优化水凝胶的机械性能，同时维持其显著的离子电导率特性。本章将详细阐述 BC-PAM 的制备方法、结构表征以及电化学性能等。

5.2 BC-PAM 的制备

BC 隔膜的预处理：将厚度为 5 mm 的原始 BC 膜用 80°去离子水浸泡一小时，然后洗涤数次，以去除杂质。将洗涤后的 BC 膜浸入无水乙醇 30 分钟。取出 BC 膜，将其置于冷冻干燥机中，冷冻干燥 48 小时，得到干燥的 BC 膜。使用

辊压机将干燥的 BC 膜压制成厚度均匀为 200 μm 的隔膜，备用。

前体溶液的配制：称取 2.84 g 丙烯酰胺、1.23 mg N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 2.16 mg 过硫酸钾。将上述试剂完全溶解于 20 mL 1 M ZnSO_4 溶液中，搅拌均匀，形成前体溶液。

BC-PAM 双网络水凝胶的制备：将预处理好的 BC 膜浸入前体溶液中，确保其完全浸润。将浸润后的 BC 膜转移至烘箱中，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 6 小时，使 AM 单体在 BC 网络中发生聚合反应，形成 BC-PAM 双网络水凝胶电解质。反应完成后，取出凝胶电解质，用去离子水冲洗表面残留的单体和引发剂得到 BC-PAM。

5.3 BC-PAM 物理化学性能分析

5.3.1 微观形貌分析

为探究 BC-PAM 双网络水凝胶的形貌和结构，对其进行了电子显微镜观察和厚度测量。从图 5-1 (a) 电子照片可以看出，BC-PAM 双网络水凝胶呈现出均匀致密的结构，表面光滑平整，无明显缺陷或裂纹，表明制备过程成功实现了 BC 与 PAM 的均匀复合。通过螺旋测微器测得复合后的 BC-PAM 双网络水凝胶的厚度为 458 μm 。

进一步通过 SEM 观察复合后 BC-PAM 双网络水凝胶的微观结构。从图 5-1 (b) SEM 照片可以看出，BC 纤维表面的孔洞被 PAM 完全填充，形成了致密的复合结构。这种结构增强了水凝胶的机械性能，有利于提高水凝胶的离子电导率。

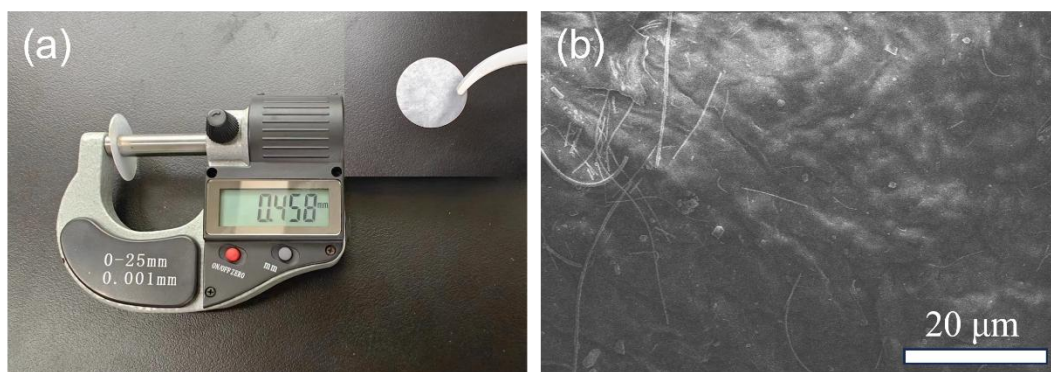


图 5-1 (a) BC-PAM 的厚度及电子照片插图；(b) BC-PAM 的 SEM

5.3.2 BC-PAM 的含水量

为评估 BC-PAM 双网络水凝胶的含水量，研究采用重量法进行了测试^[107]。具体方法如下：将制备的 BC-PAM 和 BC 切成 19 mm 的小圆片，在室温下干燥

至恒重，记录其干重。然后将干燥后的水凝胶浸泡在去离子水中，直至达到溶胀平衡。取出溶胀后的水凝胶，用滤纸轻轻吸干表面水分，分别记录其湿重，结果如图 5-2 所示。含水量计算公式如下：

$$\text{含水量}(\%) = (\text{湿重} - \text{干重}) / \text{湿重} \times 100\%$$

测试结果表明，BC-PAM 双网络水凝胶的含水量为 20.5%，显著低于传统单网络水凝胶的含水量，例如 BC 的 68.1%。这主要归因于 PAM 网络的引入，其交联结构有效限制了水分子在水凝胶中的自由移动，从而降低了水凝胶的含水量。

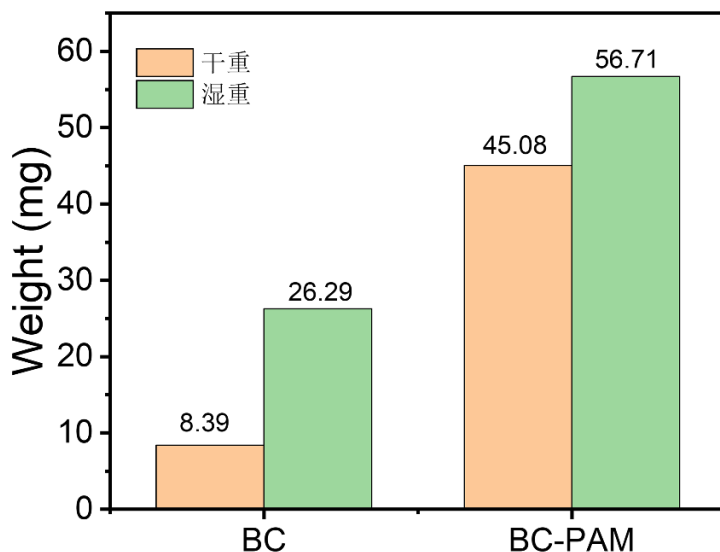


图 5-2 BC 和 BC-PAM 含水量对比图

5.3.3 傅里叶红外光谱分析

为探究 BC-PAM 双网络水凝胶的结构，研究进行了 FTIR 测试。从测试结果可以看出，BC 和 BC-PAM 的谱图均出现了 O-H 伸缩振动峰、C-H 拉伸峰和 C-O 拉伸振动区特征吸收峰，表明 BC-PAM 保留了 BC 原有的特征官能团。此外，通过比较 BC-PAM 与 BC 的光谱图，发现相较于纯 BC 膜，BC-PAM 复合凝胶在 1630 cm^{-1} 及 1414 cm^{-1} 处显现出了 PAM 的特征峰。值得注意的是，尽管这些峰的形状有所差异，但峰的位置变化并不显著，这归因于 PAM 与 BC 特征峰的重叠现象。此外，注意到 C=O 伸缩振动峰的位移，这一现象可能归因于 PAM 与 BC 间氢键的形成，进而引起电子云密度的调整。综上所述，FTIR 测试结果表明，BC-PAM 成功保留了 BC 的基本结构，并引入了 PAM 的特征官能团。

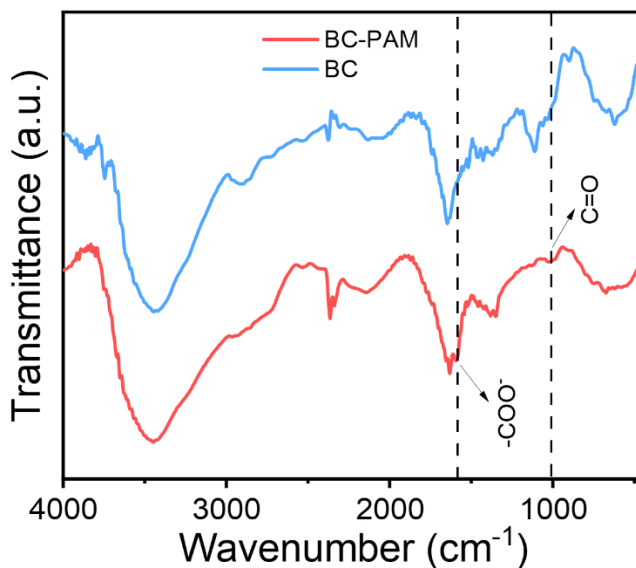


图 5-3 BC 和 BC-PAM 的 FTIR 光谱

5.3.4 BC-PAM 的接触角测试

如图 5-4 所示, BC 和 BC-PAM 的接触角分别为 45.87° 和 20.38° , 显示出显著差异。BC 的接触角较大, 表明其表面相对疏水, 这与其纤维素分子链中羟基基团的排列和表面能较低有关。而 BC-PAM 的接触角显著降低至 20.38° , 表明其表面亲水性显著增强。这种变化主要归因于 PAM 的引入, PAM 分子链中含有大量亲水性的酰胺基团 ($-\text{CONH}_2$), 在复合过程中这些基团暴露于材料的表面, 从而提升了材料的表面自由能与润湿性。此外, PAM 与 BC 之间可能形成的氢键网络也可能进一步增强了材料的亲水性。接触角的显著降低表明 BC-PAM 双网络水凝胶具有更好的润湿性和界面相容性, 有效降低界面电阻, 提升电池的整体性能。

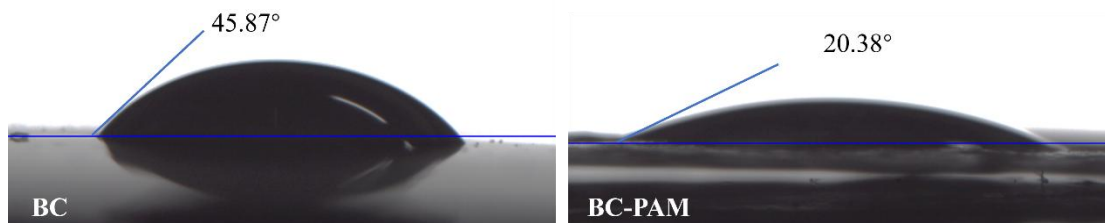


图 5-4 BC 和 BC-PAM 的接触角

5.3.5 离子电导率

为验证数据的普遍性, 本研究采用三组平行样品进行测试, 通过测试 EIS 在不锈钢//不锈钢电池配置中测量离子电导率。测试结果显示, 三组 BC-PAM 样品

的体电阻分别为 $2.35\ \Omega$ 、 $1.98\ \Omega$ 和 $1.80\ \Omega$ ，拆解电池后测得的厚度分别为 $726\ \mu\text{m}$ 、 $458\ \mu\text{m}$ 和 $794\ \mu\text{m}$ 。通过计算得到三组样品的离子电导率为 $11.8\ \text{mS cm}^{-1}$ 、 $15.8\ \text{mS cm}^{-1}$ 和 $22.5\ \text{mS cm}^{-1}$ ，平均离子电导率高达 $16.7\ \text{mS cm}^{-1}$ 。结果表明，由于 BC 和 PAM 与电解液之间形成的强氢键作用，促进了离子在电解质中的传输，多官能团提供了额外的阴离子通道，进一步优化了锌离子的传输路径，从而显著提高了电池的电流传输效率，使得 BC-PAM 双网络水凝胶具有优异的离子传导性能。

表 5-1 三组平行 BC-PAM 电导率的计算

组别	厚度/ μm	体电阻/ Ω	电导率/ mS cm^{-1}
1	726	2.35	11.8
2	458	1.98	15.8
3	794	1.80	22.5

5.3.6 活化能分析

通过在不同温度下测量 EIS，并根据 Arrhenius 方程（2-4）对不同温度下的 EIS 进行拟合计算。测试结果如图 5-5 所示：从 Arrhenius 图中可以看出，使用 BC-PAM 时锌沉积的 E_a 为 $19.06\ \text{kJ mol}^{-1}$ ，而使用 BC 时锌沉积的活化能为 $24.11\ \text{kJ mol}^{-1}$ 。这一结果表明，BC-PAM 双网络水凝胶显著降低了锌沉积的活化能。活化能的降低是 PAM 的引入增强了水凝胶的亲水性，优化了电解液与电极之间的界面接触，从而降低了离子传输的能垒。此外，BC-PAM 中 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 等丰富的官能团与 Zn^{2+} 之间的强相互作用有助于稳定离子传输路径，进一步降低了锌沉积的能垒。BC-PAM 的多孔结构也提供了更多的离子传输通道，促进了 Zn^{2+} 的快速迁移。较低的活化能表明，在 BC-PAM 电解质中，锌沉积过程具有更高的动力学效率。

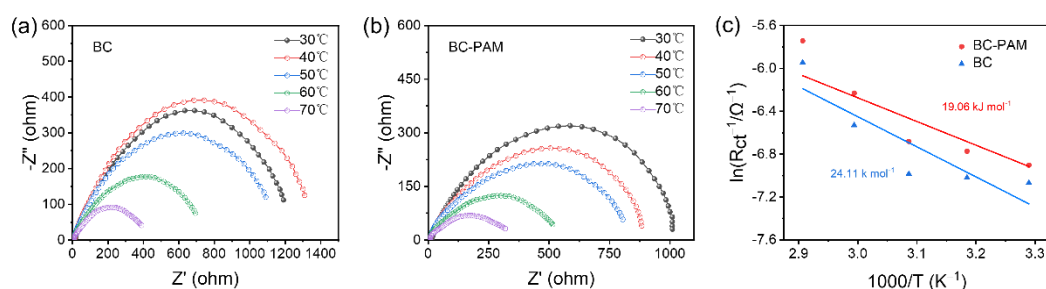


图 5-5 (a) BC 在不同温度下的 EIS；(b) BC-PAM 在不同温度下的 EIS；(c) BC 和 BC-PAM 的 Arrhenius 图

5.3.7 抗腐蚀性能分析

通过塔菲尔曲线测试评估了 BC-PAM 的抗腐蚀性能，图 5-6 结果显示 BC-PAM 的抗腐蚀电流密度为 0.18 mA cm^{-2} ，略低于 BC 的 0.2 mA cm^{-2} ，同时腐蚀电压从 BC 的 -0.026 V 正向移动至 BC-PAM 的 -0.022 V 。这些结果表明，BC-PAM 双网络水凝胶具有更优的抗腐蚀性能。抗腐蚀电流密度的降低表明 BC-PAM 能够更有效地抑制锌负极在电解液中的腐蚀反应，这主要归因于 PAM 的引入增强了水凝胶的致密性和化学稳定性。此外，腐蚀电压的正向移动进一步证实了 BC-PAM 对锌负极的保护作用，表明其在热力学上更倾向于抑制腐蚀反应的发生。

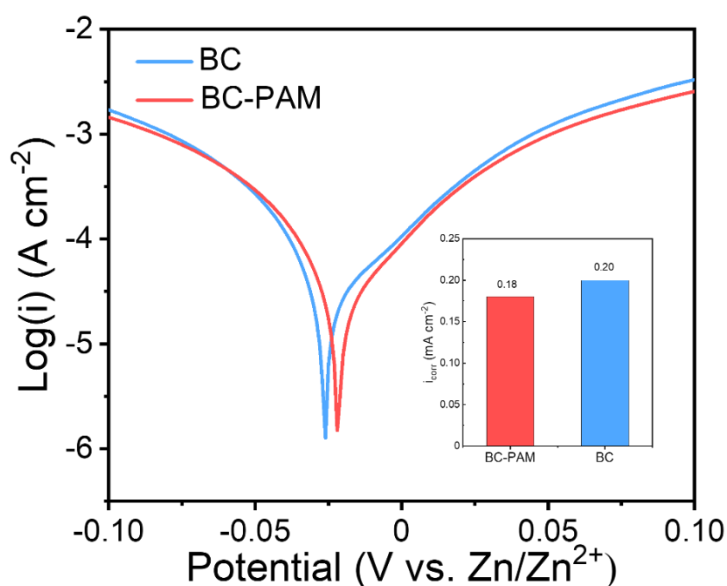


图 5-6 BC 和 BC-PAM 的塔菲尔曲线图，插图为二者的腐蚀电流对比图

5.4 电化学性能分析

5.4.1 锌对称电池循环性能分析

采用不同电解质材料组装了锌对称电池，并对其进行了锌沉积/剥离循环稳定性测试。实验结果表明，使用 BC-PAM 双网络水凝胶电解质的电池展现出优异的循环稳定性。图 5-7 表示在 0.5 mA cm^{-2} 和 0.5 mAh cm^{-2} 的电流下，电池能稳定运行长达 1300 小时，而在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下，电池仍能够持续正常运行长达 700 小时（图 5-8），且在整个过程中能够维持较为稳定的滞后电压。这一优异的性能主要归因于 BC-PAM 双网络水凝胶的致密结构有效抑制了锌枝晶的生长，避免了电池短路。低含水量和优异的离子电导率优化了锌离子的均匀

沉积和剥离，减少了局部电流密度过高导致的副反应。

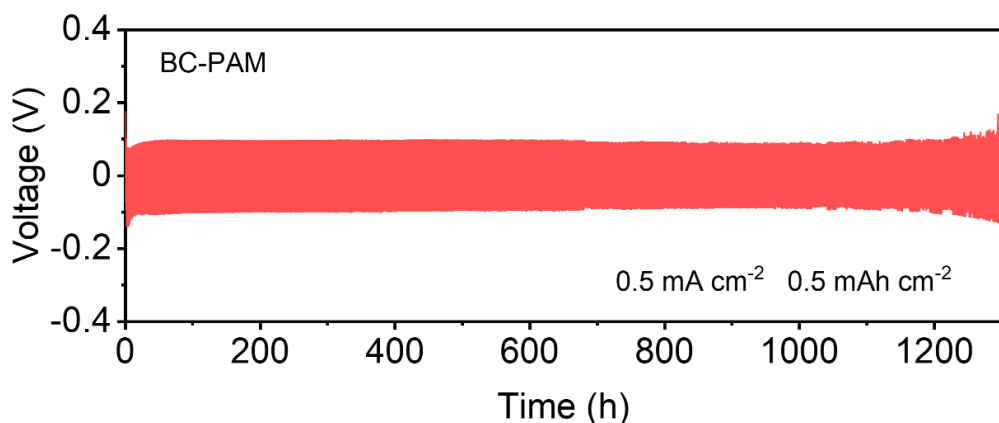


图 5-7 BC-PAM 在 0.5 mA cm^{-2} , 0.5 mAh cm^{-2} 下的锌对称电池循环性能

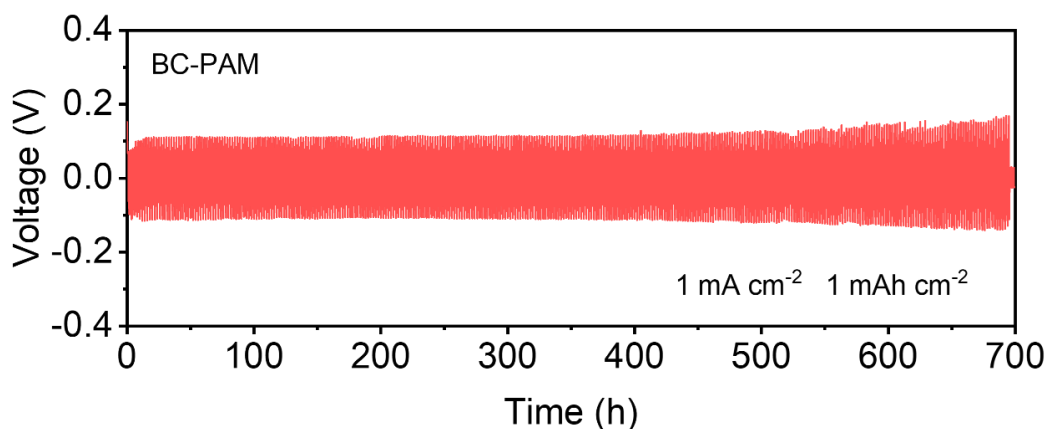


图 5-8 BC-PAM 在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 下的锌对称电池循环性能

5.4.2 锌对称电池倍率性能分析

采用 BC-PAM 双网络水凝胶电解质组装了锌对称电池，并对其倍率性能进行了测试。实验中对电池测试不同的电流条件。图 5-9 测试结果表明，随着电流密度的增加，电压回滞逐渐增大，但电池整体稳定性良好，未出现短路现象。即使在 5 mA cm^{-2} 和 5 mAh cm^{-2} 的高电流密度和高容量条件下，电池仍能稳定运行。最后，当测试电流恢复到 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} ，电池仍能稳定运行至 500 小时，表现出优异的可逆性和循环稳定性。

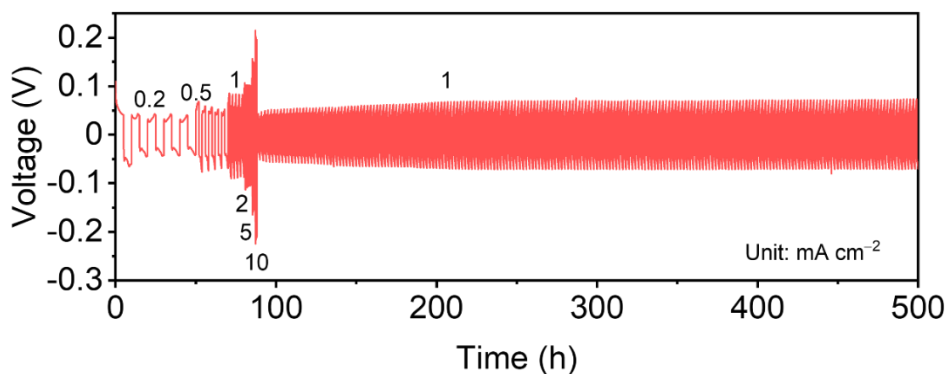


图 5-9 BC-PAM 锌对称电池的倍率性能

5.4.3 库伦效率分析

在 2 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 测试条件下，对使用 BC-PAM 组装的不对称锌铜电池进行库伦效率测试，结果如图 5-10 显示电池实现了 180 次稳定循环，平均库伦效率达 99.4%。BC-PAM 增强了电解质的亲水性，优化了界面接触。高库伦效率表明 BC-PAM 提升了锌负极的稳定性和可逆性。

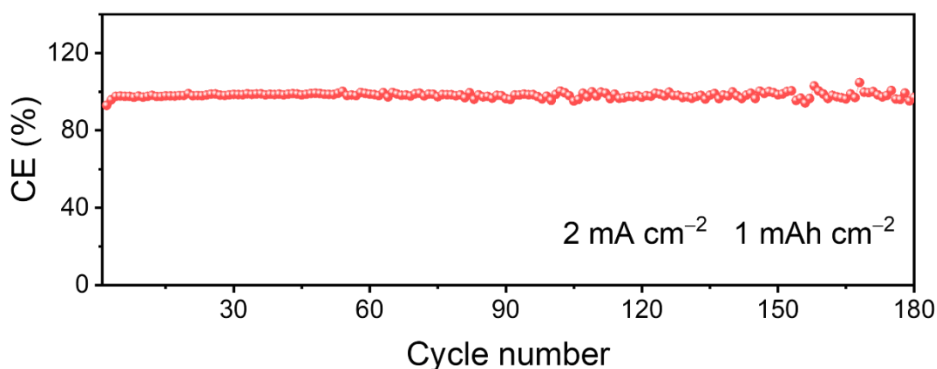


图 5-10 BC-PAM 锌铜电池的库伦效率

5.4.4 锌沉积行为分析

在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 的条件下，对使用 BC 和 BC-PAM 的锌对称电池的锌电极进行了 50 次镀覆/剥离循环后的表面和截面形貌 SEM 分析，以研究锌沉积行为。结果如图 5-11 所示，使用 BC-PAM 的锌电极截面呈现出均匀且平坦的沉积物，锌电极表面表现出相似的现象。表明 Zn^{2+} 在电极表面实现了均匀的沉积和剥离。主要是因为 BC-PAM 贫水半固态凝胶电解质的致密结构有效抑制了锌枝晶的生长，低含水量减少了副反应的发生。相比之下，使用 BC 的锌电极截面上，沉积物厚而粗糙，并出现了较为明显的锌枝晶。

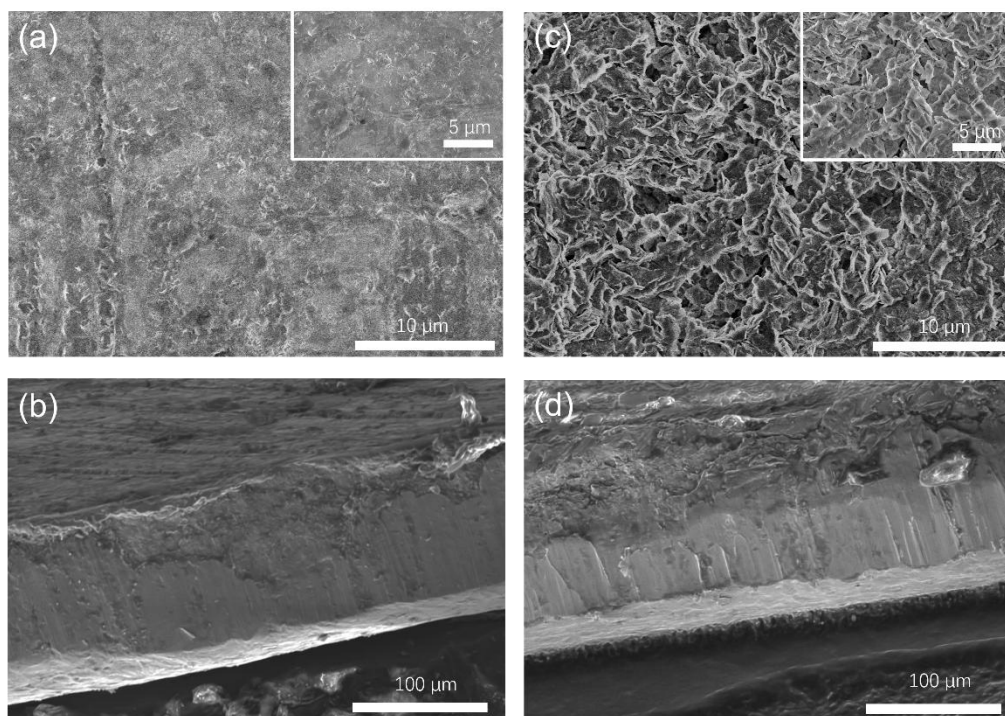


图 5-11 锌对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 的条件下循环后的 SEM (a) 使用 BC-PAM 后锌箔的表面 SEM; (b) 截面 SEM; (c) 使用 BC 后锌箔的表面 SEM; (d) 截面 SEM

通过对相同测试条件下的锌箔进行三维形貌扫描, 结果揭示了 BC-PAM 和 BC 下锌沉积行为的差异。如图 5-12 (b) 的 3D 形貌所示, 在 BC 作用下, 锌表面呈现出略微明显的颜色不均匀, 并存在略微的凸起结构。这一现象表明, 在 BC 环境中, 锌离子沉积后的表面较为粗糙。相比之下, 从图 5-12 (a) 可以看出, 使用 BC-PAM 隔膜的锌表面显示出均匀的色泽, 表明锌离子在电极表面的沉积过程较为均匀, 未形成明显的枝晶。此外, 通过对 3D 形貌图进行粗糙度分析得到图 5-13, 图 5-14 的粗糙度轮廓曲线, 发现使用 BC-PAM 循环后, 锌表面的粗糙度显著降低。具体数据显示, BC-PAM 循环后锌负极的算术平均高度为 0.41 微米, 低于 BC 下的 0.87 微米。这表明, BC-PAM 能够有效调控锌离子的沉积行为, 促进锌在电极表面的均匀沉积, 从而显著降低锌负极表面的粗糙度, 提高电极的表面质量。

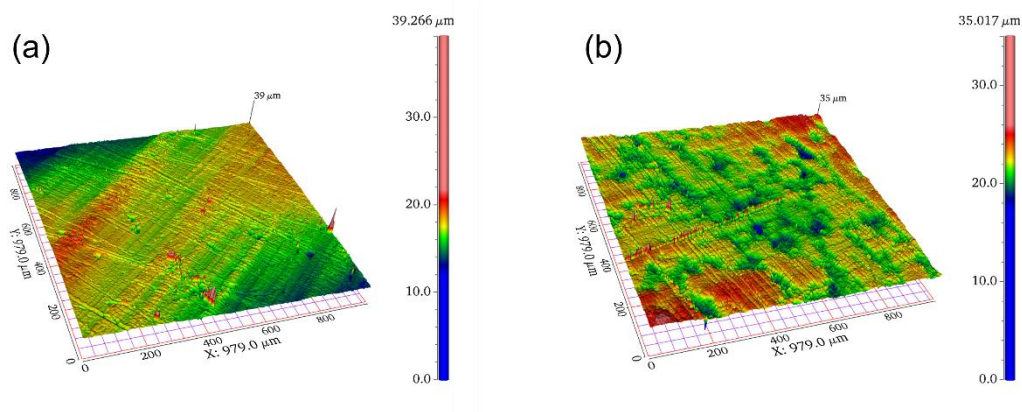


图 5-12 锌对称电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 条件下循环后的 3D 扫描图像 (a) BC-PAM; (b) BC

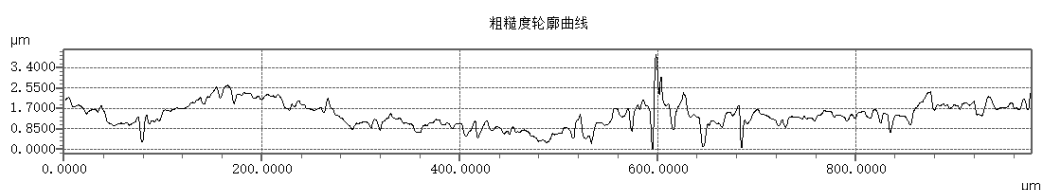


图 5-13 使用 BC-PAM 的锌箔在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 的条件下循环后的 3D 扫描图像的粗糙度轮廓曲线

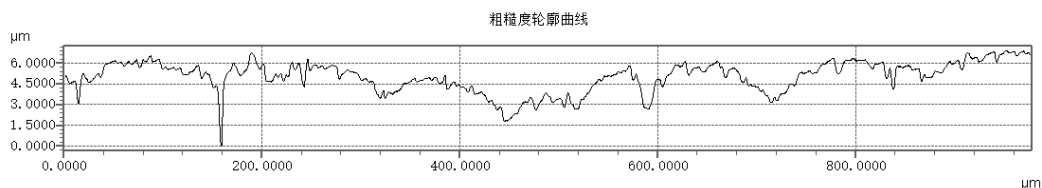


图 5-14 使用 BC 的锌箔在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 的条件下循环后的 3D 扫描图像的粗糙度轮廓曲线

5.4.5 Zn||NVO 倍率性能分析

为评估全电池的倍率性能,对采用 BC-PAM 的 Zn||NVO 电池在不同电流密度下的充放电曲线进行测试,结果如图 5-15 所示,在 0.5 、 1 、 2 、 5 和 10 A g^{-1} 倍率下各循环 10 圈后,该电池在每种测试条件下的第 5 圈时的放电比容量分别为 199.5 mAh g^{-1} 、 170.3 mAh g^{-1} 、 138.8 mAh g^{-1} 、 92.3 mAh g^{-1} 和 45.3 mAh g^{-1} 。进一步研究发现,除第一圈外,该电池在电流密度变化过程中的库仑效率接近 100%。当电池完成充放电循环后,再置于 0.5 A g^{-1} 的低倍率下进行循环,其放电比容量又上升到 200.2 mAh g^{-1} ,甚至略高于初始放电比容量,使用 BC-PAM 的全电池展现出优异的可逆性和循环稳定性。

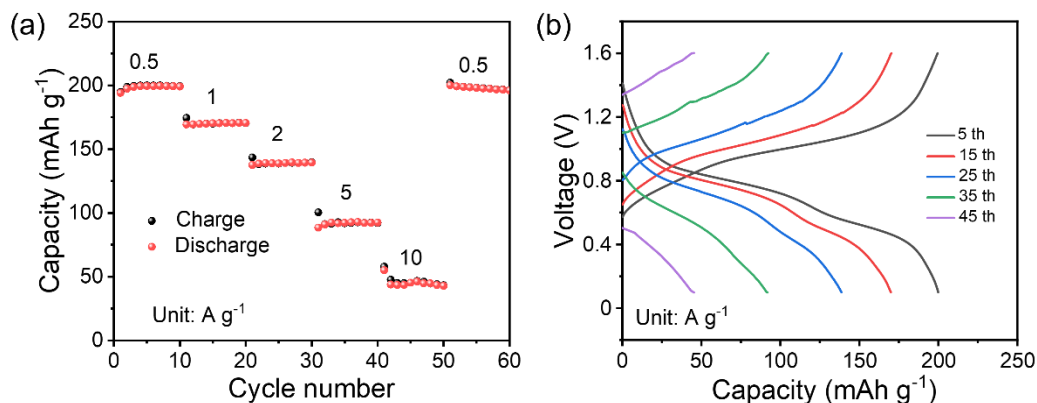


图 5-15 (a) BC-PAM 的 Zn||NVO 电池的倍率性能; (b) 相应的充放电曲线

5.4.6 Zn||NVO 循环性能分析

在 5 A g^{-1} 的高电流密度下, 对全电池的长期循环稳定性进行了系统测试, 测试结果如图 5-16 所示。以电池活化后的第一圈为例 (前五圈为全电池的活化过程), 第六圈的比容量为 100.9 mAh g^{-1} 。经过 2000 次循环后, 电池的剩余放电比容量为 93.5 mAh g^{-1} , 容量保持率高达 92.6%。特别值得注意的是, 在整个 2000 次循环过程中, 配备 BC-PAM 的电池库仑效率几乎始终维持在 100%左右, 表现出极高的稳定性。仅在第 700 圈左右出现的小幅度库仑效率波动, 推测可能是由于实验室短暂停电所致。此外, 该电池的放电比容量与之前倍率性能测试的结果高度一致, 进一步验证了其性能的稳定性和可靠性。这一结果表明, BC-PAM 对电池的长期循环稳定性具有显著的提升作用。即使在实验室短暂停电的干扰下, 电池性能仅出现短暂波动, 证明了其在复杂环境下的适应性和稳定性。

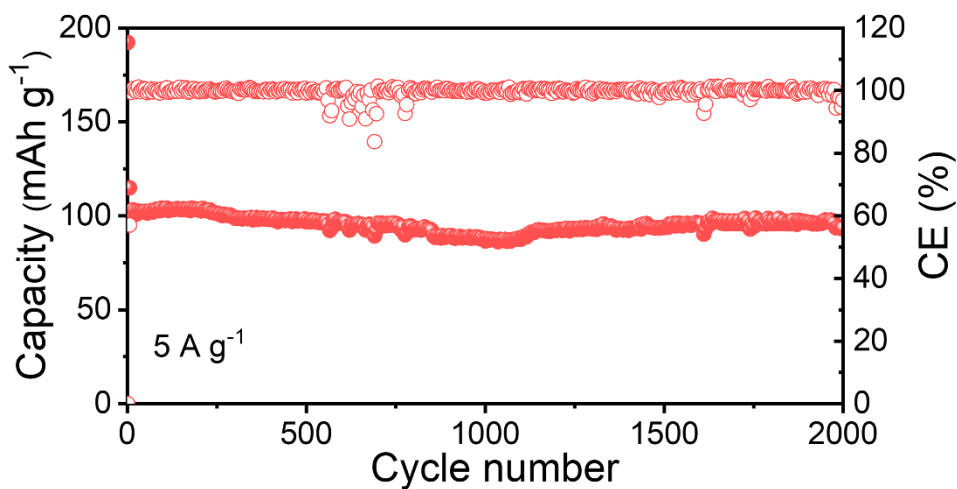


图 5-16 Zn|BC-PAM|NVO 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环性能

此外, 在循环结束后, 对电池正极形貌进行了研究。图 5-17 SEM 结果显示,

采用 BC-PAM 凝胶电解质的电池，其电极表面较为光滑，而使用 BC 的电池，电极表面粗糙化，正极材料出现不可逆的结构退化，在 BC-PAM 中却未观察到明显变化。实验现象表明，在电池循环过程中，BC-PAM 凝胶电解质贫水结构减少了正极的副反应。此外，其丰富的官能团能够有效引导 Zn^{2+} ，促使在界面间有序沉积，保证了电池循环的稳定性和可逆性。

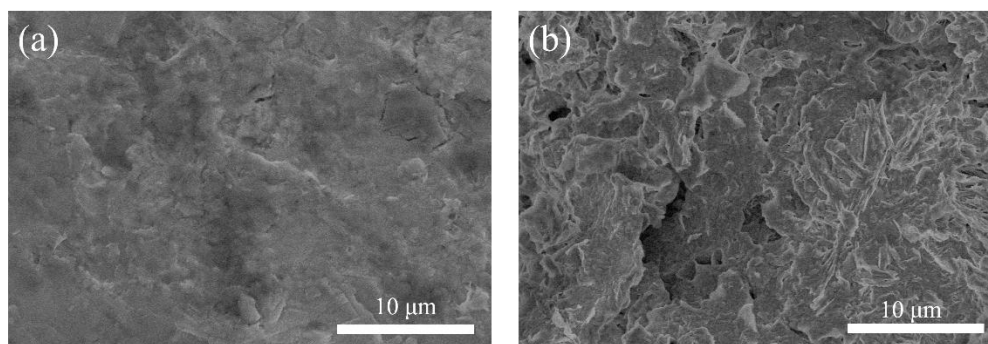


图 5-17 (a) Zn|BC-PAM|NVO 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环性能后正极的 SEM；(b) Zn|BC|NVO 在 5 A g^{-1} 下的充放电循环性能后正极的 SEM

5.4.7 软包电池

为了探究 BC-PAM 凝胶电解质在实际应用中的储能能力，研究制备了 Zn|BC-PAM|NVO 软包电池。在本次实验中，对于该软包电池的各个组件有着严格且精确的设定。锌负极尺寸被确定为 $6 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ ，而正极则采用 $5.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm}$ 的不锈钢网涂片。值得注意的是，隔膜的大小与负极保持一致，以确保电池内部结构的稳定性和离子传输的有效性。同时，选用 $2 \text{ M ZnSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 作为电解液，其特定的浓度配比为电池的正常运行提供了必要的离子环境。

如图 5-18 (a) 显示两个 Zn|BC-PAM|NVO 软包电池的电压达到 3.41 V ，这一电压数值为后续的应用测试提供了有力支撑。图 5-18 (b) 是随后进行应用测试，两个软包电池成功点亮了带有“AHPU”字样的 LED 灯牌。这一现象直观地证明了 BC-PAM 作为水系锌电凝胶电解质具备实际应用价值，不仅能够在实验室环境下稳定运行，还能在实际的简单应用场景中发挥作用，为未来水系锌电池的实际应用开发提供了重要的参考依据。

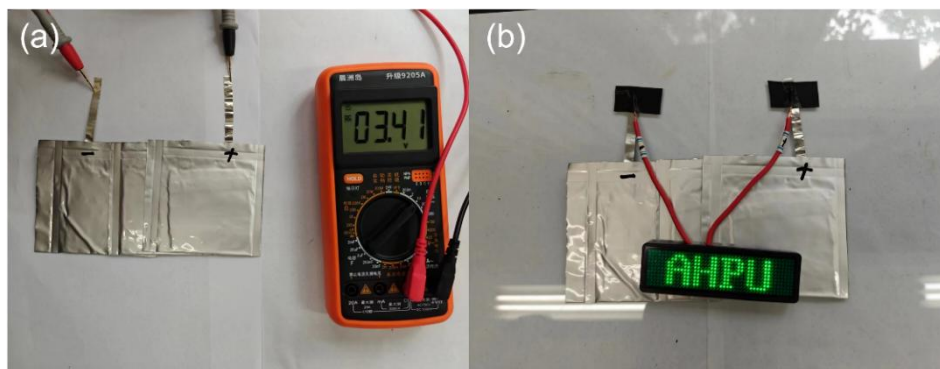


图 5-18 (a) 两个 Zn|BC-PAM|NVO 软包电池串联的电压显示；(b) 两个 Zn|BC-PAM|NVO 软包电池点亮 LED 灯牌的电子照片

5.5 本章小结

本章研究了 BC-PAM 贫水半固态凝胶电解质。从物理化学性能来看，其微观形貌均匀致密、尺寸可控，PAM 填充 BC 纤维孔洞，增强性能并提供离子通道，含水量 20.5% 显著低于 BC，PAM 交联结构限制水分子移动，离子电导率高达 16.7 mS cm^{-1} ，归因于氢键和多官能团提供的离子通道，活化能降低、动力学效率提高，抑制锌枝晶生长，抗腐蚀性能更优，减少锌负极腐蚀、延长电池寿命。在电化学性能上，电池能稳定运行长达 1300 小时 (0.5 mA cm^{-2} , 0.5 mAh cm^{-2})，锌铜半电池 180 圈库伦效率达 99.4%，提升了锌负极稳定性和可逆性，调控锌沉积行为使锌沉积均匀、降低电极表面粗糙度，全电池 Zn||NVO 倍率和循环性能良好，不同倍率下比容量稳定，2000 次循环后容量保持率达 92.6% (5 A g^{-1})。实际应用中，构建的 Zn|BC-PAM|NVO 软包电池成功点亮 LED 灯牌，证实其具备实际应用价值。

结论

本文围绕水系锌离子电池的凝胶电解质展开研究,旨在解决其面临的诸多问题,通过制备不同类型的细菌纤维素基凝胶电解质,得到一系列研究结果。

(1) 通过 BC 与 SA 简单的混合,蒸发溶剂制备出具有双网络结构的 BC-SA 凝胶电解质。BC-SA 中丰富的羟基基团的氢键作用和交联反应形成的双网络使其具备优异的机械性能,此外,羧基基团与 Zn^{2+} 相互作用,能有效引导锌离子均匀沉积,抑制枝晶生长和副反应。其活化能低 ($21.96 \text{ kJ mol}^{-1}$)、腐蚀电流密度小,在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下,锌对称电池中可稳定循环 1400 h,在 $\text{Zn}|\text{BC-SA}|\text{NVO}$ 全电池中, 5 A g^{-1} 循环 1000 圈后放电比容量为 138.9 mAh g^{-1} ,容量保持率达 83.5%, BC-SA 能有效缓解自放电,展现出良好的电化学稳定性。

(2) 对原始 BC 膜进行磺化处理得到 SBC。SBC 具有优异物理化学性能,拉伸强度达 167 MPa,孔隙率为 67.1%,电解液吸收率为 948.9%。SBC 中的磺酸根基团可以有效抑制 SO_4^{2-} 迁移,同时增强 Zn^{2+} 的运输,使其拥有 13.1 mS cm^{-1} 高离子电导率, 20.3 kJ mol^{-1} 低活化能,且抗腐蚀性能良好。在锌对称电池中, 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 下可稳定循环 1200 h 以上, 5 mA cm^{-2} , 10 mAh cm^{-2} 的大电流测试下,仍能稳定循环 600 h。在 $\text{Zn}||\text{NVO}$ 全电池中, 5 A g^{-1} 测试下 500 次循环容量保持率达 66.2%,自放电现象也得到缓解。此外, $\text{Zn}|\text{SBC}|\text{NVO}$ 多层软包电池初始容量为 1.16 Ah,比容量为 222 mAh g^{-1} ,在 500 mA 电流下循环 50 次后仍能保持 0.8 Ah 的容量。

(3) 向原始 BC 膜原位引入 PAM 网络制备半固态贫水 BC-PAM。BC-PAM 具有 20.5% 低含水量,有效减少了锌负极的 HER 和腐蚀钝化。BC 和 PAM 双网络结构提高了凝胶电解质的机械性能,有利于抵御锌枝晶的生长。BC-PAM 具有 16.7 mS cm^{-1} 高离子电导率, $19.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的低活化能,在锌对称电池中循环稳定性优异, 0.5 mA cm^{-2} 和 0.5 mAh cm^{-2} 条件下可稳定运行 1300 小时,在较大电流 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 的测试条件下,电池能够持续正常运行长达 700 小时。在 $\text{Zn}||\text{NVO}$ 全电池中, 5 A g^{-1} 测试 2000 次循环后容量保持率高达 92.6%,倍率性能良好。且组装的软包电池具有一定的实际表现性。

参考文献

- [1] Wu Y, Zhang Y, Ma Y, etc. Ion-sieving carbon nanoshells for deeply rechargeable Zn-based aqueous batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(36): 1802470.
- [2] Li J, Le K, Wei W. Enabling a stable and dendrite-suppressed Zn anode via facile surface roughness engineering [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 102: 272-277.
- [3] Chen T, Zhu X, Chen X, etc. VS₂ nanosheets vertically grown on graphene as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 228652.
- [4] Kim Y, Li C, Huang J, etc. Ionic covalent organic framework solid-state electrolytes [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(40): 2407761.
- [5] Mo F, Li H, Pei Z, etc. A smart safe rechargeable zinc ion battery based on sol-gel transition electrolytes [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(16): 1077-1086.
- [6] Lin D, Li Y. Recent advances of aqueous rechargeable zinc-iodine batteries: challenges, solutions, and -prospects [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2108856.
- [7] Wan J, Wang R, Liu Z, etc. A double-functional additive containing nucleophilic groups for high-performance Zn-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(2): 1610-1621.
- [8] Ghosh M, Vijayakumar V, Kurungot S. Dendrite growth suppression by Zn²⁺-integrated nafion ionomer membranes: beyond porous separators toward aqueous Zn/V₂O₅ batteries with extended cycle life [J]. *Energy Technology*, 2019, 7(9): 1900442.
- [9] Oberholzer P, Tervoort E, Bouzid A, etc. Oxide versus nonoxide cathode materials for aqueous Zn batteries: an insight into the charge storage mechanism and consequences thereof [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(1): 674-682.
- [10] Zhao Z, Zhao J, Hu Z, etc. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1938-1949.
- [11] Zuo Y, Wang K, Pei P, etc. Zinc dendrite growth and inhibition strategies [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 20: 100692.
- [12] Cao Z, Zhu X, Xu D, etc. Eliminating Zn dendrites by commercial cyanoacrylate

- adhesive for zinc ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 132-138.
- [13] Xia Y, Xin X, Pan Y, etc. Guiding uniform Zn deposition by cocoons for long-life Zn metal batteries [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(22): 9747-9750.
- [14] Bayaguud A, Fu Y, Zhu C. Interfacial parasitic reactions of zinc anodes in zinc ion batteries: Underestimated corrosion and hydrogen evolution reactions and their suppression strategies [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 246-262.
- [15] Guo X, Zhou J, Bai C, etc. Zn/MnO₂ battery chemistry with dissolution-deposition mechanism [J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 100396.
- [16] Ma C, Yang K, Zhao S, etc. Recyclable and ultrafast fabrication of Zinc oxide interface layer enabling highly reversible dendrite-free Zn anode [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(2): 1201-1208.
- [17] 张嫚, 刘晓旭, 盛大伟, 等. 水系锌离子电池电解液的溶剂化结构调控策略 [J]. *中国科学:化学*, 2024, 54(12): 2547-2564.
- [18] Zhang Q, Chen Y, Wei P, etc. Extremely strong and tough chitosan films mediated by unique hydrated chitosan crystal structures [J]. *Materials Today*, 2021, 51: 27-38.
- [19] 张一静, 王楚楚, 王梓豪, 等. 基于强粘接凝胶电解质的锌离子电池制备及其低温电化学性能 [J]. *复合材料学报*, 2025, 42(2): 906-917..
- [20] 杨宋, 吴庆, 罗福生, 等. 锌离子电池生物基凝胶电解质研究进展 [J]. *高分子通报*, 2024, 37(07): 878-892.
- [21] Zheng Z, Guo S, Yan M, etc. A functional janus Ag nanowires/bacterial cellulose separator for high-performance dendrite-free zinc anode under harsh conditions [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47): 2304667.
- [22] Hao J, Li X, Zeng X, etc. Deeply understanding the Zn anode behaviour and corresponding improvement strategies in different aqueous Zn-based batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(11): 3917-3949.
- [23] Du W, Yan J, Cao C, etc. Electrocrystallization orientation regulation of zinc metal anodes: strategies and challenges [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 329-354.
- [24] Li H, Ma L, Han C, etc. Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 550-587.
- [25] Yamamoto T, Shoji T. Rechargeable Zn|ZnSO₄|MnO₂-type cells [J]. *Inorganica*

Chimica Acta, 1986, 117(2):L27-L28.

[26] Xu C, Li B, Du H, etc. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 933-935.

[27] Liu Z, Sun B, Zhang Y, etc. Polymer-adjusted zinc anode towards high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Progress in Polymer Science*, 2024, 152: 101817.

[28] Li Y, Fu J, Zhong C, etc. Recent advances in flexible zinc-based rechargeable batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(1): 1802605.

[29] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4245-4270.

[30] Huang S, Zhu J, Tian J, etc. Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2019, 25(64): 14480-14494.

[31] Xu D, Wang H, Li F, etc. Conformal conducting polymer shells on V₂O₅ nanosheet arrays as a high-rate and stable zinc-ion battery cathode [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(2): 1801506.

[32] Zhang N, Dong Y, Jia M, etc. Rechargeable aqueous Zn–V₂O₅ battery with high energy density and long cycle life [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1366-1372.

[33] Li C, Shi X, Liang S, etc. Spatially homogeneous copper foam as surface dendrite-free host for zinc metal anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122248.

[34] Deng C, Xie X, Han J, etc. A sieve-functional and uniform-porous kaolin layer toward stable zinc metal anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(21): 2000599.

[35] Wan F, Zhou X, Lu Y, etc. Energy storage chemistry in aqueous zinc metal batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(11): 3569-3590.

[36] Xie X, Liang S, Gao J, etc. Manipulating the ion-transfer kinetics and interface stability for high-performance zinc metal anodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(2): 503-510.

[37] Wang F, Borodin O, Gao T, etc. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543-549.

[38] Zhu C, Fang G, Liang S, etc. Electrochemically induced cationic defect in MnO

intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 394-401.

[39] Fang G, Zhu C, Chen M, etc. Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high-energy-density and durable aqueous zinc-ion battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1808375.

[40] Guo S, Liang S, Zhang B, etc. Cathode interfacial layer formation via in situ electrochemically charging in aqueous zinc-ion battery [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13456-13464.

[41] Liu F, Chen Z, Fang G, etc. V_2O_5 nanospheres with mixed vanadium valences as high electrochemically active aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 25.

[42] Ma L, Chen S, Long C, etc. Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(45): 1902446.

[43] Geng Y, Pan L, Peng Z, etc. Electrolyte additive engineering for aqueous Zn ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 733-755.

[44] Guo S, Qin L, Zhang T, etc. Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 545-562.

[45] Li C, Xie X, Liang S, etc. Issues and future perspective on zinc metal anode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries [J]. 2020, 3(2): 146-159.

[46] Yang Q, Liang G, Guo Y, etc. Do zinc dendrites exist in neutral zinc batteries: a developed electrohealing strategy to in situ rescue in-service batteries [J]. 2019, 31(43): 1903778.

[47] Lu W, Xie C, Zhang H, etc. Inhibition of zinc dendrite growth in zinc-based batteries [J]. 2018, 11(23): 3996-4006.

[48] Mirkova L, Maurin G, Krastev I, etc. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(6): 647-654.

[49] Ming J, Guo J, Xia C, etc. Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, 135: 58-84.

- [50] Guo W, Hua T, Qiao C, etc. Biomass-based electrolyte design for aqueous zinc-ion batteries: Recent advances and future outlook [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 66: 103244.
- [51] Grira S, Alkhedher M, Abu Khalifeh H, etc. Recent advancements in utilizing biomass materials for aqueous electrolytes in rechargeable batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 206: 114867.
- [52] Li Y, Liu X, Zhang M, etc. Optimization strategy of surface and interface in electrolyte structure of aqueous zinc-ion battery [J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(5): 1938-1960.
- [53] Zhu K, Luo J, Zhang D, etc. Molecular engineering enables hydrogel electrolyte with ionic hopping migration and self-healability toward dendrite-free zinc-metal anodes [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(19): 2311082.
- [54] Chen Y, Zhao J, Wang Y. Quasi-solid-state zinc ion rechargeable batteries for subzero temperature applications [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 9058-9065.
- [55] Lu Y, Zhao C-Z, Huang J-Q, etc. The timescale identification decoupling complicated kinetic processes in lithium batteries [J]. *Joule*, 2022, 6(6): 1172-1198.
- [56] Klemm D, Heublein B, Fink H-P, etc. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [57] Wu C, Li J, Zhang Y-Q, et al. Cellulose dissolution, modification, and the derived hydrogel: a review [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(21): e202300518.
- [58] Yang X, Zhang Z, Wu M, etc. Reshaping zinc plating/stripping behavior by interfacial water bonding for high-utilization-rate zinc batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(49): 2303550.
- [59] Abka-Khajouei R, Tounsi L, Shahabi N, etc. Structures, properties and applications of alginates [J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(6): 364.
- [60] Xu T, Liu K, Sheng N, etc. Biopolymer-based hydrogel electrolytes for advanced energy storage/conversion devices: Properties, applications, and perspectives [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 244-262.

- [61] Sanchez-Ballester N M, Bataille B, Soulairol I. Sodium alginate and alginic acid as pharmaceutical excipients for tablet formulation: Structure-function relationship [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118399.
- [62] Guo X, Wang Y, Qin Y, etc. Structures, properties and application of alginic acid: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 618-628.
- [63] Wang D, Zhao D, Chang L, etc. Interface engineering of electron-ion dual transmission channels for ultra-long lifespan quasi-solid zinc-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103903.
- [64] Lu H, Hu J, Wei X, etc. A recyclable biomass electrolyte towards green zinc-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4435.
- [65] Wang W, Xue C, Mao X. Chitosan: Structural modification, biological activity and application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 4532-4546.
- [66] Kumar M N V R, Muzzarelli R A A, Muzzarelli C, etc. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(12): 6017-6084.
- [67] Zhang Z, Wang X, Ke J, etc. Approaching 100% comprehensive utilization rate of ultra-stable Zn metal anodes by constructing chitosan-based homologous gel/solid synergistic interface [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17): 2313150.
- [68] Guo J, Wang Y, Li S, etc. Chitosan hydrogel polyelectrolyte-modified cotton pad as dendrite-inhibiting separators for stable zinc anodes in aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580: 233392.
- [69] Yang X, Wu W, Liu Y, etc. 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.
- [70] Deinema M H, Zevenhuizen L P T M. Formation of cellulose fibrils by gram-negative bacteria and their role in bacterial flocculation [J]. *Archiv für Mikrobiologie*, 1971, 78(1): 42-57.
- [71] Cannon R E, Anderson S M. Biogenesis of bacterial cellulose [J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 1991, 17(6): 435-447.
- [72] Matthyse A G. Role of bacterial cellulose fibrils in *agrobacterium tumefaciens*

- p>infection [J].
- Journal of Bacteriology*
- , 1983, 154(2): 906-915.
- [73] Lahiri D, Nag M, Dutta B, etc. Bacterial cellulose: production, characterization, and application as antimicrobial agent [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(23): 12984.
- [74] Portela R, Leal C R, Almeida P L, etc. Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications [J]. *Microbial Biotechnology*, 2019, 12(4): 586-610.
- [75] 奚廷斐, 廖世波, 张志雄, 等. C6 位氧化细菌纤维素的制备及结构表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, (12): 70-75.
- [76] Suryanto H, Muhajir M, Sutrisno T A, etc. The mechanical strength and morphology of bacterial cellulose films: the effect of NaOH concentration [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 515(1): 012053.
- [77] Park J K, Jung J Y, Khan T. 26-Bacterial cellulose [M]//PHILLIPS G O, WILLIAMS P A. *Handbook of Hydrocolloids (Second Edition)*. Woodhead Publishing. 2009: 724-739.
- [78] Panaitescu D M, Frone A N, Chiulan I, etc. Structural and morphological characterization of bacterial cellulose nano-reinforcements prepared by mechanical route [J]. *Materials & Design*, 2016, 110: 790-801.
- [79] Ruan C, Zhu Y, Zhou X, etc. Effect of cellulose crystallinity on bacterial cellulose assembly [J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3417-3427.
- [80] Watanabe K, Tabuchi M, Morinaga Y, etc. Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture [J]. *Cellulose*, 1998, 5(3): 187-200.
- [81] Anwar B, Bundjali B, Sunarya Y, etc. Properties of bacterial cellulose and its nanocrystalline obtained from pineapple peel waste juice [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(5): 1228-1236.
- [82] Girard V-D, Chaussé J, Vermette P. Bacterial cellulose: A comprehensive review [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(15): 55163.
- [83] Torres F G, Commeaux S, Troncoso O P. Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials [J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2012, 3(4): 864-878.
- [84] Wang J, Tavakoli J, Tang Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – a review [J]. *Carbohydrate Polymers*,

2019, 219: 63-76.

[85] Chen S-Q, Lopez-Sanchez P, Wang D, etc. Mechanical properties of bacterial cellulose synthesised by diverse strains of the genus *komagataeibacter* [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 87-95.

[86] Gea S, Reynolds C T, Roohpour N, etc. Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 9105-9110.

[87] Feng X, Ullah N, Wang X, etc. Characterization of bacterial cellulose by *gluconacetobacter hansenii* CGMCC 3917 [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(10): 2217-2227.

[88] Luo H, Dong J, Yao F, etc. Layer-by-layer assembled bacterial cellulose/graphene oxide hydrogels with extremely enhanced mechanical properties [J]. Nano-Micro Letters, 2018, 10(3): 42.

[89] Pan X, Li J, Ma N, etc. Bacterial cellulose hydrogel for sensors [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142062.

[90] Ahmed E M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review [J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2): 105-121.

[91] Wu T, Cui C, Fan C, etc. Tea eggs-inspired high-strength natural polymer hydrogels [J]. Bioactive Materials, 2021, 6(9): 2820-2828.

[92] Liu C, Zhang H J, You X, etc. Electrically conductive tough gelatin hydrogel [J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(4): 2000040.

[93] Zhao W, Jin X, Cong Y, etc. Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(3): 327-339.

[94] Li L, Yu F, Zheng L, etc. Natural hydrogels for cartilage regeneration: modification, preparation and application [J]. Journal of Orthopaedic Translation, 2019, 17: 26-41.

[95] Li X, Wang D, Ran F. Key approaches and challenges in fabricating advanced flexible zinc-ion batteries with functional hydrogel electrolytes [J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 351-393.

[96] Liu B, Wu T, Ma F, etc. Long-life and highly utilized zinc anode for aqueous

batteries enabled by electrolyte additives with synergistic effects [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(16): 18431-18438.

[97] 季善果, 袁鲁宁, 徐加虎, 等. PAM 基复合水凝胶电解质的制备及其在 Zn-MnO₂ 电池中的应用 [J]. *工程科学学报*, 2024, 46(1): 89-96.

[98] Li T, Yan S, Dong H, etc. Boosting uniform nucleation and suppressing hydrogen evolution with an in-situ formed zinc hyaluronate protective film on zinc anodes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 651: 959-967.

[99] Yang Y, Shi L, Wu Y, etc. High voltage, toughness and improved interfacial ion deposition through a dual-crosslinked and self-healable hydrogel electrolyte for green zinc-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149780.

[100] Huang J, Zhong Y, Fu H, etc. Interfacial biomacromolecular engineering toward stable Ah-level aqueous zinc batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(33): 2406257.

[101] Li Z, Yao Y-X, Zheng M, etc. Electrolyte design enables rechargeable LiFePO₄/graphite batteries from -80 °C to 80 °C [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(2): 202409409.

[102] 李欣. 高性能水系锌离子电池细菌纤维素隔膜的制备及改性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

[103] Jian Q, Wang T, Sun J, etc. Hydrated solvation suppression of zinc ions for highly reversible zinc anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143189.

[104] Yang Y, Shi L, Wu Y, etc. High voltage, toughness and improved interfacial ion deposition through a dual-crosslinked and self-healable hydrogel electrolyte for green zinc-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149780.

[105] Lu Y, Zhu T, Xu N, etc. A semisolid electrolyte for flexible Zn-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(9): 6904-6910.

[106] Park S H, Byeon S Y, Park J-H, etc. Insight into the critical role of surface hydrophilicity for dendrite-free zinc metal anodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(9): 3078-3085.

[107] Bäckdahl H, Helenius G, Bodin A, etc. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 2141-2149.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] Yan Wenqi, Xian Jinglin, **Huang Shuo**, etc. Scalable and sustainable sulfonated cellulose separators toward practical Ah-level aqueous batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104150. (共同一作)
- [2] **黄硕**, 冷杨, 张家瑞, 等. 三维 HPF-SA 水凝胶电解质提升锌离子电池性能研究[J]. 安徽工程大学学报 (第一作者已录用)
- [3] 冷杨, **黄硕**, 闫文其, 等. 聚阴离子 COFs 基复合膜稳定水系锌离子电池负极的研究[J]. 储能科学与技术 (第二作者已录用)

致 谢

行文至此，落笔为终。总觉来日方长，却不知岁月清浅，时节如流。三年一瞬，我炙热而又滚烫的学生时代就此落幕，人生中那些以为会很盛大的告别，往往在不知不觉中就画上了句点。

落其实者思其树，学其成时念吾师。感谢我的导师闫文其老师，从论文开题到定稿以来给予我耐心的指导和帮助，细致地检查论文并且提出宝贵的修改意见，给予了我极大的包容，跟随老师科研学习的三年中，我在学习、工作和为人处世方面受益良多。还要感谢桂凯旋老师，刘琪老师在学习上和生活上对我的帮助和支持，感谢测试中心宋贤丽老师给予的帮助和指导。在此，诚挚感谢老师谆谆教诲，致以崇高的敬意，心存感激。感谢安徽省高校自然科学研究项目（2023AH050920），安徽省自然科学基金青年基金（2408085QE153），安徽工程大学人才启动基金（2022YQQ046）的科研经费支持。感谢张家瑞师弟、王立煌师弟及课题组的每一位同门和师兄师姐，平日里的互帮互助，是我求学期间弥足珍贵的财富。感谢 303 寝室的小伙伴们生活上的包容与关心，让我拥有了美好的宿舍生活，愿我们都能既有前程可奔赴，亦有岁月可回首！

最后要深深感谢我的爸爸妈妈，不辞辛劳的养育了我，尊重我求学道路上的每个决定，让我可以无所顾忌的追求自己的路；感谢姐姐给我的支持和帮助，能够真真切切的感受到对我的关心和爱护，让我积极乐观的面对这个世界。感谢我女朋友的八年的陪伴，从高中校园相遇相识，到硕士毕业相知相伴，一路上有你，何其有幸。你们永远是我停靠的港湾，最想拥抱的人！

肆载寒暑，无论是喜悦还是酸楚，所有经历，于我都是礼物。所有相遇，于我都是宝藏。借此，祝所有相遇。

黄硕

2025 年 3 月