

不會爆炸的水系鋅離子電池

陳翰儀教授
清華大學材料科學工程學系



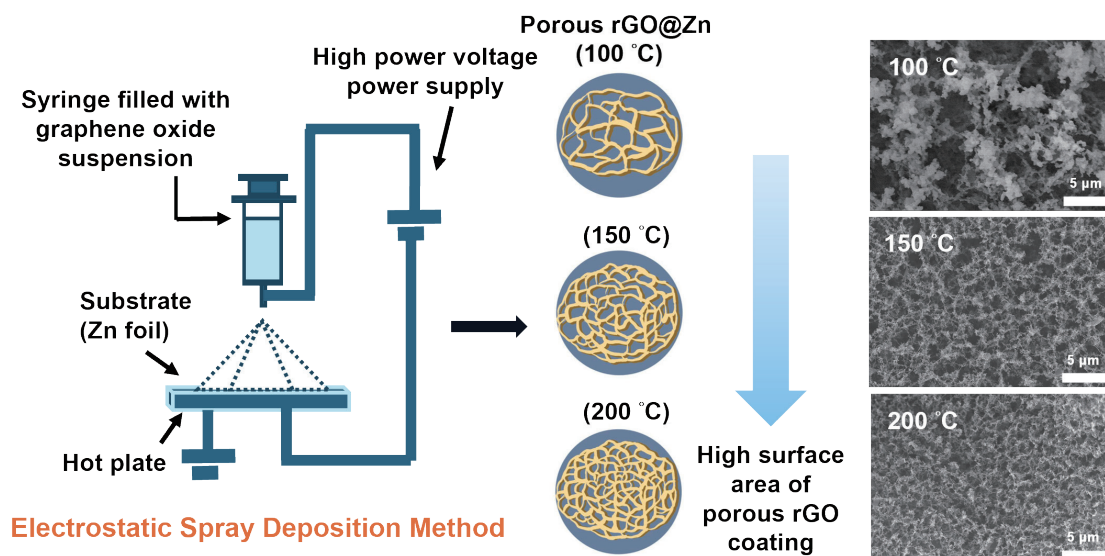
清華大學材料科學工程學系陳翰儀副教授（前排左五）與其歷屆研究團隊成員

當今世界以電子設備為主，人們在娛樂、工作、學習和交通等方面廣泛使用這些設備。而這些電子設備內部的電池就如同其心臟，不僅賦予它們「生命」，亦維持它們的正常運作。因此，這些電池，特別是鋰離子電池 (lithium-ion batteries)，廣泛應用在電動車、手機、筆電及許多其他日常電子設備中，使其需求量極為龐大。然而，由於鋰離子電池中使用的有機電解質具有毒性及易燃性，使其面臨重大的安全隱患。

此外，目前全世界廣泛使用的化石燃料即將耗盡，且其亦會導致環境問題，因此需要更潔淨和更永續的能源，如水力、風能和太陽能等。然而，這些再生能源並無法連續不斷的產生電力，故需要在其產電時儲存起來以備需要時使用，故電池等儲能設備即發揮重要的作用。為了降低人們對燃油汽車的依賴，近年來許多汽車大廠開始在汽車中使用鋰電池；然而，由於電動車的需求不斷增長，人們對鋰離子電池的安全問題和高成本也越來越關注。儘管鋰離子電池具有高能量密度和長循環壽命，然而鋰元素因蘊藏量低且資源分布不均等問題導致其價格昂貴。此外鋰金屬與其有機電解質具可燃性，故存在嚴重的安全性問題。高能量鋰離子電池正極材料中含有有毒的鈷元素，在開採鈷的過程中會導致罹癌的風險以及礦區嚴重的污染。因此，為減少與鋰離子電池相關的污染，研究人員致力於尋找環境友好、成本更低且更容易獲得的替代品，同時仍能提供長循環壽命與大儲存電容量。

其中一個具有潛力的替代品則是極度安全且環保的水系鋅離子電池 (aqueous zinc ion batteries)。

鋅是極少數無毒且可生物降解的金屬之一，這意味著水系鋅離子電池的製造過程中不會排放任何有毒污染物。據 Salient Energy 公司宣稱，鋅離子生產排放的溫室氣體比鋰離子生產少三分之二。此外，水系鋅離子電池的電解質使用水作為溶劑，因此它們非常安全、使用者友善，並且易於在空氣中組裝。這與鋰離子電池形成鮮明對比，鋰離子電池需要昂貴的手套箱或在乾燥室進行組裝，並採用易燃的有機電解質，因此在日常生活中使用相對危險。此外，地球上豐富的鋅，在世界各地的許多地區都可以找到鋅。相較之下鋰的含量就很少，而且只存在於非常有限的地區。更重要的是，由於鋅的儲量豐富，其價格比鋰便宜得多。水系鋅離子電池亦已被證實具有高安全性、低成本、高理論容量 (820 mAh g^{-1} 和 5855 mAh cm^{-3}) 和低工作電位 (-0.76 V 對比標準氫電極) [1, 2]。鋅基電池不僅限於鋅離子電池，針對不同用途，科學家們亦開發了許多其他鋅基電池，如鋅空氣電池 (zinc-air batteries)、鋅離子電容器 (zinc-ion capacitors) 和鋅碳電池 (zinc-carbon batteries) 等等。值得注意的是，鋅離子電容器由電池型鋅金屬負極和超級電容器型正極組成，其中正極材料使用高表面積材料，如活性碳、石墨烯、碳奈米管等，可提供高雙層電容或赝電容。鋅離子電容器結合了電池高能量和超級電容器高功率的優點，將高功率和能量密度整合在一台裝置中 [3]。



圖一 以靜電噴塗沉積法於不同基板溫度下製備 3D 多孔 rGO@Zn 之示意圖與掃描式電子顯微鏡圖。[7]

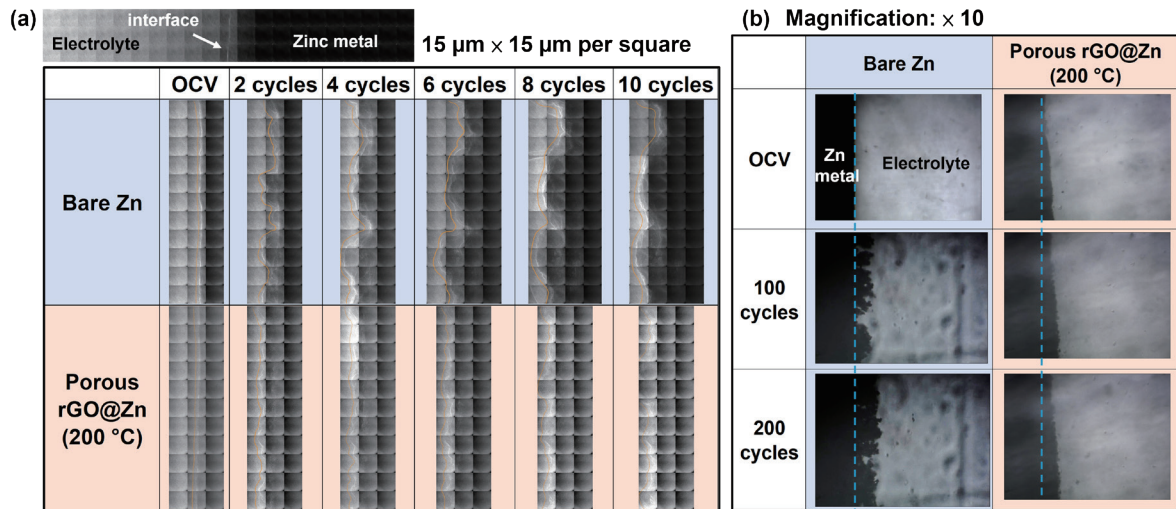
水系鋅離子電池是一種可充電的儲存裝置。在鋅離子電池中，金屬鋅因其理論容量高、鋅供應豐富、高空氣穩定性、高安全性、高導電性、低成本效益和無毒等優點而常被用作負極。鋅也是電池中少數在水中具有電化學穩定性的金屬之一。在放電過程中，來自負極的鋅金屬以 Zn^{2+} 離子的形式溶解在水基電解液中，並丟出兩個價電子進入外部電路以產生電流。同時， Zn^{2+} 離子透過電解質和隔離膜移動到另一側並嵌入正極材料。相反，在充電過程中， Zn^{2+} 離子則從正極材料回到負極鋅金屬端。

儘管鋅金屬負極具有許多優點，在充放電循環後，由於鋅金屬負極上電場分佈不均勻和尖端效應，使鋅離子在負極沉積的過程中會形成嚴重的鋅枝晶，這可能會在穿透隔離膜後導致內部短路 [4]。此外，電極表面的非活性副產物（例如氫氧化鋅）會導致電化學性能不穩定。由於鋅金屬負極的不規則沉積、析氫和腐蝕而形成鋅枝晶，這些挑戰大幅縮短了裝置的使用壽命。近年來，許多研究集中在克服上述的挑戰和優化鋅基儲能系統的實際應用，包含建構人工固態電解質界面、設計鋅負極結構、開發鋅合金和優化電解質等等。其中，在鋅金屬表面修飾保護層被認為是增強鋅基電池穩定性的最有效策略，可調節界面電場並抑制副反應 [4]。因此，提高鋅基綠色儲能系統鋅負極的穩定性對於推進「碳中和」社會實現淨零排放目標至關重要。例如將 3D 奈米多孔 ZnO、還原氧化石墨烯 (rGO) 或奈米碳管等塗層塗佈於鋅金屬負極，以在鋅剝離 / 電鍍過程中調節鋅離子沉積位點，減少枝晶形成並最大限度地減少副反應 [5, 6]。這些研究表明，鋅負極上的保護層有效抑制了枝晶的形成；然而，在鋅負極上建立界面保護層會增加複雜性和整體加工成本。相較之下，靜電噴塗沉積 (electrostatic spray deposition) 是一種具有成本效益的技術，可在非真空和低溫條件下操作，以高直流電壓加速前驅溶液的液滴形成氣溶膠，接著沉積在

加熱的基板上。它有利於均勻沉積，並且由於電場引導沉積物而展現出高沉積速率將帶電液滴附著到基材上，並可控制沉積的形貌。

本研究團隊首次以靜電噴塗沉積法將導電 3D 多孔還原氧化石墨烯塗佈於鋅負極上 (rGO@Zn)，並藉由加熱不同基板溫度 (100 °C、150 °C、200 °C) 來優化塗層形貌 (圖一) [7]。當基板溫度升高時，3D 多孔 rGO@Zn 的電化學表面積增加，使電荷轉移電阻降低，並且有更多的鋅離子成核位點。此外，電極上的電荷分佈可以透過 3D 多孔 rGO@Zn 進行優化，其中帶有極性的官能基 (C-OH、C-O-C 和 $>\text{C}=\text{O}$ 鍵) 可以引導鋅離子擴散的路徑，從而產生均勻的鋅金屬沉積，抑制鋅枝晶的形成。與未改質的鋅金屬負極相比，多孔 rGO@Zn 對稱電池在 0.2 mA cm^{-2} 的電流密度下可將循環壽命延長至 3000 小時以上。此外，受益於 3D 多孔 rGO@Zn 的高可逆性，與活性碳正極組成的鋅離子電容器可維持高達 5000 次充放電的循環壽命，且電容量維持率高達 84.5%。

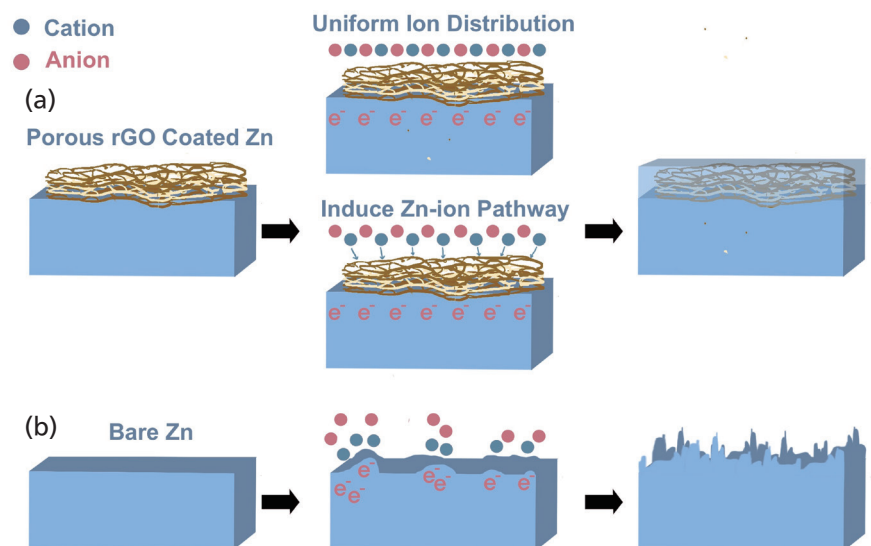
本研究團隊利用位於台灣光源 TLS 01B1 光束線的同步輻射臨場穿透式 X 光顯微鏡 (synchrotron transmission X-ray microscopy) 以及光學顯微鏡 (OM) 來研究鋅離子電容器在充放電的循環中，鋅負極剝離與電鍍的過程，以觀察枝晶形成的狀況 [7]。由穿透式 X 光顯微鏡的結果 (圖二 (a)) 顯示，未改質的鋅金屬負極在 10 個循環內有顯著的枝晶生長。然而，鋅金屬在 3D 多孔 rGO@Zn (200 °C) 表面的沉積是光滑平坦。在臨場光學顯微鏡的分析中亦可觀察到類似的結果 (圖二 (b))。OM 影像是在鋅離子電容器以 5 A g^{-1} 的電流密度下運行 100 和 200 次循環後拍攝，且影像的尺度比 TXM 影像來的大，有利於在更大範圍內觀察枝晶的形成。OM 結果顯示，3D 多孔 rGO@Zn (200 °C) 比未改質



圖二 (a) 在 1.9V (完全充電) 下進行 10 次循環時，使用 3D 多孔 rGO@Zn (200 °C) 和未改質鋅負極的 AC//Zn 全電池的臨場穿透式 X 光顯微影像。(b) 在電流密度 5 Ag^{-1} 下，使用 3D 多孔 rGO@Zn (200 °C) 和裸 Zn 負極的 AC//Zn 全電池進行 200 次循環時的原位光學顯微鏡影像。[7]

的鋅金屬表現出更均勻的 Zn 沉積。3D 多孔 rGO 塗層可有效抑制鋅負極上枝晶的形成，因為鋅負極上的導電 rGO 透過穩定的電場使離子分佈均勻，並透過官能基引導鋅離子沉積位點 (圖三)。此外，由於 3D 多孔 rGO 為鋅提供了豐富的成核位點，因此可減少鋅晶粒尺寸並抑制了鋅金屬往特定方向沉積而形成枝晶。因此，這些優點使得 3D 多孔 rGO@Zn (200 °C) 能夠有效地抑制枝晶的形成，並進一步有助於更好的電化學性能。

這項研究為穩定鋅離子電容器中的鋅金屬負極提供了一種簡單的方法，以簡易的靜電噴塗沉積法在鋅金屬負極上沉積導電塗層。本研究成功證實了隨著導電塗層表面積的增加，電化學性能將能夠獲得顯著的改善。



圖三 (a) 3D 多孔 rGO@Zn 與 (b) 未改質之鋅金屬負極在鋅電鍍過程中的示意圖。[7]

參考文獻：

1. L. Kang *et al.*, *Advanced Energy Materials* **8**, 1801090 (2018).
2. S. Gull *et al.*, *MRS Energy & Sustainability* **9**, 248 (2022).
3. L. Dong *et al.*, *Energy Storage Materials* **13**, 96 (2018).
4. S. Gull *et al.*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **154**, 104977 (2024).
5. X. Xie *et al.*, *Energy & Environmental Science* **13**, 503 (2020).
6. W.-H. Lin *et al.*, *Journal of Power Sources* **541**, 231627 (2022).
7. T.-C. Su *et al.*, *Carbon* **229**, 119467 (2024).

致謝

感謝國家同步輻射研究中心 TLS 01B、TLS 01C、TLS 16A、TLS 17C、TLS 24A、TPS 19A、TPS 44A 光束線實驗站長期支持本研究儲能材料之研究，亦由衷感謝各光束線發言人與研究人員在實驗上的協助與數據分析的指導。