

水系锌离子电池研究进展

邓致远, 李明珠, 方国赵, 梁叔全

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410000)

摘要: 可充电水系锌离子电池(AZIBs)因安全性高、环境友好、低成本等优势成为规模储能装置的候选者。目前水系锌离子电池的研究仍存在诸多问题和挑战,如正极材料不稳定,负极析氢、腐蚀,电解液电化学窗口较窄等。本文围绕水系锌离子电池的正极材料、负极材料、电解质材料、非活性材料(包括隔膜、集流体、黏结剂)进行了全面讨论与分析。总结概括了国内外的最新研究成果,同时归纳出最新的优化策略和研究方法,提出的整体系统优化策略。此外,本文分析了当前水系锌离子电池的研究与技术化的差距,讨论了未来水系锌离子电池研究的重点方面与系统优化方法,对锌离子电池技术化研究做出展望。

关键词: 水系锌离子电池; 正极材料; 负极材料; 电解质; 非活性物质

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0405-23

网络出版时间: 2023-12-02



电化学储能如二次电池储能由于高效、模块化易维护、相对较低的环境足迹以及对基础设施低依赖性等优点,已成为人们广泛关注的重点^[1]。锂离子电池由于具有较高能量密度,已成为了商业化储能器件^[2]。然而,关键原材料匮乏、成本高昂以及安全性差等问题严重限制了其进一步发展,特别是在大规模储能体系。可充电水系锌离子电池因安全性高、成本低和生产环境简单等诸多优势,是大规模储能领域极具竞争力的候选者^[3]。

水系锌离子电池目前仍存在如能量密度低、循环寿命短等问题,急需继续加强该领域的基础研究以及技术开发。本文围绕水系锌离子电池存在的基础科学问题,系统总结了水系锌离子电池的正极材料、负极材料、电解质材料、非活性部件材料(如隔膜、集流体、黏结剂)的最新进展,以及各自存在的核心问题、研究策略。并对水系锌离子电池的下一步研究和未来发展作出了讨论与展望。

1 水系锌离子电池研究进展

1.1 正极材料

典型的水系锌离子电池正极材料包括钒基材

料、锰基材料、普鲁士蓝类似物、磷酸盐和有机材料等,因化学成分、晶体结构、制备方法和离子存储行为的不同而表现出各异的电化学行为。在众多正极材料中,钒基正极材料容量较高,普鲁士蓝类似物电压平台可达(1.5~1.8 V),锰基正极材料具有价格低廉,环境友好,电压平台较高(1.2~1.4 V)等优势,受到广泛关注^[4-5]。

1.1.1 钒基正极材料 2016年, Nazar等^[6]设计合成了一种层状结构材料($Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$)用做水系锌离子电池的正极材料,其表现出优异的电化学性能(在300 mA/g的电流密度下,初始容量为282 mA·h/g)引发了研究者对钒基正极材料的广泛关注。

钒基材料的价态多变(V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+}),能够形成多电子转移,通常具有较高的容量。目前,钒基材料可分为钒氧化物(如 V_2O_5 、 VO_2 , 刚玉结构 V_2O_3)、金属钒酸盐($M_xV_yO_z$)、钒磷酸盐以及层状硫化物、硒化物。层状结构在钒基材料研究中占主导地位,常见的 V_2O_5 便具有典型的层状结构,其层间间距为 0.577 nm,晶格中存在较强的共价键以及较弱的 van der Waals 相互作用和氢键。层状材料具有开放的扩散通道,然而在反复的 Zn^{2+} 嵌入/脱出后,

收稿日期: 2023-06-30。 修订日期: 2023-08-07。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932011)。

第一作者: 邓致远(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 方国赵(1991—), 男, 博士, 教授;

梁叔全(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-30. Revised date: 2023-08-07.

First author: DENG Zhiyuan (1995-), male, Doctoral candidate.

E-mail: zyd950905@csu.edu.cn

Correspondent author: FANG Guozhao(1991-), male, Ph. D., Professor.

LIANG Shuquan(1962-), male, Ph. D., Professor.

E-mail: fg-zhao@csu.edu.cn; lsq@csu.edu.cn

通常表现出结构不稳定性, 不能承受剧烈的体积变化^[7]。与层状结构相比, 具有一维空间的隧道结构有利于 Zn^{2+} 的扩散和快速定向存储。 VO_2 具有典型的隧道结构, 由 VO_6 八面体构成的 VO_2 框架具有表面积大的特点有利于 Zn^{2+} 的快速扩散, 单斜 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米纤维表现出高可逆容量 ($357 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)^[8]。从理论上讲, 隧道结构具有足够的 Zn^{2+} 存储位点, 是存储 Zn^{2+} 的理想宿主。然而, 较窄的隧道尺寸不利于离子插入/提取行为, 这可能是实际应用的瓶颈^[9]。

在钒氧化物的层间或隧道结构中掺杂 NH_4^+ 或金属离子如 Na^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} , 可得到钒酸铵或金属钒酸盐等衍生物。不同半径和掺杂量的掺杂离子可使钒酸盐的结构多样化, 并增强扩散动力学和电化学行为^[10]。此外, 具有特殊的三维大尺寸离子通道的 NASICON 型结构(钠超离子导体)有利于 Zn^{2+} 的快速扩散。作为 NASICON 型典型材料的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 由于聚阴离子 PO_4^{3-} 的存在, 其在水系锌离子电池中的平均工作电压(约 1.15 V)明显高于钒氧化物和钒酸盐的平均工作电压(约 0.8 V), 开发具有高工作电压的 NASICON 型正极材料意味着实现高能量密度锌离子电池成为可能。然而, 由于非活性位点的限制原因, 导致其用作电池正极材料时提供的容量较低^[11]。

Zn^{2+} 与钒基材料晶格之间存在强相互静电作用, 会打破局部电中性从而引起严重的晶格变形, 导致动力学缓慢从而表现出较差的离子导电性。同时 Zn^{2+} 通常以水合离子的形式存在, 较大的离子半径导致在电解液与电极界面处需要克服高脱溶剂化能垒, 进一步限制了其动力学过程。随着 Zn^{2+} 持续的嵌入与脱出, 晶格经历重复的扩张和收缩, 导致结构崩塌。而相变过程中产生的应力和空间变形同样会加剧晶格畸变, 减少 Zn^{2+} 反应位点并阻碍 Zn^{2+} 传输。此外, 钒基材料在水系电解液中的溶解是在电解液和正极界面处的常见问题, 且该现象在电池未运行之前也可检测到^[12]。在其他水性系统中, 例如锂离子电池^[13]也可观察到类似的溶解, 表明钒溶解主要归因于水的强极性。同时, 前文提到的晶体结构畸变也会导致钒基材料在电解液中浸出。此外, 溶解的钒可能会进一步演化为电化学惰性的副产物 $[\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 附着在电极表面, 影响后续的可逆沉积与剥离, 破化了电池的循环稳定性。

预嵌工程(见图 1a)主要通过层间引入阳离子、水分子或聚合物等物质作为支柱来拓宽层间距, 从而提高基体结构稳定性。Cui 等^[21]采用与碳材料

(如石墨烯)复合的策略, 通过预嵌金属离子, 有效地调整钒氧化物的晶体结构, 有利于 Zn^{2+} 在钒氧化物层间的快速扩散。此外, 引入的离子可作为支柱, 防止 Zn^{2+} 脱出后结构坍塌, 从而提高电极的循环稳定性。Wang 等^[14]首次合成了双金属阳离子掺杂 $\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中支柱效应与高键能之间引入的阳离子和 O 原子使晶体结构稳定。相比于单离子掺杂, 双阳离子掺杂的晶格间距更加稳定, 隧道结构更加稳固, 在 0.1 mA/g 低电流密度下容量可达到 $200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

引入空位缺陷(见图 1a)可以极大地影响材料的结构, 形成丰富的活性位点促进 Zn^{2+} 的储存。空位缺陷的引入主要包括氧空位缺陷、钒空位缺陷^[15–17]。Liao 等^[18]采用氧化还原法制备了具有更大的 Zn^{2+} 扩散速率和更低的过电势的含氧缺陷钒基材料。Luo 等^[19]设计并制备了三维泡沫状复合材料, 其氧空位和异质界面有利于锌离子的扩散, 对 Zn^{2+} 的吸附能更小, 有利于锌离子高度可逆的吸脱附过程。

由于溶剂化过程, 电解质中存在自由水和溶剂化水。上文分析可知活性自由水会侵蚀正极材料, 导致严重的溶解问题。因此, 可通过电解质优化来缓解钒基正极材料的溶解问题: 1) 直接降低电解质中水的比例。Liu 等^[20]将 31 mol/L ZnCl_2 高浓度水溶液与惰性电解质填料磷酸三甲酯(TMP)充分混合, 使电解质实现迄今为止报道的最低自由水含量 (2.5%)。超低的水活度显著抑制了副反应的发生和钒的溶解, V_6O_{13} 正极在锌离子电池中 1 A/g 电流密度下 3 000 次循环后达到 99.43% 容量保持率, 并实现 30 000 次循环寿命的突破。2) 使用凝胶电解质、引入添加剂等通过相互作用抑制自由水的活性。凝胶电解质中的聚合物链可以通过丰富的亲水性和带电基团来固定水分子^[21], 而特殊的多孔结构和离子导体有利于 Zn^{2+} 的迁移, 弥补了电解质因缺水而导致电导率较低的缺陷。此外, 加入具有强吸附作用的添加剂在正极表面形成疏水层, 进一步减轻自由水对钒基材料的侵蚀^[22]。

此外, 表面改性手段也可以有效缓钒基材料溶解和副反应问题。通过在正极材料表面非原位或原位构建保护层来改变界面(CEI)的特征, 从而抑制材料的过量溶解、抑制副反应的进行从而减少副产物的产生。根据上述分析可知, 理想的 CEI (见图 1a) 应具有较好的离子电导率、较高的化学稳定性、较强的吸附性、足够致密以防止活性材料和游离水之间的直接接触, 以此抑制界面处的副反应, 减少钒

基材料的溶解来提高材料稳定性。

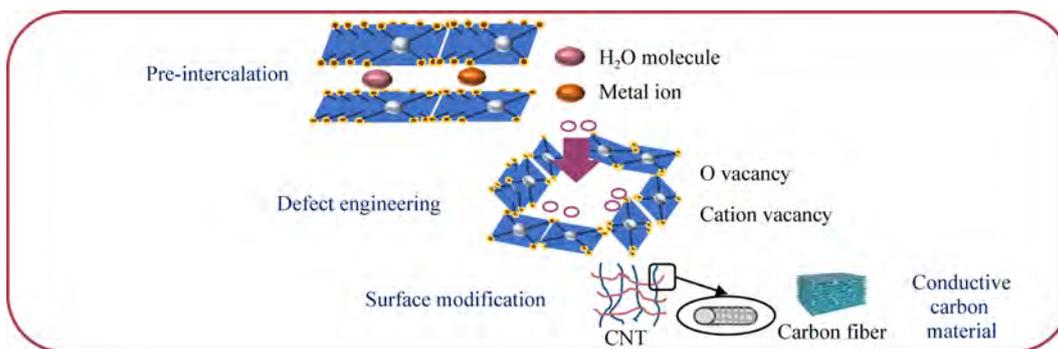
1.1.2 锰基正极材料

锰基材料具有较高的工作

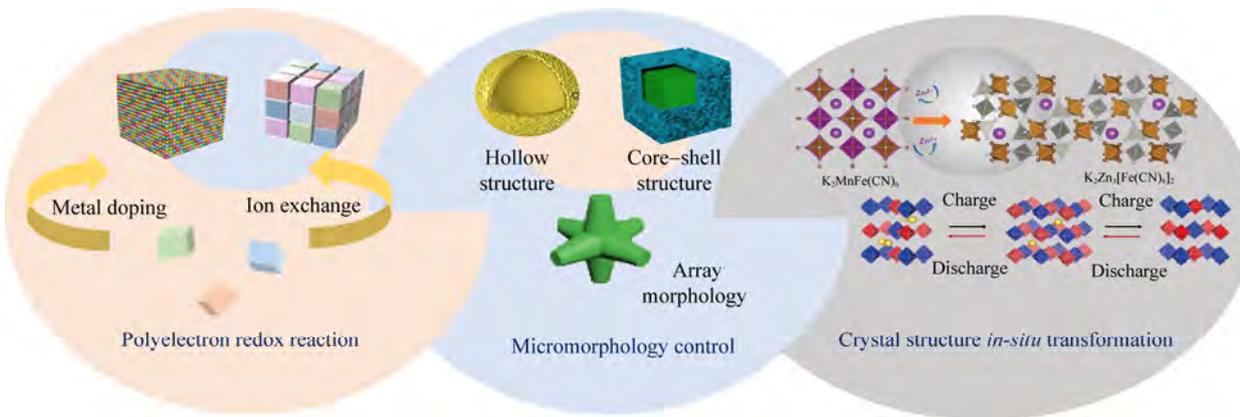
电压和良好的经济效益，是水系锌离子电池的正极材料的优异候选者^[23]。早在 1980 年，碱性锌锰电



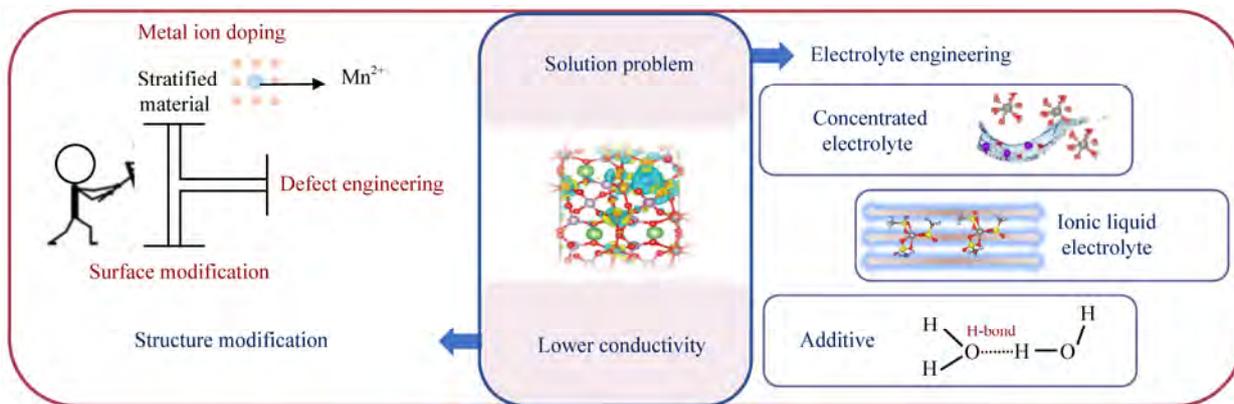
(a) Optimization strategies of vanadium-based materials



(b) Optimization strategies of manganese-based materials



(c) Optimization strategies of Prussian blue analogues



(d) Optimization strategies of phosphate-based materials

图 1 正极材料研究进展
Fig. 1 Challenge and strategy of cathode materials

池就已在电池市场中扮演重要的角色，但是有限的能量密度以及易造成环境污染的碱性电解液制约着此类电池的进一步发展。2012 年，Kang 等^[24]报道 α - MnO_2 在中酸性水系锌离子电解液中存在 MnO_2 和尖晶石结构的 ZnMn_2O_4 之间的可逆转变，从而实现电化学储锌。锰基氧化物目前研究相当广泛，如不同晶型的 MnO_2 ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 和 MnO 等。

MnO_2 是锰基材料中研究最广泛的正极材料，根据 MnO_6 八面体基本结构单元的连接方式不同， MnO_2 可分为隧道型结构(如 α ， β ， γ 型 MnO_2)，层状结构 δ - MnO_2 以及尖晶石结构 λ - MnO_2 ^[25–26]。 α - MnO_2 由于较大的隧道结构，一直是锰基材料的研究热点。 β - MnO_2 由于隧道尺寸较小，本身不适合作为 Zn^{2+} 的宿主材料。Zhang 等^[27]研究发现，在首次放电过程中 β - MnO_2 从隧道型转变成了层状结构， Zn^{2+} 能够在之后的循环中进行可逆地插入/脱出，证实 β - MnO_2 可以实现优异的 Zn^{2+} 储存性能(在 0.65 C 时，比容量为 225 mA·h/g)。层状结构的 δ - MnO_2 具有较大的层间间距，比隧道型结构更有利于 Zn^{2+} 的扩散。但其结构不稳定，导致其电池循环较差。

Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 缺乏类似 MnO_2 的隧道或层状结构。研究发现，其在首次充电过程中存在活化效应，形成了具有储锌能力的新相。如 Kang 等^[28]将商业化 α - Mn_2O_3 作为正极材料，通过证实能够转化为层状锌-水钠锰矿结构，从而实现锌离子的嵌入与脱出。Kang 等^[29]将 Mn_3O_4 纳米颗粒作为 AZIBs 正极材料，并揭示了 Zn^{2+} 的储存过程，具有尖晶石结构的四方 Mn_3O_4 纳米粒子经过相变过程形成 Mn_5O_8 中间产物，最终转化为层状的锌-水钠锰矿。Wang 等^[30]通过 X 射线光电子能谱(XPS)及 X 射线衍射(XRD)等表征技术揭示 MnO 在电化学活化过程种形成层状的 MnO_2 并证实了与 MnO_2 相同的储锌机制。尽管如此， MnO_2 的储锌机制以及其它锰基正极材料活化过程还颇具争议。

目前，锰基正极材料存在 3 大主要挑战严重阻碍了其实际应用和发展：1) 结构不稳定：由于重复地 Zn^{2+} 插入/脱嵌导致材料体积变化和结构破坏；2) 导电性差：体系缓慢的电子传输动力学限制了电子的传输速率；3) 锰溶解：活性物质在循环过程中发生歧化反应溶解在电解质中，直接导致容量快速衰减。这些问题的存在严重阻碍了 MnO_2 正极材料的进一步发展。

针对结构不稳定的问题，研究人员进行了广泛的研究。在 MnO_2 中预嵌入支柱材料(见图 1b)是一种

有效的抑制结构坍塌的手段。如 Zhang^[31]等采用原位电化学沉积的方法实现了 Zn^{2+} 在 δ - MnO_2 层中的深度嵌入，制备了 Zn-MnO_2 正极。由于 Zn^{2+} 的支柱作用和结构 H_2O 的协同作用，显著增强了 Zn^{2+} 的扩散能力，因此，在电流密度为 0.1 A/g (0.5 mA/cm²) 时，获得了 696 mA·h/g 的高放电比容量。嵌入结晶水有助于促进 H^+ 和 Zn^{2+} 的插入/脱嵌过程，同时作为支柱可以稳定 MnO_2 的层状结构，从而促进 Zn^{2+} 扩散^[32]。研究发现，层间结晶水不仅增加 MnO_2 的层间距，使其拥有高度稳定的晶格骨架，而且有效屏蔽了 Zn^{2+} 与主体骨架之间的静电相互作用，进一步促进了 Zn^{2+} 的扩散^[33]。嵌入金属阳离子也是提高锰基材料结构稳定性的有效策略之一。常见改性如插入 La^{3+} ^[34]， Ce 掺杂^[35]，作为结构支撑防止正极材料的结构塌陷的同时利于 Zn^{2+} 的快速可逆扩散。Chuai 等^[36]加入 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 共同调节，过渡金属离子作为结构支撑防止正极材料的结构塌陷的同时利于界面 Zn^{2+} 的快速可逆扩散。

针对容量衰减问题，构建缺陷工程(见图 1b)可增大电化学活性比表面积并显著提高电化学性能，目前关于氧缺陷和阳离子缺陷的研究非常广泛。研究表明，富含氧空位的 MnO_2 ^[37] 具有更高的电化学活性表面积。氧缺陷的产生导致形成 Zn-O 键所需的电子减少，从而使更多的电子离域到电极中，从而显着提高了电极的比容量。同时利用非金属元素掺杂 MnO_2 也可产生氧空位，掺杂和氧空位的引入不仅进一步减小了带隙，且有效降低了 MnO_2 的电荷密度，并显著提高了 MnO_2 的电导率^[38]。此外，锰缺陷或其他阳离子缺陷的引入也可极大地促进正极材料的结构稳定性。锰缺陷不仅有效调控了表面电子性质，且为电化学反应提供了更多的活性位点，进一步促进了电极的反应动力学，正极材料在循环过程中保持稳定的结构，表现出优异的电化学性能^[39]。

缺陷工程策略同样也可以解决锰基材料的导电性较差的问题。通过诱导锰缺陷来活化 MnO_2 ，可将电化学活性较差的 MnO_2 转化为电化学活性较高的活性正极。不仅增强了 MnO_2 的电导率，而且为 Zn^{2+} 的插入/脱出提供了大的通道和可用的活性位点，且没有明显的结构塌陷现象^[40]。研究表明，氧空位可引起晶体结构中的电荷分布和局域、电场不平衡，从而加速离子/电子的迁移率实现了优异的高倍率性能和长循环周期^[41]。

锰基材料在水系电解液中的溶解也是限制其发

展的重要阻碍。构建覆盖电极表面的保护层可以有效缓解活性物质的溶解。常见的表面涂层为 CNT 碳网络^[42]、石墨烯^[43]等碳基材料(见图 1b), 不仅显著提高了正极材料的比容量, 还表现出良好的循环稳定性和倍率能力。如 Wu 等提出了一种采用石墨烯卷涂 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的方法, 制备了平均厚度为 5 nm 的 MnO_2 纳米线在 3 A/g 条件下循环 3 000 次后容量保持率达 94%。Xu 等^[44]报道了一种 $\text{MnO}_2\text{-C}$ 骨架结构在循环 50 000 次后, 其容量保持率达到 90.4%。除了不同的碳基材料外, 还可以选择高导电聚合物作为纳米材料涂层, 以防止活性物质的溶解, 提高材料的导电性。

1.1.3 普鲁士蓝类似物正极材料 普鲁士蓝大多具有开放式的面心立方结构, 由金属元素和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 构成主体晶格框架, 嵌入离子可以储存在立方体中心位点。根据金属元素的不同, 目前研究较多的普鲁士蓝类材料大致有锌基、铜基、铁基、镍基、锰基等^[45]。

普鲁士蓝类材料中起到电荷转移和价态变化的元素主要是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 因此, 普鲁士蓝类材料一般都具有统一较高的工作电压和较低的比容量。2014 年报道了具有约 1.6~1.8 V 高工作电压的锌基 $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 作为水系锌离子电池正极材料, 在 1 C 的放电倍率下比容量为 73.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ^[46]。类似地, 铜基 $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 也具有 1.7 V 的高工作电压, 但在 1 C 的放电倍率下的比容量仅为 60 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ^[47]。这类普鲁士蓝类似物可以储存的 Zn^{2+} 数量主要取决于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原过程中的电子转移, 每单位仅 0.6 e^- (相当于 0.3 个 Zn^{2+})。

因此, 最理想的就是晶格框架中加入的过渡金属元素也可以发挥氧化还原活性, 这样包括 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在内的两电子反应就可以提供更高的比容量。但实际上, 并非引入过渡金属元素就一定可以实现多电子转移的高比容量, 如 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ ^[48]、 $\text{K}_{1.29}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.821}$ ^[49] 等, 普鲁士蓝类正极材料反应过程还涉及到晶格畸变甚至发生相变, 部分情况下可能会导致结构坍塌和生成惰性相, 但在部分情况下合理的诱导结构变化反而可能激发更高的电化学活性(见图 1c)。

综上, 目前限制普鲁士蓝类材料发展前景的主要问题集中在较低的比容量及其晶格框架在离子反复脱嵌过程中的稳定性。对此, 已经有较多的报道探究了普鲁士蓝类材料实现高能量密度和稳定循环的化学成分条件, 在激发过渡金属元素(主要包括

Co 、 Mn 、 V 、 Cr 等^[50-53])多电子氧化还原对的同时, 还要保证晶格结构的稳定性或转变可逆性(见图 1c)。例如, Zhi 等^[27]在 $\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 中实现了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 双电子氧化还原反应, 在 1.75 V 的高工作电压下实现了 173.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量。Lou 等进一步构建了钴取代的锰基普鲁士蓝中空微球, 所得到的中空结构不仅可以提供大的表面积和足够的活性位点, 而且可以适应重复充放电过程中的大体积变化。过渡金属元素的多电子转移不仅可以提供 128.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量, 而且 Co 取代可以抑制 Mn-N_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变, 提高了循环稳定性^[54]。

另一方面, 在普鲁士蓝晶格内部或表面引入离子/分子来促进可逆储能反应并抑制不可逆副反应。作为典型的框架离子嵌入型正极材料, 普鲁士蓝类材料中嵌入的不一定是 Zn^{2+} , 不同离子的混合嵌入可能有利于不同反应位点更高的稳定性(见图 1c)。例如, Xu 等所构建的 $\text{K}_{1.95}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$ 中只发生钾离子的脱嵌, 在电化学过程中由于钾离子的预先反应, 避免 Zn^{2+} 脱嵌所导致的晶格坍塌^[55]。与之相反的是, Li 等直接先在 $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 中嵌入 Zn^{2+} , 使其发生 Jahn-Teller 畸变且相变为菱方结构的 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, 在相变后的结构中反而更有利于 Zn^{2+} 的储存^[56]。

1.1.4 磷酸盐正极材料 由于稳定的晶格框架和离子扩散通道, 各类磷酸盐材料在水系锌离子电池中也展现出较为优异的电化学性能^[57]。从结构的角度来看, 主要可以分为以下几类: NASICON 结构磷酸盐、橄榄石结构磷酸盐和层状结构磷酸盐。

2016 年, Huang 等尝试将具有 NASICON 结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 用作水系锌离子电池正极材料, 在 0.5 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 电解液中实现了可逆的 Zn^{2+} 嵌入/脱出和 ~1.1 V 的工作电压^[14]。之后, 该团队发现在电解液中添加钠离子可以抑制 Zn^{2+} 嵌入相的形成, 不但提高了初始循环期间的可逆性, 且工作电压也提升到了 ~1.4 V^[58]。将电解质盐换成 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 后, 可以在 1.26 V 和 1.02 V 附近发现 2 个放电平台, 分别对应于 Na^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入^[59]。

除了研究较多的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 另一种典型的 NASICON 结构磷酸盐 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 也表现出了复杂的储锌反应。与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 类似的是, 根据 1 mol/L $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2$ mol/L ZnSO_4 中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的非原位 XRD 表征, 未检测到 Zn^{2+} 嵌入相的生成, 因此认为电解液中的锂离子会抑制 Zn^{2+} 的嵌入^[60]。然而 Wang 等

也报道了在 4 mol/L Zn(OTf)₂ 电解液中优异的循环稳定性,但在 1.8 V 以下的电化学窗口范围内均表现出不明显的充放电平台^[61],表明在晶格框架内的储能过程可能更倾向于固溶反应,而非 Na₃V₂(PO₄)₃ 中明显的相变。这可能是因为离子半径较小的 Li⁺ 脱出后剩余 V₂(PO₄)₃ 的不稳定性,在 Zn²⁺ 嵌入后可能会引发晶格框架的变形^[62],进而失去显著的电化学特征。

目前橄榄石结构的磷酸盐在水系 Zn²⁺ 电池中的应用仅开发出基于 LiFePO₄ 和 LiMnPO₄ 的体系。但与 NASICON 结构截然不同的是,目前并没有检测到 Zn²⁺ 嵌入到橄榄石型磷酸盐正极材料中的直接证据。此外,以 LiFePO₄ 为例,由于在常规低浓度水系电解液中锌负极或电解液分解等副反应,产生的 pH 值变化极易使正极材料中的铁溶出,进而导致容量快速衰退^[63]。因此,从 2015 年提出 Zn/LiFePO₄ 水系电池体系开始^[64],大部分稳定的电化学性能基本只能在较高浓度电解液中才能实现,这一点将在后续进一步说明。

层状结构磷酸盐主要集中在 VOPO₄ 及其衍生物方面,其独特的层间二维离子扩散通道实现了快速反应动力学。2018 年, Wang 等^[65]就 VOPO₄·xH₂O 材料中的水分子对 Zn²⁺ 嵌入/脱出反应可行性进行了探讨,结果表明适量的水分子可以促进界面离子的迁移,同时还可以调控晶格结构及其工作电压。因此,2019 年 Niu 等^[66]在保留了电解液中一定水含量的前提下,在高浓度电解液实现了 VOPO₄ 的稳定循环,同时还激发了高电压下的 O²⁻/O⁻ 氧化还原对,提高了能量密度。

综上,磷酸盐类正极材料虽然可以提供较为稳定的工作电压和循环性能,但同时其本征缺陷也十分明显。一方面,嵌入到磷酸盐材料框架中的载荷离子不一定是 Zn²⁺,实际上这类电池体系更具有混合离子电池的特征。研究影响嵌入离子种类的因素,及其与阴离子和溶剂分子之间的良好搭配,是提升综合电化学性能的前提;其次,由于水系锌离子电池中高活性水分子的影响、高电荷密度 Zn²⁺ 的嵌入,甚至部分情况下 H⁺ 的嵌入^[67],都会导致磷酸盐的溶解问题;由于晶格结构中非电化学活性物质 PO₄³⁻ 的存在,该类电池体系通常具有较低的比容量和能量密度,难以满足实际应用的需求。

上述磷酸盐类正极材料所存在的问题中,溶解现象是大多数性能衰退甚至电池失效的首要原因,其改性策略主要集中在电解液的调控(图 1d)。直接

采用有机电解液^[68–69],或利用高浓度电解液(或离子液体电解液)中水分子受限的特征^[43,70–71],基本可以避免腐蚀、产气、溶解等问题;此外,可以引入具有丰富的氢键供体/受体的添加剂,其与水分子之间的相互作用可以也可以一定程度上限制水分子的活性^[72–76]。对于 VOPO₄ 的独特性质,也可以在电解液添加 H₃PO₄ 抑制其自发溶解^[77];针对于正负电极界面接触的本征副反应所导致的不稳定性,可以采取各类功能型添加剂,通过吸附作用在电极界面形成保护分子层或 SEI 膜,进而隔绝水分子的不利影响^[78–80]。

实现磷酸盐正极材料的应用还需进一步提高工作电压或比容量以提高其能量密度(见图 1d)。最常用的策略就是用 F⁻ 和 O²⁻ 代替 PO₄³⁻,具有强电负性 F⁻ 的诱导效应可以促进与周围原子的强键合力,因此氟磷酸盐通常表现出更高的工作电压和更强的结构稳定性^[81–82]。同时用 O²⁻ 代替部分的 F⁻ 可以降低 F⁻ 的诱导效应,可以提高电极材料的电导率和可逆容量^[49];对于部分磷酸盐材料的低导电性、缓慢离子扩散动力学和有限的氧化还原对,在晶格中掺入部分其他金属元素尤其是锰,可以有效地提高比容量和工作电压^[47,83];作为结构调控的另一种方式,缺陷工程和表面调控可以引入额外的反应活性位点或离子吸附位点^[84]。特别是对于层状结构的磷酸盐,层间嵌入物质不仅能拓宽离子扩散通道以维持晶格应变稳定性^[85],与主体晶格之间的成键还能够促进电荷转移并参与到氧化还原反应中^[86];同时,继续开发其它可用于水系锌离子电池体系的新型磷酸盐也十分必要^[87–88]。

1.1.5 有机正极材料 近年来,有机正极材料因结构多样、成本低、合成方法简便、环境友好等优点受到极大关注^[89]。大多数基于 C=O 键反应、C=N 反应和掺杂反应的用于锂离子电池中的有机正极材料,目前被用于水系锌离子电池^[90]。

有机体系的储锌机制较为复杂,根据储锌机制的不同,可将其分为 n 型有机材料、p 型有机材料和双极型有机材料^[91–92]。n 型有机材料储锌机制与无机材料相似:在氧化还原过程中,C=N, C=O 首先还原成阴离子基团并与 Zn²⁺、H⁺ 配位,从而获得储锌能力,代表材料为亚胺和羰基化合物等^[93–94]。在这其中,羰基化合物在水中的溶解度很低,理论重量能量密度很高。例如杯[4]醌(C4Q)是典型的共轭羰基化合物,其在对位上有 8 个 C=O,显示出优越的锌离子存储能力(20 mA/g 下的高容量 335 mA·h/g,

在 500 mA/g 下 1 000 次循环后容量保持率 97%)^[95]。p 型有机材料的特异性官能团在充电时失去电子、转化为阳离子基团并与阴离子 SO_4^{2-} 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^{3-}$ 、 Cl^- 和 ClO_4^- 配位, 通过独特的吸附阴离子的方式实现电子转移从而获得储锌能力。p 型有机材料储锌能力较弱, 但具有较高的工作电压, 代表材料为三苯胺衍生物、有机硫聚合物^[96-97]等。例如四氯对苯醌由于其结构柔韧性和不溶于水系溶液, 是 p 型有机材料的热门候选者, 具有高比容量($\geq 200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 平台为 1.1 V)和较高能量效率(约 95%)^[98]。双极型有机材料则具拥有上述 2 种阴阳离子吸附机制的官能团, 可以结合 2 类有机材料各自的优势, 其代表性材料有聚苯胺(PANI)、双(苯胺)吩噻嗪-5-碘化铵(PTD)等^[99-100]。

尽管有机正极材料具有质量能量密度高、反应动力学快等显著优点, 分子结构较大的有机材料本身不易溶于水系电解液, 但其放电产物往往易溶于水, 降低了材料的可逆容量, 导致其循环寿命较差, 阻碍了有机阴极材料在水系电解液中的应用。为缓解这一问题, 研究人员提出了一些解决策略: 1) 使用离子选择性聚合物膜。例如, 基于 C4Q 有机材料的电池体系, 虽然原始的醌类化合物不溶于水系电解液, 但放电产物 $\text{Zn}_x\text{C}_4\text{Q}$ 是溶于水电解质的。在 $\text{Zn-C}_4\text{Q}$ 水系电池中, 如果使用普通隔膜, 溶解的 C_4Q^{2x-} 会在负极侧上通过并形成副产物, 导致电池容量迅速衰减。相比较而言, 使用离子选择性聚合物膜, 它仅允许阳离子通过, 抑制阴离子 C_4Q^{2x-} 的通过, 显著提高电池的循环稳定性。2) 使用氧化还原活性基团官能化的聚合物主链。例如, 醌基聚合物材料聚苯醌基硫化物(PBQS)已成功地应用于锂离子电池和水系锌离子电池。当用作水系锌离子电池正极材料时, 原始苯醌(BQ)在 50 mA/g 下循环 20 次后, 容量保持率仅为 32%; 但在聚合反应后, PBQS 的容量稳定在 275 mA·h/g 左右, 没有发生容量衰减, 证明这是提高有机正极材料循环稳定性的一种很有前途的方法。此外, 具有多价态的无机材料可进行多电子氧化还原反应, 具有良好的理论容量, 但对于具有较大骨架的有机材料需要添加更多的导电剂、减小分子尺寸并激发更多的可逆反应是解决问题的有效策略^[101], 才能进一步提高电池体系的容量。

1.2 负极材料

金属锌可直接用作水系锌离子电池的负极材料源于其固有的优势: 1) 适中的标准电极电位(-0.762 V

vs. SHE)和较高的析氢过电位保证了高效可逆的锌沉积/剥离行为^[102]。2) 两电子转移的氧化还原反应赋予金属锌更高的体积比容量和质量比容量, 分别为 $5\,855 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$ 和 $820 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[103]。3) 高地壳丰度保证了原材料的低成本, 而良好的压延性和铸造性大大简化了加工工艺^[104]。目前, 水系锌离子电池的锌负极材料主要包括锌片或锌箔、锌粉以及电沉积负极。

1.2.1 锌片负极 在众多的实验研究中, 锌片是使用最普遍的锌金属负极, 是水系锌离子电池负极材料的研究热点。与早前碱性体系相比, 中性或弱酸性电解液的应用可以减轻锌片负极侧钝化和形变等问题, 在一定程度上提高了金属锌的可逆性。然而, 其大规模应用仍然受到低 Coulombic 效率的阻碍, 这源于界面处腐蚀、析氢、副产物生成和不可控的锌沉积行为等影响^[105]。非均匀沉积导致的疏松形貌往往会加剧腐蚀反应, 而析氢反应引起的局部 pH 值上升会诱导负极表面副产物的生成, 这反过来会引起电池极化从而导致枝晶的生长^[106]。最近的研究结果表明, 析氢过程导致的电解液 pH 值升高促进了正极侧电化学副产物的持续生成, 这无疑证实了负极稳定性对全电池循环寿命的重要意义^[107]。因此, 研究锌金属负极面临的关键问题至关重要。为了应对上述挑战, 科研人员进行了许多深入研究, 可总结概括为表面改性和体相结构设计。

1) 表面改性。锌金属负极的表面改性是指人为地在锌片上构建具有一定物理化学性质和独特功能的界面(见图 2a)。根据以往工作总结, 理想的界面^[108]主要包括以下特征: 在水系电解液中保持一定的化学稳定性; 高离子电导率且低电子电导率从而保证锌离子在界面层下沉积; 结构致密均匀从而起到物理屏障作用; 具有良好的附着力和机械柔韧性以保持长循环条件下的界面完整性。通过构建方式的差别, 可将表面改性分为非原位改性与原位改性。

非原位改性通常是指根据需求, 在锌负极表面通过刮刀涂布、旋涂、滴涂等方式^[109-110]得到不同性质的锌负极保护层。研究发现, 具有较差金属亲和力的涂层可以限制枝晶的生长。Zhang 等^[111]以二氧化钛为涂层, 发现晶面取向在锌亲和力中发挥关键作用。因此, 可以通过暴露特定的晶面, 诱导锌离子在指定位置沉积。同时某些涂层可以通过提高形核势垒来限制锌离子二维扩散。Cui 等^[112]设计了一种具有高粘弹性和柔韧性的涂层。一方面, 较高的形核过电位促进了锌核的细化同时增加了形核密

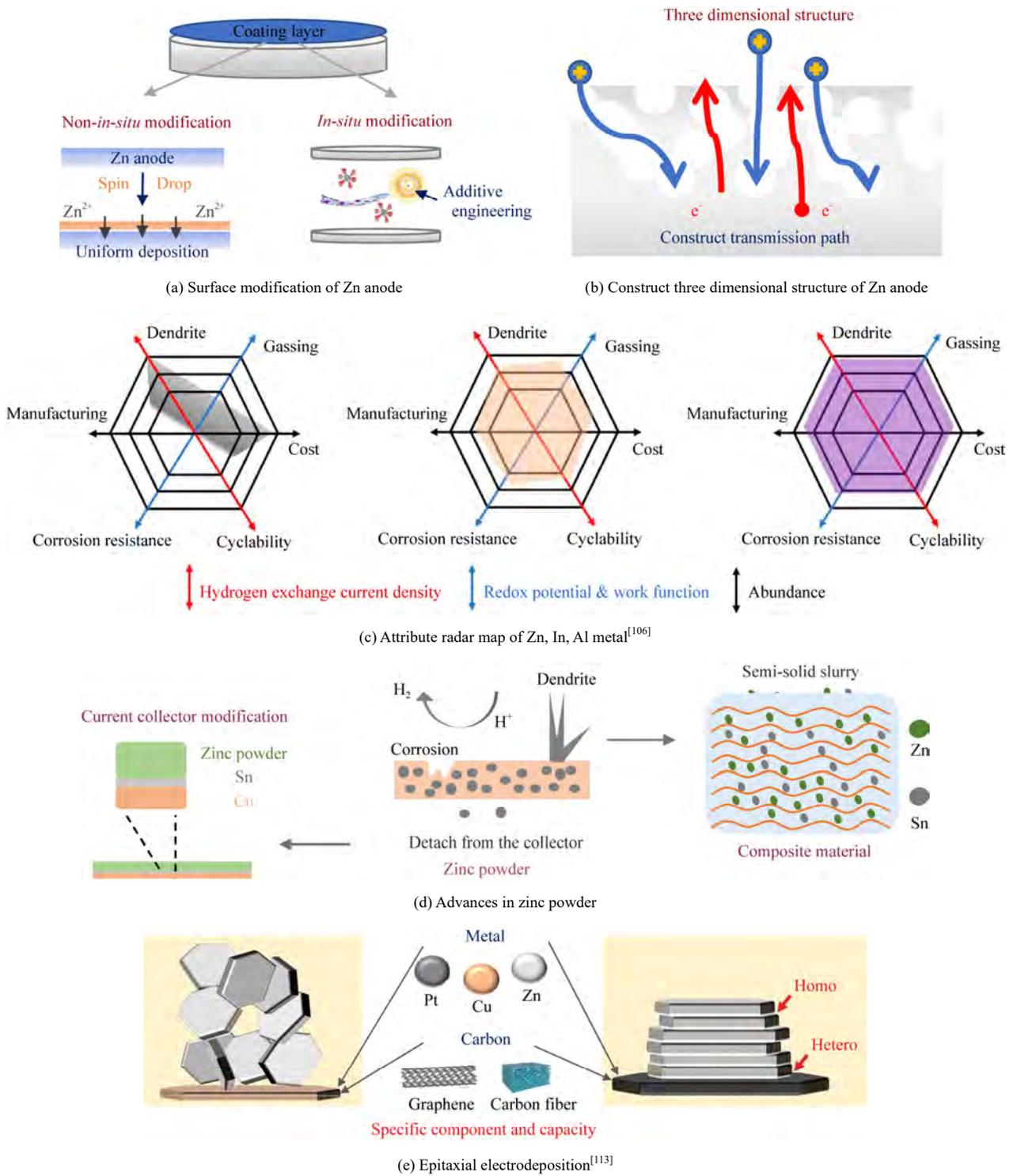


图 2 负极材料研究进展
Fig. 2 Advances in anode materials

度；另一方面，涂层内部结构减轻了自由水引发的腐蚀和析氢反应。非原位改性方法可控制涂层界面的组分和厚度，便于规模化制备。

原位改性则是通过某些手段在负极界面处原位构建保护层。电解液的添加剂工程是锌负极原位构建界面保护层的有效策略。Wang 等^[113]报道了利用

三甲基乙基三氟甲磺酸铵作为弱酸性电解液添加剂的方法，在负极表面原位形成了由氟化锌、碳酸锌、亚硫酸锌和聚阴离子化合物组成的复合界面，从而实现稳定的锌离子传导，同时其较高的疏水性可以有效避免析氢反应，这使得组装的非对称软包电池可以维持高达 99.9% 的 Coulombic 效率稳定循环 1 000 圈。

随后, 他们又开发了一种基于硝酸根阴离子作为添加剂的电解液, 在金属锌表面形成绝缘的钝化层, 有效促进 Zn^{2+} 脱溶剂化的同时抑制析氢^[114]。此外, Li 等^[115]创新性地提出了一种由石墨氮化碳量子点实时组装的自修复界面, 可实现稳定地离子筛分, 以保证单一的锌离子传导。动态的重建机制避免了碳量子点被消耗, 从而提供长期有效的保护作用。

2) 体相结构设计。与表面改性相比, 体相结构设计更倾向于对材料的本身的结构与物理化学性能进行优化, 主要包括: 构造三维结构网络容纳枝晶生长、通过合金化手段引入其他金属或非金属元素赋予锌负极新的属性, 以此来提高锌金属负极的电化学性能^[116-117]。

三维结构设计为稳定锌负极提供了一种思路。独特的三维形貌可以作为导电网络(见图 2b), 为 Zn^{2+} 沉积提供更多的活性位点并促进电子转移, 有效缓解了锌沉积/剥离过程中的结构应力, 以实现高效的锌剥离/沉积。Guan 等^[118]报道了一种兼具梯度电导率和亲水性的、带有压痕的锌负极。顶部疏水涂层和底部亲水锡层协同抑制了析氢反应。独特的梯度设计优化了电场分布、局部电流密度和锌离子流, 从而实现了自下而上的锌沉积行为, 这有效避免了顶部枝晶生长的问题。Wang 等^[119]开发了由具有分形结构且被碳酸钙均匀覆盖的铜平行排列而成的三维锌片负极。分形铜阵列的高亲水性促进了锌离子的有效扩散, 而具有高介电常数的碳酸钙涂层则缓解了界面处的副反应并赋予均匀的锌离子传输通量。此种策略还可以扩展到其他水系多价金属离子电池中, 具有一定的普适性。

构造锌合金是优化锌负极整体结构的经典策略。合金化策略是在金属锌中加入一种或多种金属或非金属元素, 通过优化相构成(形成固溶体或金属间化合物等)和微观结构特征(晶粒尺寸、晶粒取向和相分布等)来获得负极增益效果。

锌可以与多种元素形成合金(见图 2c), 目前已有大量研究报道了在弱酸性电解液中锌基合金负极的设计, 根据其机理的不同可分为: 与高氢过电位金属(如钢、锑、锡、铬、汞等)合金化, 可有效改善锌负极的耐蚀性能。Li 等^[120]以此为出发点并利用金属钢具有较低的交换电流密度和较高的析氢过电位的优势, 制备出锌钢合金以提高锌负极的耐腐蚀性。锌紧紧围绕在钢周围的独特结构使得锌钢合金在脱合金化过程中形成纳米孔状结构, 这增强了对枝晶的耐受性。与活泼金属(如铝、钛、镁、镧等)

合金化形成钝化层, 可提高锌负极在水系电解液中的稳定性。Jiang 等^[121]设计了一种由锌和铝纳米片交替排列而成的共晶成分锌铝合金, 前者提供电荷载体, 后者充当二维框架以容纳锌沉积。虽然铝的标准电极电势远低于锌, 但是其可以原位形成铝/氧化铝壳层结构, 从而起到静电屏蔽的作用引导后续锌的生长。这些优势使得该共晶合金能够在无氧的水系电解液中以高库伦效率实现超过 2 000 h 的可逆锌沉积/剥离。

1.2.2 锌粉负极 与普通锌箔相比, 以锌粉作为锌负极的原材料, 在大规模加工和工业应用的可调性等方面表现出很大优势。然而, 比表面积较高的锌粉由于暴露出更高的活性, 更容易出现析氢、腐蚀以及枝晶生长不受控制、机械强度差等问题^[122]。同时当锌粉作为负极时往往需要选用合适的集流体, 相对于与普通锌片存在一些额外的问题和挑战: 1) 锌粉与铜箔集流体之间形成微型原电池发生腐蚀反应; 2) 集流体上锌粉的沉积/剥离使得电极发生体积膨胀/收缩, 进一步导致活性材料与电极分离^[123]; 3) 锌粉小颗粒优先溶解后在大颗粒的周围发生沉积, 产生尖端效应并形成枝晶, 最终刺穿隔膜导致电池失效等等^[124]。解决这些棘手问题, 对推动锌负极的未来实际应用具有十分重要的意义。

由金属电位差引起的电偶腐蚀所产生的副反应比锌粉自身与水分子的作用强得多, 对电池的循环性能影响较大。鉴于此, Li 等^[125]研究表明, 以铜箔作为集流体时, 锌粉与铜箔直接接触会形成原电池, 电子在内部由锌粉转移到铜箔上面, 铜箔附近的水分子得到电子分解产生析氢, 锌粉失去电子溶解导致锌粉与集流体之间的接触失效。为了改善这种由金属电势差所触发的电化学腐蚀, 引入了高析氢过电位的金属, 预先在铜箔上引入锡涂层或使用钛箔作为集流体(见图 2d), 能够抑制氢气的产生。

为缓解锌粉高活性和高比表面积所引发的严重枝晶生长、腐蚀等副反应和体积膨胀/收缩等问题, 需要增强锌粉颗粒之间的粘附力。研究表明改变锌粉负极组成成分及状态, 制备具有足够机械强度且稳定的半固态浆料负极(见图 2d), 促使局部电场均匀化的同时利用晶面诱导效应构建无枝晶电镀/剥离。

1.2.3 电沉积负极 水系锌离子电池中负极使用的锌箔厚度通常高于 100 μm , 这使得电池负极与正极的容量比(N/P 比)一般超过 350, 远远大于目前商业电池的容量比^[126]。利用率不确定的过厚锌箔无法满足实际需要, 而通过电沉积策略制备特定成分和

容量的锌金属材料, 为锌负极的改性提供了好的思路。电沉积是通过电解方法在基底表面发生金属离子的还原反应和电结晶过程生成金属层。因其制备工艺简单、生产周期短、可控性较强等优点, 目前已得到广泛应用。

不同沉积基底、电流密度、电镀时间以及电解液可沉积得到不同的锌或锌合金。在这其中, 基底对于锌的沉积过程具有重要的作用。锌在基底上开始外延生长和沉积时, 首先会形成和基底相关的一层界面, 这层界面会影响后续的沉积层。当基底的晶格与锌相似, 形成的界面趋于与基底平行, 才能实现与基底最大的匹配度、最小的界面能和晶格应力, 保证后续的良好沉积。

作为典型的高导电材料, 碳基和金属基底得到了广泛的研究。不同于传统的沉积模式, Archer 等^[127]提出金属锌在石墨烯表面外延形核和生长的新机制(见图 2e), 石墨烯层与金属锌的特定晶面外延匹配以使晶格应变最小化, 锌沉积过程依次发生异质外延生长和同质外延生长。除此之外, CNT 骨架、碳纤维、碳布等碳基材料也可抑制锌枝晶的生长, 以稳定的结构和优异的导电性也被广泛应用于锌沉积的基底^[112, 128]。随后, 他们又报道了锌离子在一系列异质金属表面的沉积行为, 这与沉积物和基底的化学相互作用有关。借用多相催化中的 Sabatier 原理^[129], Archer 等指出过强或过弱的化学相互作用都不利于可逆的沉积/剥离行为, 这分别归因于过度的相转变和“死锌”的生成。相比之下, 铜基底由于能够发生适度的合金化反应(这可能来源于固溶体或金属间化合物的形成), 因而表现出更高的可逆性。

1.3 电解质

1.3.1 水系电解液 作为电池正负极间的纽带, 电解质的本身特性及其与正负极材料间的兼容性很大程度上影响着容量保持率、倍率性能及循环效率等电池性能。

水系电解液凭借其优异的离子电导率和界面特性受到广泛的关注和研究。然而水系电解液不利于锌负极与电解液的界面稳定, 导致负极可逆性变差, 并伴随严重的枝晶生长、析氢等与水相关的寄生反应。在传统碱性水电解液中负极表面会析出氢氧化物形成致密的固体膜造成钝化。同时由于溶剂水的活性较高, 正极材料在其中会不可避免地出现材料溶解、静电相互作用、副产物等问题, 导致电池出现严重的容量衰减问题, 使得电池性能急剧下降。此外, 电解质的电化学窗口与其中的溶剂、盐种类

有关。水的电化学理论稳定窗口仅为 1.23 V, 这使得水系电解液的电化学稳定窗口比非水系电解液要窄很多, 限制了水系锌离子电池的进一步发展(见图 3a)。

基于水系电解液的各种问题和挑战, 电解质添加剂是一种新颖高效且应用广泛的解决策略。就电解液本身而言, 添加剂可增加导电离子的类型和数量从而提高离子导电率(如 Na_2SO_4), 或抑制析氢反应和吸氧反应来拓宽电解液的电化学稳定窗口(如柠檬酸)。许多优秀的工作表明在电解液中添加不同种类的添加剂可以有效地解决正极和负极的针对性问题^[130]。对于锌负极, 加入极性分子(如醚类)可抑制枝晶的生长, 通过静电作用在阳极表面形成保护层, 提高锌的沉积过电位。对于正极, 添加剂可通过调节正极和电解质之间的平衡反应, 在正极表面形成保护膜以及调节溶剂化结构来稳定正极并抑制其溶解。此外, 研究人员针对电池体系提出了优异的电解质梯度策略, 如构建从负极到隔膜的 Zn^{2+} 浓度梯度: 高浓度电解质涂覆在锌负极表面有利于锌负极的致密沉积, 而低浓度电解质完全渗入玻璃纤维隔膜保证 Zn^{2+} 的迁移率, 确保隔膜在低浓度电解质中保持良好润湿性的同时锌负极在高浓度电解质中无枝晶沉积^[131]。

1.3.2 共晶电解质 2003 年, Abbott 等^[132]发现羟乙基三甲基氯化铵(胆碱)和尿素的混合物可以在远低于二者熔点(乙基三甲基氯化铵(胆碱)熔点: 302 °C, 尿素熔点: 133 °C)的环境温度下保持液态。经研究, Abbott 等将这类混合物熔点的反常骤降归因于尿素分子和氯离子之间的氢键引起的电荷离域。次年, 他们在多种季铵盐和羧酸的混合物中也发现了这类混合物熔点骤降现象, 并将此类混合物定义为深共晶溶剂(DES)^[133]。2007 年, Abbott 等^[134]将由金属氯化盐与尿素和乙二醇/氯化胆碱混合而成的 DES 应用于锌锡合金电沉积制备, 为 DES 在电化学领域的应用打下基础。自此之后, DES 被广泛应用于电化学领域^[135–136]。

2013 年, Meriem Anouti 等^[137]尝试将 DES 作为共晶电解液(DEE)应用于电池领域, 并研究了基于 n-甲基乙酰胺(MAc)和锂盐(LiX , X=双[(三氟甲基)磺酰]亚胺(TFSI)、六氟磷酸盐(PF_6)和硝酸盐(NO_3))的 3 种新型 DEE 的物理和电化学性能。线性扫描伏安法测试表明, DEE 的稳定电压窗口可达 4.7~5.0 V (vs. Li/Li^+), 满足了锂离子电池(LiBs)电解液的电压需求。在以 LiFePO_4 为正极的全电池中, DEE 可实

现 200 圈的稳定循环, 且库伦效率高于 99%。DEE 以其较高的电压窗口、低廉的价格、合适的电导率, 在电池领域受到广泛关注, 尤其是受电压窗口所限的锌离子电池领域。2016 年, Kristin A. Persson 等^[138]将 DEE 应用于锌离子电池, 以 AN-Zn(TFSI)₂、AN-Zn(CF₃SO₃)₂ 和 PC-Zn(TFSI)₂ 作为电解液, 分别实现了 3.7、3.5 V 和 3.4 V (vs. Zn/Zn²⁺) 的电压窗口, 为高压锌离子电池提供了全新的思路。此外, 除了较高的电压窗口之外, DEE 在锌离子电池中有着独特的优势。由于 DEE 中几乎不含 H₂O 之类的小分子物质, 阴离子(例如 TFSI)会更容易进入 Zn²⁺ 的溶剂化结构, 并在充电过程中于锌金属负极表面分解, 形成原位 SEI 膜, 从而在循环过程中抑制锌枝晶和析氢反应。同时, 由于 DEE 的贫水特性, 其可以抑制锌碘电池中 I₃⁻ 的形成, 提升库伦效率同时缓解 I⁻ 的穿梭效应。

然而研究人员逐渐发现 DEE 在锌离子电池领域的一些问题。首先, 由于 DEE 黏度较高, 导致其电导率一直不够理想, 且锌负极的反应活化能较大; 其次, 由于 DEE 的贫水特性, 其无法适配于一些依赖于溶解沉积反应的电极材料(例如 MnO₂ 正极的 MnO₂/Mn²⁺ 反应)。为了解决第一类问题, 研究人员尝试在 DEE 中添加适量的 H₂O, 形成水合共晶电解液(HEE)^[139]。相较于 DEE, HEE 的电导率从~3 mS/cm 提升至~13 mS/cm。同时, HEE 对于锌负极反应的活化能从~50 kJ/mol 降低至~40 kJ/mol, 降低了锌负极的反应势垒^[140]。然而, 针对第 2 类问题, 研究人员目前没有提出合适的解决方案, 共晶组分和水分子之间的质量比仍需要进一步优化。通常而言, 基于溶解沉积反应的正极往往没有太高的反应电压(例如 MnO₂/Mn²⁺: ~1.3 V vs. Zn/Zn²⁺)。因此, 可以适当降低共晶成分的含量, 在保留共晶电解液特点的前提下, 提升水含量, 从而实现高电导率且适配溶解沉积电池的准共晶电解液(QEE) (见图 3b)。同时, QEE 中共晶组分的氢键作用将被保留, 从而实现溶剂化结构和界面结构的调控。

1.3.3 高浓度电解质 抑制水引起的副反应的一种方法是减少电解质中游离水分子的数量。2015 年, Xu 等^[141]通过调节盐浓度来提高循环保留率, 从而降低电解质中游离水分子的比例, 实现长循环高容量的锂离子电池。在这些浓缩电解质中, 每个阳离子溶剂化层中的水分子平均数量远低于传统电解质中确定的“溶剂化数”(约等于 1~2 mol/L)。

2016 年, 超浓电解质被应用于锌离子电池^[142], 含

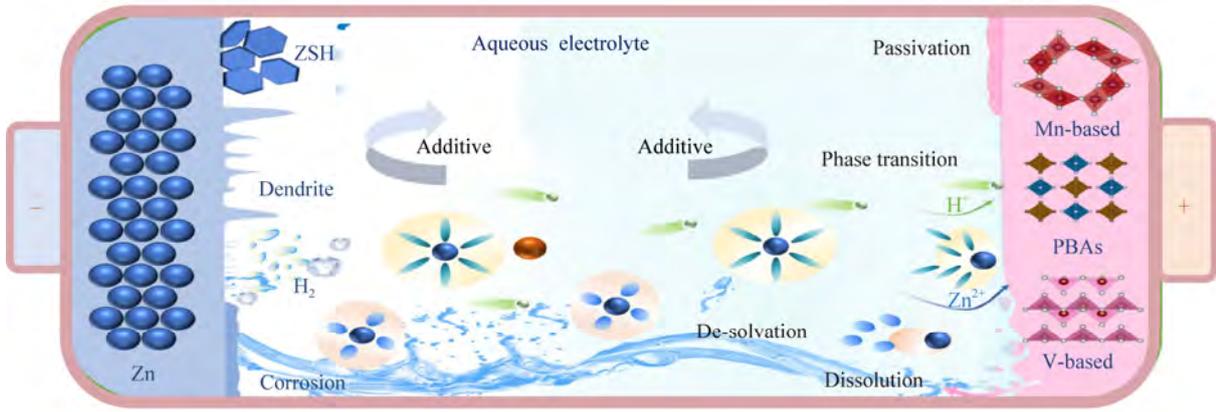
有 21 mol/L 双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)和 0.5 mol/L ZnSO₄ 的水性电解质被应用于 Zn/LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ 电池。据观察, 它可以抑制-1~3 V (vs. Zn/Zn²⁺) 电压范围内的析氢反应(HER)和析氧反应(OER) (见图 3c)。此外, 该电解液在 0.3 C 下循环 150 次后容量衰减可忽略不计, 标志着超浓电解质可以显著显著提高水系锌离子电池的循环稳定性。

然而, 含双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐的超浓电解质的成本问题一直与锌离子电池低成本的理念相违背。因此, 研究人员开始寻找更加廉价的盐以控制成本。2018 年, Ji 等^[143]提出一种基于 ZnCl₂ 的超浓电解液, 利用 30 mol/L ZnCl₂ 电解液将电压窗口拓宽至 2.3 V, 并实现了锌金属负极的稳定沉积剥离。2019 年, Zhang 等^[144]利用高相对分子质量的 Zn(OTf)₂ 实现了低浓度下(3 mol/L)的盐包水电解液, 为低成本超浓电解质提供了全新的思路。

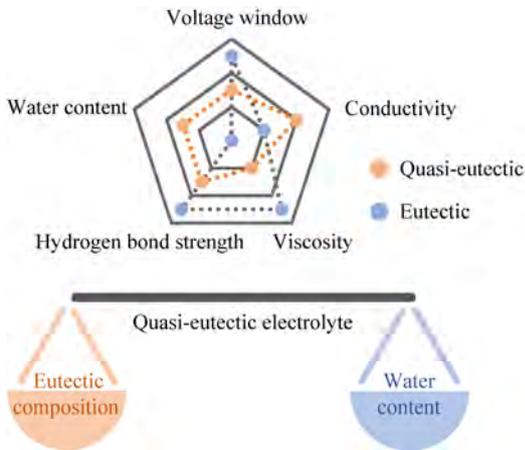
目前超浓电解质在水系锌离子电池领域依旧存在很多问题, 如可选择的廉价锌盐太少, 难以控制成本。近些年来, 部分研究人员尝试利用分子拥挤效应, 通过在电解液中加入一些高有机分子(如 PEG)降低水的活性, 从而实现低成本超浓电解质。同时, 部分研究人员利用局部高浓电解液, 在保留了高浓电解质优点的前提下降低了成本。然而这类电解质往往应用于锂离子电池或钠离子电池, 极少应用于水系锌离子电池。这类思路为超浓电解质在水系锌离子电池领域的应用提供了思路(见图 3c)。

1.3.4 固态电解质 水系电解质不可避免地出现液体泄漏等问题, 而具有优异的机械性能的固态聚合物电解质可以有效避免上述问题, 已在锂离子电池中被证实。固态电解质中游离水分子的数量明显减少, 具有减轻电池循环期间水诱导的副反应和析氢等问题的能力。固态电解质又包含全固态电解质和准固态电解质。目前, 由于 Zn²⁺ 的强静电键合作用, 导致离子扩散动力学缓慢, 使得全固态电解质离子电导率较低, 无法满足电池的实际需求从而限制其广泛应用。因此, 结合锌盐溶液和基质框架来构建含有少量水溶液的准固态电解质成为提高水系电解液的有效途径(见图 3d)。

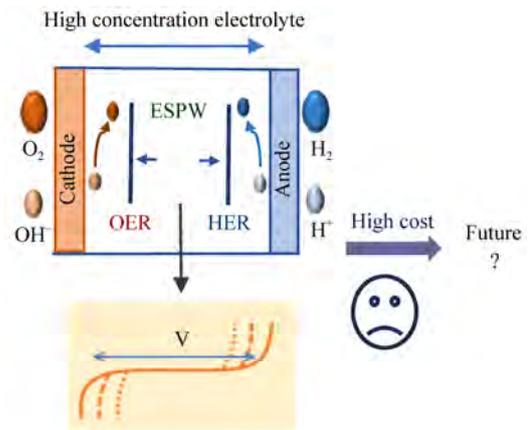
基于合适的锌盐溶液和聚合物框架的水凝胶电解质是最常见的准固态体系, 如瓜尔胶、黄原胶和卡拉胶等, 可有效地改善固态电解质动力学缓慢和离子电导率较低的问题。水凝胶电解质以其低活性水含量、丰富的官能团和高弹性模量的特性引起了广泛的研究兴趣低活性水含量可大大抑制水



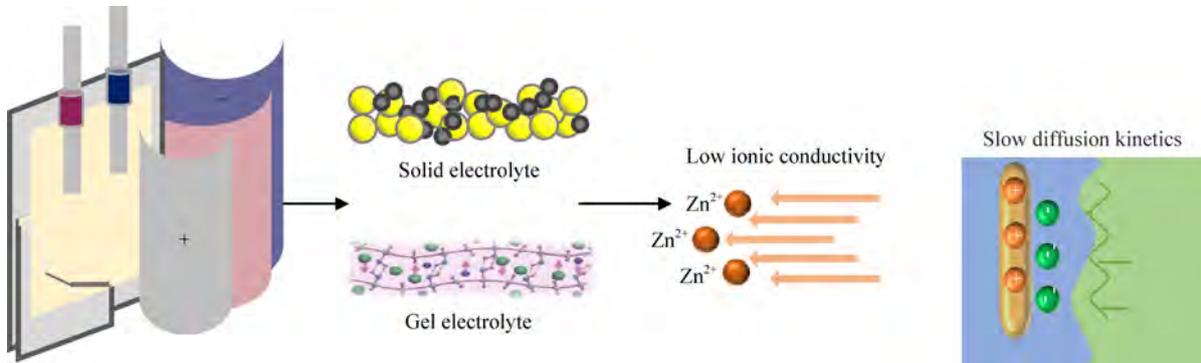
(a) Problems of aqueous electrolyte



(b) Advances in eutectic and quasi-eutectic electrolytes



(c) Advances in high concentration electrolyte



(d) Problems of solid-state electrolytes

ESPW is electrochemical stable potential window. OER is oxygen evolution reaction. HER is hydrogen evolution reaction.

图3 电解质研究进展
Fig. 3 Advances in electrolytes

诱导的副反应如析氢反应等, Zn^{2+} 和凝胶中的官能团之间的相互作用限制 Zn^{2+} 的自由迁移从而优化 Zn^{2+} 扩散, 从而抑制枝晶形成。此外, 水凝胶电解质的高弹性模量和多功能性有助于低温电池和可穿戴电子产品的快速发展^[145]。然而, 对水凝胶电解质的界面反应和储能机理的深入了解仍然不够, 迫切需要进一步提高离子电导率和稳定性^[146]。目前水凝胶的制造和表征技术受到较大的限制, 需要进一步深入

研究。

除水凝胶外, 以无机材料为基底的准固态电解质也有报道, 如氟化物为基底的准固态电解质能够稳定调控锌负极沉积和抑制枝晶生长, 可提高电池的循环稳定性^[147]。此外, 高固态含量的准固态电解质与锌负极界面生成 SEI 膜, 抑制了锌负极的析氢反应。同时, 均匀化电场分布和产生异结电荷聚集效应有效地抑制了锌枝晶问题^[148]。

1.4 非活性物质

1.4.1 隔膜 针对水系锌离子电池, 传统研究策略大多集中在电极设计和电解液优化上, 而隔膜作为电池的重要组成部分之一, 在保持电池稳定性方面的突出作用却尚未得到足够的关注^[149]。高性能水系锌离子电池需要隔膜厚度尽可能薄且厚度均匀、孔径平均以及良好润湿性和电化学性质(离子迁移、离子电导等)。作为商用隔膜的玻璃纤维由于其卓越的亲水性和高孔隙率已被广泛应用于水系电池。但商用隔膜本身的孔隙分布不一致导致电池中电场的均匀性, 从而诱导锌枝晶的产生, 造成电池短路失效。隔膜高达数百微米的厚度会严重降低电池的体积能量密度, 同时延长离子传输距离、增大电池内阻并导致电池倍率性能较差^[150]。

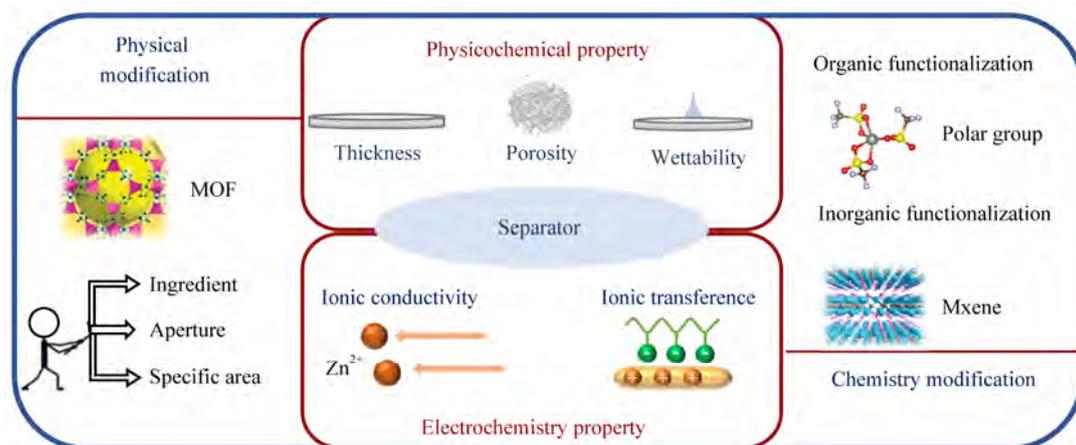
目前, 研究人员通过调整成分、孔结构和比表面性能等制备孔径分布均匀且合适的新型隔膜, 从而提高离子传输通量的均匀性(见图 4a)。此外, 添加如介孔材料^[151]或框架材料^[152]等具有合适多孔结构的刚性材料来制备功能化复合隔膜, 如通过金属离子与有机配体自组装形成的多孔金属有机框架

(MOF), 通过对 MOF 孔道结构和尺寸的调控可调节锌离子的溶剂化结构。

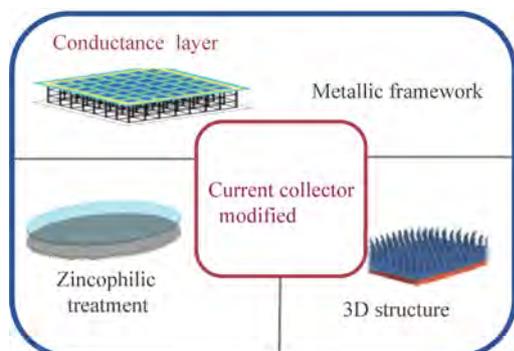
通过添加无机物制备无机化合物功能化隔膜或添加极性基团及极性有机分子制备有机功能化隔膜(见图 4a)也是常用的优化策略^[153]。种类多样的无机化合物制备简单, 具有非常高的热稳定性和机械稳定性, 可提高隔膜机械性能从而阻挡枝晶穿透, 改善隔膜润湿性以及调控电解液离子传输。富含阳离子亲和性的极性有机官能团隔膜, 对于调控锌离子流的均匀性具有显著效果。

1.4.2 集流体 在典型的水系锌离子电池体系中, 当使用锌金属作为负极时, Zn^{2+} 在电解质和电极之间穿梭以保持高水平的能量密度。作为水系锌离子电池的非活性部分, 集流体不贡献电荷存储。它们的主要功能是负载活性材料, 传递电流并将电子传导到外部电路。在充放电过程中, 水系溶液中无机盐的副反应会腐蚀集流体。

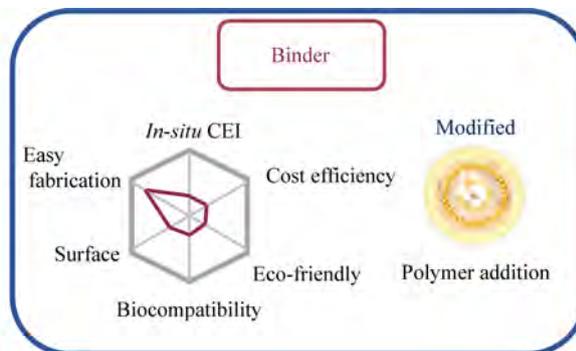
在大多数报道中, 大多使用由不锈钢、钛箔、泡沫镍制成的集流体。不锈钢的成分(铁、镍、铬和钼)在弱酸性溶液中作为热力学最稳定的氧化物存



(a) Properties and modification strategies of separator



(b) Modification strategies of current collector



(c) Properties and modification strategies of binder

MOF is metal-organic framework. CEI is chemical-electrochemical interface.

图 4 非活性物质研究进展
Fig. 4 Advances in non-electroactive species

在, 因此, 可以在不锈钢集电器上形成钝化氧化膜。至于钛箔或泡沫镍, 由于其化学惰性, 稳定的氧化物惰性层保护它们免受进一步氧化。然而, 这些惰性层具有高电阻, 会阻碍电子传输。此外, 钛网络上电解质的析氢和吸氧过程需要在相对较高的正电位或低负电位下触发。因此, 钛网格具有即使在潜力相对较高的情况下也能很好地工作的优势。

作为水系锌离子电池的重要组成部分, 集流体对锌的沉积形貌以及 Coulombic 效率具有显著影响。集流体的设计主要集中在不同材质的金属选择, 不同集流体的本征特性不一致, 对于锌金属存在剥离效率区别。同时可通过界面工程(见图 4b)对集流体进行改性: 1) 集流体表面进行亲锌化处理, 在其表面设计亲锌位点, 引入极性基团; 2) 构造纳米结构、介孔框架机构的集流体; 3) 设计合理的 3D 结构。3D 结构由于其高的比表面积具有更多的活性位点, 可以均匀 Zn^{2+} 通量从而实现稳定循环。

1.4.3 黏结剂 随着可持续性概念在电池中愈加重要, 黏结剂受到了更多的关注。黏结剂作为电池电极的一部分, 其主要功能是充当有效的分散剂, 将电极材料连接在一起并稳定地粘附在集流体上。聚偏二氟乙烯(PVDF)由于其优异的电化学和热稳定性以及与集流体和电极薄膜之间的良好附着力, 成为锌离子电池正极材料涂覆最常用的黏合剂^[154]。然而, PVDF 的溶解需要使用有机溶剂, 而最常使用的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂价格昂贵, 易挥发, 具有可燃性和神经毒性, 不利于水系锌离子电池的低成本和环境友好性, 因此需要开发新型黏结剂来解决这一问题(见图 4c)。

Chang 等^[155]通过加入聚合物添加剂制备了水性粘结剂, 与传统的 PVDF 进行对比, 其对氧化物的基底具有更强的附着力, 并且表现出高亲水性和化学稳定性。此外, 水性粘结剂有助于原位形成正极电解质界面(CEI)保护层并调节表面形貌, 同时可将电荷存储动力学限制在扩散主导的过程到电容控制的过程^[156]。迄今为止进行的大多数研究都强调活性材料, 而在研究界面时较少关注黏结剂。因此, 未来在水系锌离子电池的研究中, 需要加强对该部分的研究。

2 基础问题

结合水系电解液较高的离子电导率和快速的反应动力学, 水系锌离子电池表现出高比容量、高功率、高安全、低成本等优势, 使其逐渐成为水系电

池的研究热门。然而, 水系锌离子电池本身仍存在基础问题限制其大规模发展。

2.1 正极及其界面

材料的晶体结构决定其是否能成为电极材料, 合适正极材料的特征为: 足够的空间存储离子、合适的离子扩散通道、允许离子嵌入和离子脱出的可变形结构等。但遗憾的是目前大多数正极材料结构稳定性不理想, 在电池循环过程中不可避免地出现结构转变和结构坍塌^[157], 无法承受较多循环, 会严重的影响电池的容量保持率和循环稳定性。目前, 客体预嵌和缺陷工程被研究并证实是改善结构稳定性的有效策略。在正极材料中预嵌入外来离子或物质(如阳离子或聚合物)扩大了结构空间, 同时加强了结构的完整性。此外, 预嵌的阳离子有助于减少 Zn^{2+} 与正极材料主体结构之间的静电相互作用, 从而有助于快速的 Zn^{2+} 嵌入/脱出动力学。

正极材料在水系电解液中的溶解是不可避免的问题。对于锰基材料, 其溶解归因于循环过程中 Mn^{3+} 的歧化反应和材料结构转变^[158], Jahn-Teller 效应使得 Mn^{3+} 在变价过程中发生歧化反应转变为 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , 而 Mn^{2+} 的可溶性使得活性材料逐渐溶解在电解液中^[159]。根据以往经验, 在电解质中加入 Mn^{2+} 可以在一定程度上缓解, 但却无法根本解决这一问题。同样地, 大多数钒基材料在充放电循环期间, 产生可溶于水系电解液的多种相关钒离子, 因此导致大多数材料的溶解^[160]。同时钒基材料的溶解存在时间依赖性, 时间越久, 溶解量越多, 这可能也是大多数钒基材料在低电流下显示较差循环稳定性而在高电流下稳定性较好的原因^[161]。如上文所述, 针对此问题可通过正极表面构建 CEI 和电解质优化策略来解决。然而, 人工制备的 CEI 可能会在长期循环中破裂从而失去保护作用, 原位 CEI 虽然可通过不断反应形成新的保护层, 但会造成电解质的不可逆损耗。

正极材料的溶解降低活性物质的利用率并在界面处诱导副反应, 导致结构降解和性能衰减。一些研究人员认为, 在放电过程中, H^+ 嵌入主体材料中导致电极附近的 H^+ 浓度逐渐降低从而导致电解液的 pH 值增加^[162]。随着 OH^- 的积累, 溶液从酸性变为中性, 并且在阴极表面形成氢氧化锌硫酸盐 $[ZnSO_4(OH)_6 \cdot nH_2O]$ 。同时, 该副产物的缓冲作用使得电解质酸碱性保持稳定^[163]。在电池长时间处于放电状态时, 正极活性物质可能从电极表面分离, 使得电池整体的电化学活性下降。

此外, 具有高电荷密度的 Zn^{2+} 在主体材料中会产生静电力, 使得材料层间距增加、骨架弯曲振动加速, 从而导致结构崩溃和缓慢反应动力学问题。同时, 正极材料较窄的电化学窗口仍然限制水系锌离子电池的电化学性能, 离子嵌入不可逆、溶解过程不可逆等限制材料的反应可逆性。总之, 水系锌离子电池的正极材料尽管报道广泛, 但仍然处于起步阶段。研究具有高能量密度、长循环寿命的水系锌离子电池正极材料, 明确其反应机理仍是非常具有研究意义的课题^[164-167]。

2.2 负极及其界面

基于水系电解液, 锌负极会在界面处发生副反应, 导致锌负极的不稳定性和不可逆性, 限制了锌金属电池的循环寿命。1) 锌枝晶。在传统的碱性水系电解液中锌枝晶的生长是常见问题。在弱酸性电解液中, 枝晶的生长虽被抑制但仍不可避免。锌金属的形核和长大主要取决于区域电场强度和离子浓度, 吸附在锌负极表面上的 Zn^{2+} 会沿着锌金属表面进行二维(2D)扩散, 聚集在优先成核位置并形成初始尖端。随后的沉积往往会在这些尖端积累, 以使表面能最小化, 小尖端的不断生长并最终形成锌枝晶^[168]。在树枝状结构中, 离子和电子接触横跨整个表面, 这意味着锌剥离过程中的溶解反应很可能发生在根部, 使得整根枝晶脱离基底形成“死锌”, 从而造成电池库伦效率迅速衰减^[169]。此外, 枝晶生长过程中负极比表面积增加, 进一步促进负极表面副反应和析氢反应的发生。2) 锌负极腐蚀。由于锌属于两性金属, 对弱酸性电解液呈热力学活性, 因而锌负极的腐蚀主要是由析氢反应引起的电化学腐蚀^[170]。放电时, 锌负极在表面生成硫酸锌氢氧化水合物。这些副产物与锂电池中锂金属上致密的固体电解质界面(SEI)层不同, 它们松散地堆积在锌负极表面, 无法阻止进一步的腐蚀反应。因此, 锌负极表面的连续腐蚀和副产物的形成将增加电极的极化, 导致电解质的进一步消耗, 使得电池的库伦效率低和循环稳定性差, 同时也会增加枝晶生长的可能性。3) 析氢反应。在水系电解液中锌离子通常以溶剂化的水合离子形式($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)存在, 中心的锌离子可以作为路易斯酸水解配位的水分子产生氢离子, 过多的质子导致电解液呈弱酸性^[171]。在弱酸性电解液中, Zn/Zn^{2+} 的标准还原电位低于析氢电位, 同时金属锌与水热力学不稳定, 会自发进行反应, 导致锌负极析氢反应。值得注意的是, 持续的析氢反应不仅会消耗锌负极和电解液导致电池库伦效率低下,

而且累积的氢气会聚集在密封电池内部, 导致电池肿胀甚至接触不良, 这在软包电池中尤为显著^[172]。同时, 质子的不断消耗还会导致电解液局部 pH 值升高, 进而使得 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 可以直接参与到副反应过程中^[173-175]。

在实际电池充放电的过程中, 锌负极表面的各种问题都是互为因果、相互影响的。由上述分析可知, 锌枝晶的形成会导致比表面积的增加从而加速析氢反应。而析氢反应的进行会引起电解液 pH 值发生变化, 生成惰性腐蚀副产物并附着在负极表面。而这些副产物又会导致锌负极表面不均匀进一步增大电极的电化学极化, 从而引发枝晶的形成。因此, 对于锌负极的优化, 当解决上述其中一问题时, 其他问题也会得到相应的缓解。

如上文所述, 锌片负极主要优化策略为表面改性和体相结构设计。这些策略有助于最大限度地减少锌枝晶的形成, 并促进高度可逆的沉积/剥离行为, 但显然它们都有明显的局限性阻碍了它们的实际应用。大多数非原位涂层不能保证与负极之间的强附着力, 从而使得界面在长时间循环过程中发生降解或破碎。原位添加剂的引入通常会降低电解液的离子电导率, 导致电池在高电流密度下性能恶化, 对水系锌离子电池的倍率性能和功率密度有着不利影响。三维基底负极在长时间的循环过程中很可能会变形甚至坍塌, 而复杂的制备工艺和由此带来的成本问题也会大大降低生产效率。此外, 高比表面可能会加剧析氢等腐蚀反应, 这会对锌负极的利用率带来不利影响。

2.3 电解质

电解质是电池中的重要组成部分, 其物理和化学特性会明显影响电池的电化学性能和储能机理。与碱性电解液相比, 中性或弱酸性的水系电解液更适合于锌离子电池。但令人遗憾的是, 在这种电解液中, 锌离子电池仍面临着 Coulombic 效率较差和窄的电化学稳定窗口等问题^[176]。

常见水系电解液是 ZnSO_4 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 的水溶液。对于 ZnSO_4 电解液, 由于溶解性物质的存在, 会导致电池容量急剧衰减。虽然添加剂的引入可以在很大程度上缓解这一问题, 但其整体性能不如 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 溶液。遗憾的是, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解质过高的成本限制其大规模应用。由于大量自由水的存在, 正极材料在该类水系电解液中会存在比较严重的溶解问题, 锌负极也存在不可逆的副反应。由于溶剂水自身的电化学稳定窗口较窄, 通常会面临

析氢和析氧等问题。因此，在水系电解液中锌离子电池的 Coulombic 效率和容量保持率一般都不太理想。

固态聚合物电解质通常具备很好的柔韧性，理想的电化学性能和良好的机械完整性，可以同时充当电解质和隔膜，有效地避免水系电解质可能存在的泄漏问题。然而，较低的离子电导率、较低的机械强度、不理想的热化学稳定性、不好的界面兼容性等限制其进一步应用与发展。未来应作出更多努力探索新的聚合物基体和锌盐，或通过共聚、复合形成或添加官能团等方法来获得具有特定性能的固态电解质。

高浓度电解质的活性水含量较少，通常可以在正负极界面生成 SEI 膜，在获得高可逆的锌负极的同时预防正极材料的溶解。同时，较少的活性水含量和生成的 SEI 膜可以拓宽锌离子电池的电化学稳定窗口。但是，此类电解液的离子电导率较低且粘度较高，较高的成本也导致了其目前的应用不足。因此，迫切需要寻找价格合理的锌盐和添加剂，以及改变电解质浓度，以达到扩大电化学稳定窗口、提高库仑效率和延长电池循环寿命的目的。

3 讨论与展望

水系锌基电池的历史最早可追溯至工业化时代。随着“水系锌离子电池”的概念被提出，并证实硫酸锌弱酸性体系中 Zn^{2+} 在二氧化锰中的可逆嵌入和脱出反应。此后，钒基材料、普鲁士蓝、磷酸

盐材料等正极材料不断被应用，基于中性或弱酸性电解液体系的可充电水系锌离子电池得到发展。尽管如此，目前电池体系中仍有许多问题有待解决。基于电池结构和电化学运行机制，对高性能水系锌离子电池的基础问题提出了一些看法。此外，水系锌离子电池的研究大多都局限在实验室级别，侧重于单一方面的评估，而很少关注全面评估。从试样量小的扣式电池到试样量大的容量体积大的软包电池、方壳电池，一些被掩盖的问题和缺陷将放大，副反应对电化学性能的影响更为明显。低负载量的活性正极材料，远远过量的锌负极材料，远远过量的电解液含量等往往都会导致对电池性能的过高评估。总的来说，水系锌离子电池未来的研究以及应用，需要进一步加强对其基本问题的探索，并对电池进项多变量优化。

1) 正极材料的机制研究。正极材料无疑是迄今为止水系锌离子电池研究最广泛的组成部分。开发对现有材料的优化策略是获得稳定、高性能水系锌离子电池的重要前提。但目前对优化前后的正极材料的反应机理了解并不透彻。锰基材料是研究最早也是最广泛的锌离子电池正极材料，目前已报道了 5 种不同机制： Zn^{2+} 嵌入反应机制、 Zn^{2+}/H^+ 共嵌入反应机制、转化反应机制、锰溶解/沉积反应机制、混合反应机制，但其存储 Zn^{2+} 的机理仍存在较多争议。在钒氧化物中预嵌入阳离子或聚合物已被研究并证明是保证结构稳定性的有效手段。然而，仍有

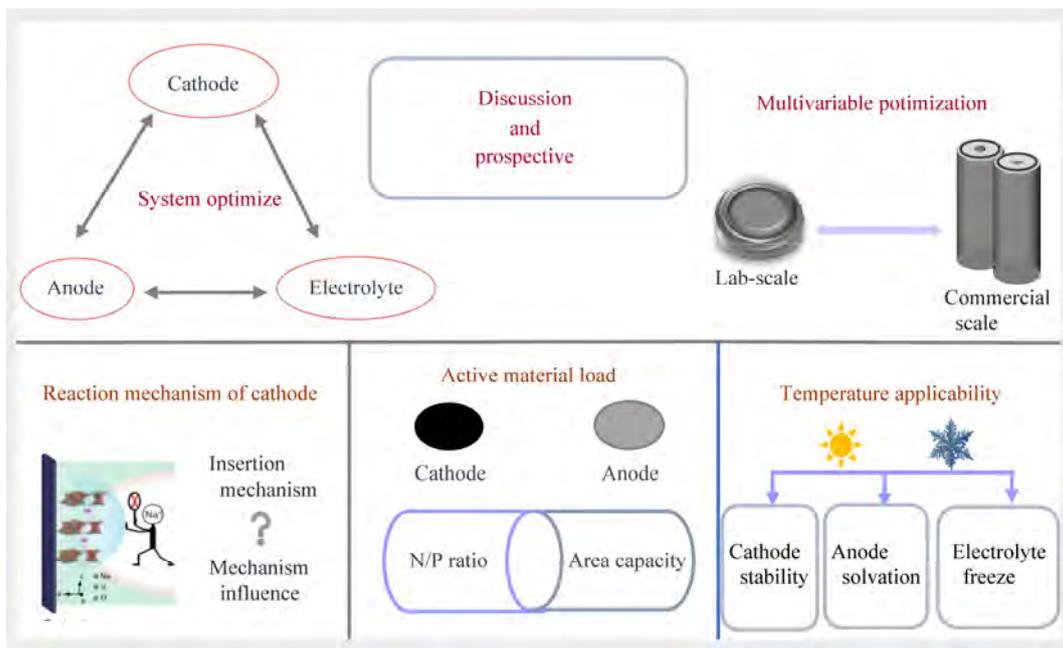


图 5 水系锌离子电池发展前景
Fig. 5 Development prospects of aqueous zinc-ion batteries

许多问题需要更深入的探究。首先, 嵌入阳离子会微妙地改变晶体结构, 但尚不明确外来阳离子的嵌入位置, 以及由此产生的结构如何改变以使其更加稳定。其次, 提高电化学性能的因素有待进一步解释, 需要进一步的深入工作来确定嵌入的阳离子是否可能伴随的氧空位的产生以及如何施加影响。需要深入了解嵌入阳离子与插层 Zn^{2+} 之间的相互作用, 以确定最佳的外源阳离子数量或类型。最后, 在长循环过程中, 这些嵌入物质是否从主体结构中被提取并影响结构的稳定性或 Zn^{2+} 插层过程仍是不确定的。

2) 电极活性物质的负载量。电极活性物质负载量是电池的重要因素, 会强烈地影响电池的循环性能以及能量密度。实验室中通常使用低负载量的活性正极材料, 当使用这样的电极进行电化学测试时, 材料内部的扩散限制与极化效应均被人为忽略, 获得电化学性能“明显提升”的结论。同样地, 目前多数工作对锌负极的研究停留在过量的面积容量和极低的锌利用率的性能测试模式, 导致无法真正评估锌负极改性策略或电解液优化策略的有效性。此外, 正极材料低负载量、过量的锌负极使得电池的 N/P 比过高, 获得了高比容量、长循环寿命、高能量密度等虚高的电化学性能, 不利于指导大容量、大体积电池的开发应用。因此未来的工作应更多集中在高负载正极材料、高锌利用率、低 N/P 比, 对电池电化学性能进行合理评估。

3) 电池体系的温度适应性。温度适应性是水系锌离子电池面临的一大难题。对于电解质来说, 水系电解液温度稳定性最差。高温下, 电池在循环工作过程中会释放大热量; 在低温环境下电解液会被冻结, 导致电池的电化学性能受到极大影响。对于正极材料, 极端温度条件下材料不的稳定性加剧, 限制了电池的能量密度和实际应用。此外, 对于锌负极, 温度升高会导致较大的锌成核和较低的成核密度, 同时腐蚀和析氢等副反应在高温下加速, 促进了副产物的形成; 当温度降低, 单个 Zn^{2+} 被极化程度更高的水分子和阴离子包围, 较大的 Zn^{2+} 溶剂化团簇的扩散动力学较慢。因此, 开发具有温度适应性的电池体系是重要的课题。

4) 系统优化与多变量优化。综上所述, 想要建立令人期待的大规模锌离子储能体系, 需要进行包括电极材料、电解质以及非活性物质在内的电池整体系统优化。目前的研究多数为了单一的目的: 要么集中于提高阴极的比容量、循环能力和高电流率

性能, 要么集中于扩展锌负极的循环能力和可逆性, 而忽略了电池的整体度量基准。单一的策略由于其自身局限性无法解决所有的问题, 将多种策略协同实施可能会产生惊人的效果。根据前面的因素综合考虑, 需要建立统一的性能评估标准, 如电化学性能(电压、容量、循环能力等)、电池平衡(负/正容量或简单的 N/P 比)、电解质重量与电池容量(E/C)比、正极质量负载和能量密度等的多变量优化, 同时建立基于整体性能的一系列技术开发标准。总的来说, 应根据实际需求平衡这些指标, 以实现水系锌离子电池应用于规模储能朝着正确的方向发展。

参考文献:

- [1] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3577–3613.
- [2] LIU Y Y, LU X, LAI F L, et al. Rechargeable aqueous Zn-based energy storage devices[J]. Joule, 2021, 5(11): 2845–2903.
- [3] RUAN P C, LIANG S Q, LU B G, et al. Design strategies for high-energy-density aqueous zinc batteries[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2022, 61(17): e202200598.
- [4] JIA X X, LIU C F, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry[J]. Chem Rev, 2020, 120(15): 7795–7866.
- [5] TANG B Y, SHAN L T, LIANG S Q, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(11): 3288–3304.
- [6] KUNDU D P, ADAMS B D, DUFFORT V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode[J]. Nat Energy, 2016, 1(10): 1–8.
- [7] CHEN S, LI K, HUI K S, et al. Regulation of lamellar structure of vanadium oxide *via* polyaniline intercalation for high-performance aqueous zinc-ion battery[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(43): 2003890.
- [8] LI Z L, GANAPATHY S, XU Y L, et al. Mechanistic insight into the electrochemical performance of Zn/VO₂ batteries with an aqueous ZnSO₄ electrolyte[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(22): 900237.
- [9] DING J W, DU Z G, GU L Q, et al. Ultrafast Zn²⁺ intercalation and deintercalation in vanadium dioxide[J]. Adv Mater, 2018, 30(26): e1800762.
- [10] MING F W, LIANG H F, LEI Y J, et al. Layered Mg₂V₂O₅·nH₂O as cathode material for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(10): 2602–2609.
- [11] LI G L, YANG Z, JIANG Y, et al. Towards polyvalent ion batteries: A zinc-ion battery based on NASICON structured Na₃V₂(PO₄)₃[J]. Nano Energy, 2016, 25: 211–217.
- [12] WAN F, ZHANG L L, DAI X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1–11.
- [13] ZHOU D H, LIU S Q, WANG H Y, et al. Na₂V₆O₁₆·0.14H₂O nanowires as a novel anode material for aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance[J]. J Power Sources, 2013, 227: 111–117.
- [14] WANG Z Q, ZHOU M, QIN L P, et al. Simultaneous regulation of

- cations and anions in an electrolyte for high-capacity, high-stability aqueous zinc–vanadium batteries[J]. *eScience*, 2022, 2(2): 209–218.
- [15] XU J, YU B S, ZHAO H, et al. Oxygen-doped VS₄ microspheres with abundant sulfur vacancies as a superior electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(39): 15055–15064.
- [16] WEI T Y, LI Q, YANG G Z, et al. High-rate and durable aqueous zinc ion battery using dendritic V₁₀O₂₄·12H₂O cathode material with large interlamellar spacing[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 287: 60–67.
- [17] LIU W B, DONG L B, JIANG B Z, et al. Layered vanadium oxides with proton and zinc ion insertion for zinc ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 320: 134565.
- [18] LIAO M, WANG J W, YE L, et al. A deep-cycle aqueous zinc-ion battery containing an oxygen-deficient vanadium oxide cathode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(6): 2273–2278.
- [19] LUO H, WANG B, WANG C L, et al. Synergistic deficiency and heterojunction engineering boosted VO₂ redox kinetics for aqueous zinc-ion batteries with superior comprehensive performance[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 390–398.
- [20] WANG W K, YANG C, CHI X W, et al. Ultralow-water-activity electrolyte endows vanadium-based zinc-ion batteries with durable lifespan exceeding 30 000 cycles[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 53: 774–782.
- [21] LENG K T, LI G J, GUO J J, et al. A safe polyelectrolyte hydrogel electrolyte for long-life quasi-solid state zinc metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(23): 2001317.
- [22] HOU Z G, ZHANG X Q, LI X N, et al. Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(2): 730–738.
- [23] XU Y H, ZHANG G N, LIU J Q, et al. Recent advances on challenges and strategies of Manganese dioxide cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2022, 12: 12575.
- [24] XU C J, LI B H, DU H D, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(4): 933–935.
- [25] WANG D H, WANG L F, LIANG G J, et al. A superior δ-MnO₂ cathode and a self-healing Zn-δ-MnO₂ battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10643–10652.
- [26] LIU L Y, WU Y C, HUANG L, et al. Alkali ions pre-intercalated layered MnO₂ nanosheet for zinc-ions storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(31): 2101287.
- [27] ZHANG N, CHENG F Y, LIU J X, et al. Rechargeable aqueous zinc-Manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–9.
- [28] JIANG B Z, XU C J, WU C L, et al. Manganese sesquioxide as cathode material for multivalent zinc ion battery with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 229: 422–428.
- [29] HAO J W, MOU J, ZHANG J W, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn₃O₄ in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 170–178.
- [30] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, et al. Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 438: 226951.
- [31] ZHANG Y X, CUI X S, LIU Y P, et al. Aqueous Zn-MnO₂ battery: Approaching the energy storage limit with deep Zn²⁺ pre-intercalation and revealing the ions insertion/extraction mechanisms[J]. *J Energy Chem*, 2022, 67: 225–232.
- [32] LIU G X, HUANG H W, BI R, et al. K⁺ pre-intercalated Manganese dioxide with enhanced Zn²⁺ diffusion for high rate and durable aqueous zinc-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(36): 20806–20812.
- [33] NAM K W, KIM H, CHOI J H, et al. Crystal water for high performance layered Manganese oxide cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(6): 1999–2009.
- [34] ZHANG H Z, LIU Q Y, WANG J, et al. Boosting the Zn-ion storage capability of birnessite Manganese oxide nanoflorets by La³⁺ intercalation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(38): 22079–22083.
- [35] WANG J W, SUN X L, ZHAO H Y, et al. Superior-performance aqueous zinc ion battery based on structural transformation of MnO₂ by rare earth doping[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(37): 22735–22741.
- [36] CHUAI M Y, YANG J L, WANG M M, et al. High-performance Zn battery with transition metal ions co-regulated electrolytic MnO₂[J]. *eScience*, 2021, 1(2): 178–185.
- [37] XIONG T, YU ZHI gen, WU H J, et al. Defect engineering of oxygen-deficient Manganese oxide to achieve high-performing aqueous zinc ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(14): 1803815.
- [38] ZHANG Y, DENG S J, LUO M, et al. Defect promoted capacity and durability of N-MnO_{2-x} branch arrays *via* low-temperature NH₃ treatment for advanced aqueous zinc ion batteries[J]. *Small*, 2020, 16(42): 1905452.
- [39] GUO X L, SUN H, LI C G, et al. Defect-engineered Mn₃O₄/CNTs composites enhancing reaction kinetics for zinc-ions storage performance[J]. *J Energy Chem*, 2022, 68: 538–547.
- [40] ZHU C Y, FANG G Z, LIANG S Q, et al. Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 394–401.
- [41] LIAN S T, SUN C L, XU W N, et al. Built-in oriented electric field facilitating durable ZnMnO₂ battery[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 79–84.
- [42] ISLAM S, ALFARUQI M H, SONG J J, et al. Carbon-coated Manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications[J]. *J Energy Chem*, 2017, 26(4): 815–819.
- [43] WU B K, ZHANG G B, YAN M Y, et al. Graphene scroll-coated α-MnO₂ nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery[J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703850.
- [44] XU X L, CHEN Y, LI W R, et al. Achieving ultralong-cycle zinc-ion battery *via* synergistically electronic and structural regulation of a MnO₂ nanocrystal-carbon hybrid framework[J]. *Small*, 2023, 19(10): 2207517.
- [45] LI Y X, ZHAO J X, HU Q, et al. Prussian blue analogs cathodes for aqueous zinc ion batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 29: 101095.
- [46] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, et al. Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: The zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(2): 1400930.
- [47] TRÓCOLI R, LA MANTIA F. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 481–485.
- [48] YANG Q, MO F N, LIU Z X, et al. Activating C-coordinated iron of iron hexacyanoferrate for Zn hybrid-ion batteries with 10 000-cycle lifespan and superior rate capability[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(32): 1901521.
- [49] LI Z X, LIU T T, MENG R J, et al. Insights into the structure stability of Prussian blue for aqueous zinc ion batteries[J]. *Energy Environ*

- Mater, 2021, 4(1): 111–116.
- [50] MA L T, CHEN S M, LONG C B, et al. Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(45): 1902446.
- [51] HOU Z G, ZHANG X Q, LI X N, et al. Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(2): 730–738.
- [52] TIAN Y P, JU M M, BIN X Q, et al. Long cycle life aqueous rechargeable battery Zn/Vanadium hexacyanoferrate with H^+/Zn^{2+} coinsertion for high capacity[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132864.
- [53] ZHAO J X, LU H Y, PENG J H, et al. Establishing aqueous zinc-ion batteries for sustainable energy storage[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 60: 102846.
- [54] ZENG Y X, LU X F, ZHANG S L, et al. Construction of Co-Mn Prussian blue analog hollow spheres for efficient aqueous Zn-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(41): 22189–22194.
- [55] ZHAN J L, ZHU W, LIU Y S, et al. Low-cost, safe, and ultra-long cycle life Zn-K hybrid ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(38): 2301935.
- [56] DENG W J, LI Z G, YE Y K, et al. Zn^{2+} induced phase transformation of $K_2MnFe(CN)_6$ boosts highly stable zinc-ion storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(31): 2003639.
- [57] BIN D, DU Y Y, YANG B B, et al. Progress of phosphate-based polyanion cathodes for aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(8): 2211765.
- [58] LI G L, YANG Z, JIANG Y, et al. Hybrid aqueous battery based on $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ cathode and zinc anode for potential large-scale energy storage[J]. *J Power Sources*, 2016, 308: 52–57.
- [59] HU P, ZHU T, WANG X P, et al. Aqueous $Zn//Zn(CF_3SO_3)_2//Na_3V_2(PO_4)_3$ batteries with simultaneous Zn^{2+}/Na^+ intercalation/de-intercalation[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 492–498.
- [60] ZHAO H B, HU C J, CHENG H W, et al. Novel rechargeable $M_3V_2(PO_4)_3/zinc$ ($M=Li, Na$) hybrid aqueous batteries with excellent cycling performance[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–10.
- [61] WANG F, HU E Y, SUN W, et al. A rechargeable aqueous Zn^{2+} -battery with high power density and a long cycle-life[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3168–3175.
- [62] PARK M J, YAGHOUBNEJAD ASL H, THERESE S, et al. Structural impact of Zn-insertion into monoclinic $V_2(PO_4)_3$: Implications for Zn-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(12): 7159–7167.
- [63] HE P, LIU J L, CUI W J, et al. Investigation on capacity fading of $LiFePO_4$ in aqueous electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(5): 2351–2357.
- [64] YESIBOLATI N, UMIROV N, KOISHYBAY A, et al. High performance Zn/LiFePO₄ aqueous rechargeable battery for large scale applications[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 152: 505–511.
- [65] WANG F, SUN W, SHADIKE Z, et al. How water accelerates bivalent ion diffusion at the electrolyte/electrode interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(37): 11978–11981.
- [66] WAN F, ZHANG Y, ZHANG L L, et al. Reversible oxygen redox chemistry in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(21): 7062–7067.
- [67] WANG F, BLANC L E, LI Q, et al. Quantifying and suppressing proton intercalation to enable high-voltage Zn-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(41): 2102016.
- [68] DONG Y, DI S L, ZHANG F B, et al. Nonaqueous electrolyte with dual-cations for high-voltage and long-life zinc batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(6): 3252–3261.
- [69] LI Q, MA K X, HONG C, et al. Realizing excellent cycle stability of $Zn/Na_3V_2(PO_4)_3$ batteries by suppressing dissolution and structural degradation in non-aqueous Na/Zn dual-salt electrolytes[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(6): 1386–1395.
- [70] ZHAO J W, LI Y Q, PENG X, et al. High-voltage Zn/LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ aqueous rechargeable battery by virtue of “water-in-salt” electrolyte[J]. *Electrochem Commun*, 2016, 69: 6–10.
- [71] LI C, KINGSBURY R, ZHOU L D, et al. Tuning the solvation structure in aqueous zinc batteries to maximize Zn-ion intercalation and optimize dendrite-free zinc plating[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 533–540.
- [72] NI Q, JIANG H, SANDSTROM S, et al. A $Na_3V_2(PO_4)_2O_{1.6}F_{1.4}$ cathode of Zn-ion battery enabled by a water-in-bisalt electrolyte[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(36): 2003511.
- [73] SHI H Y, WU W L, YANG X P, et al. Accessing the 2V V^{V}/V^{IV} redox process of vanadyl phosphate cathode for aqueous batteries[J]. *J Power Sources*, 2021, 507: 230270.
- [74] ZHANG J, ZHAO J W, DU H P, et al. Amide-based molten electrolyte with hybrid active ions for rechargeable Zn batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 280: 108–113.
- [75] YAGHOUBNEJAD ASL H, SHARMA S, MANTHIRAM A. The critical effect of water content in the electrolyte on the reversible electrochemical performance of Zn-VPO₄F cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(17): 8262–8267.
- [76] JIA Z Q, YANG X P, SHI H Y, et al. Stabilization of VOPO₄·2H₂O voltage and capacity retention in aqueous zinc batteries with a hydrogen bond regulator[J]. *Chem Commun*, 2022, 58(39): 5905–5908.
- [77] SHI H Y, SONG Y, QIN Z M, et al. Inhibiting VOPO₄·xH₂O decomposition and dissolution in rechargeable aqueous zinc batteries to promote voltage and capacity stabilities[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(45): 16057–16061.
- [78] HAO J N, LONG J, LI B, et al. Toward high-performance hybrid Zn-based batteries *via* deeply understanding their mechanism and using electrolyte additive[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(34): 1903605.
- [79] HU Z, ZHANG F, ZHAO Y, et al. A self-regulated electrostatic shielding layer toward dendrite-free Zn batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(37): e2203104.
- [80] CAO L S, LI D, POLLARD T, et al. Fluorinated interphase enables reversible aqueous zinc battery chemistries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(8): 902–910.
- [81] LI W, WANG K L, CHENG S J, et al. A long-life aqueous Zn-ion battery based on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 14–21.
- [82] LI W, WANG K L, ZHOU M, et al. Advanced low-cost, high-voltage, long-life aqueous hybrid sodium/zinc batteries enabled by a dendrite-free zinc anode and concentrated electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(26): 22059–22066.
- [83] WU Z Y, YE F, LIU Q, et al. Simultaneous incorporation of V and Mn element into polyanionic NASICON for high energy-density and long-lifespan Zn-ion storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(23): 2200654.
- [84] WU Z Y, LU C J, YE F, et al. Bilayered VOPO₄·2H₂O nanosheets with high-concentration oxygen vacancies for high-performance aqueous

- zinc-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(45): 2106816.
- [85] XIONG P, ZHANG F, ZHANG X Y, et al. Strain engineering of two-dimensional multilayered heterostructures for beyond-lithium-based rechargeable batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–12.
- [86] OU L N, LIU Z X, ZHOU Y F, et al. Pseudocapacitance-dominated zinc storage enabled by nitrogen-doped carbon stabilized amorphous vanadyl phosphate[J]. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131868.
- [87] ZHOU L F, GAO X W, DU T, et al. New phosphate $Zn_2Fe(PO_4)_2$ cathode material for nonaqueous zinc ion batteries with long life span[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(7): 8888–8895.
- [88] MA X D, WANG D H, XU R M, et al. Iron-based NASICON-type $Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ cathode for zinc-ion battery: Zn^{2+}/Na^+ Co-intercalation enabling high capacity[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(24): 5424–5433.
- [89] LIANG Y L, TAO Z L, CHEN J. Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(7): 742–769.
- [90] HÄUPLER B, WILD A, SCHUBERT U S. Carbonyls: Powerful organic materials for secondary batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(11): 1402034.
- [91] LI Z H, TAN J, WANG Y, et al. Building better aqueous Zn-organic batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(6): 2398–2431.
- [92] MITTAL U, COLASUONNO F, RAWAL A, et al. A highly stable 1.3 V organic cathode for aqueous zinc batteries designed *in situ* by solid-state electrooxidation[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 129–137.
- [93] MIAO L, SONG Z Y, DU W Y, et al. Advances in organic cathode materials for aqueous multivalent metal-ion storage[J]. *Mater Chem Front*, 2023, 7(14): 2731–2749.
- [94] GUO Z W, MA Y Y, DONG X L, et al. An environmentally friendly and flexible aqueous zinc battery using an organic cathode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(36): 11737–11741.
- [95] ZHAO Q, HUANG W W, LUO Z Q, et al. High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(3): ea01761.
- [96] ZHANG Y, ZHAO L H, LIANG Y L, et al. Effect of electrolyte anions on the cycle life of a polymer electrode in aqueous batteries[J]. *eScience*, 2022, 2(1): 110–115.
- [97] SUN T J, ZHANG W J, NIAN Q S, et al. Molecular engineering design for high-performance aqueous zinc-organic battery[J]. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15(1): 36.
- [98] KUNDU D P, OBERHOLZER P, GLAROS C, et al. Organic cathode for aqueous Zn-ion batteries: Taming a unique phase evolution toward stable electrochemical cycling[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(11): 3874–3881.
- [99] LIN Z R, SHI H Y, LIN L, et al. A high capacity small molecule quinone cathode for rechargeable aqueous zinc-organic batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1–9.
- [100] GAO Y, YAN Z F, GRAY J L, et al. Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(4): 384–389.
- [101] WANG N, GUO Z W, NI Z G, et al. Molecular tailoring of an n/p-type phenothiazine organic scaffold for zinc batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(38): 20826–20832.
- [102] DU W C, ANG E H, YANG Y, et al. Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(10): 3330–3360.
- [103] HOU Z, ZHANG B. Boosting Zn metal anode stability: From fundamental science to design principles[J]. *Eco Mat*, 2022, 4(6): e12265.
- [104] SHIN J, LEE J M, PARK Y, et al. Aqueous zinc ion batteries: Focus on zinc metal anodes[J]. *Chem Sci*, 2020, 11(8): 2028–2044.
- [105] VERMA V, KUMAR S, MANALASTAS W Jr, et al. Undesired reactions in aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(5): 1773–1785.
- [106] LI C P, XIE X S, LIANG S Q, et al. Issues and future perspective on zinc metal anode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2020, 3(2): 146–159.
- [107] KIM Y, PARK Y, KIM M, et al. Corrosion as the origin of limited lifetime of vanadium oxide-based aqueous zinc ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1–10.
- [108] WANG D D, LIU H X, LV D, et al. Rational screening of artificial solid electrolyte interphases on Zn for ultrahigh-rate and long-life aqueous batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(2): 2207908.
- [109] YANG J J, ZHAO R, WANG Y S, et al. Insights on artificial interphases of Zn and electrolyte: Protection mechanisms, constructing techniques, applicability, and prospective (adv. funct. mater. 14/2023)[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(14): 2213510.
- [110] HU Y Z, FU C Y, CHAI S M, et al. Construction of zinc metal-Tin sulfide polarized interface for stable Zn metal batteries[J]. *Adv Powder Mater*, 2023, 2(2): 100093.
- [111] ZHANG Q, LUAN J Y, HUANG X B, et al. Revealing the role of crystal orientation of protective layers for stable zinc anode[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 3961.
- [112] ZHAO Z M, ZHAO J W, HU Z L, et al. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(6): 1938–1949.
- [113] CAO L S, LI D, POLLARD T, et al. Fluorinated interphase enables reversible aqueous zinc battery chemistries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(8): 902–910.
- [114] LI D, CAO L S, DENG T, et al. Design of a solid electrolyte interphase for aqueous Zn batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(23): 13035–13041.
- [115] ZHANG W Y, DONG M Y, JIANG K R, et al. Self-repairing interphase reconstructed in each cycle for highly reversible aqueous zinc batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1–12.
- [116] DU W C, ANG E H, YANG Y, et al. Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(10): 3330–3360.
- [117] FAYETTE M, CHANG H J, LI X L, et al. High-performance InZn alloy anodes toward practical aqueous zinc batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(6): 1888–1895.
- [118] CAO Q H, GAO Y, PU J, et al. Gradient design of imprinted anode for stable Zn-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1–11.
- [119] ZHANG Z J, YANG X, LI P, et al. Biomimetic dendrite-free multivalent metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(47): 2206970.
- [120] FAYETTE M, CHANG H J, LI X L, et al. High-performance InZn alloy anodes toward practical aqueous zinc batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(6): 1888–1895.
- [121] WANG S B, RAN Q, YAO R Q, et al. Lamella-nanostructured eutectic zinc-aluminum alloys as reversible and dendrite-free anodes for aqueous rechargeable batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1634.
- [122] YANG Z F, ZHANG Q, LI W B, et al. A semi-solid zinc powder-based

- slurry anode for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(3): 202215306.
- [123] ZHANG M, YU P F, XIONG K R, et al. Construction of mixed ionic-electronic conducting scaffolds in Zn powder: A scalable route to dendrite-free and flexible Zn anodes[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(19): e2200860.
- [124] DU W C, HUANG S, ZHANG Y F, et al. Enable commercial Zinc Powders for dendrite-free Zinc anode with improved utilization rate by pristine graphene hybridization[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 465–473.
- [125] LI Q, WANG Y B, MO F N, et al. Calendar life of Zn batteries based on Zn anode with Zn powder/current collector structure[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(14): 2003931.
- [126] ZHOU J H, XIE M, WU F, et al. Encapsulation of metallic Zn in a hybrid MXene/graphene aerogel as a stable Zn anode for foldable Zn-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(1): 2106897.
- [127] ZHENG J, ZHAO Q, TANG T, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. *Science*, 2019, 366(6465): 645–648.
- [128] ZENG Y X, ZHANG X Y, QIN R F, et al. Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible Zn-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(36): 1903675.
- [129] LI Z X, ROBERTSON A W. Electrolyte engineering strategies for regulation of the Zn metal anode in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(1): 20220029.
- [130] CAO J, ZHANG D D, CHANAJAREE R, et al. Stabilizing zinc anode via a chelation and desolvation electrolyte additive[J]. *Adv Powder Mater*, 2022, 1(1): 100007.
- [131] LU H F, ZHANG D, JIN Q Z, et al. Gradient electrolyte strategy achieving long-life zinc anodes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(26): 2300606.
- [132] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chem Commun*, 2003(1): 70–71.
- [133] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(29): 9142–9147.
- [134] ABBOTT A P, CAPPER G, MCKENZIE K J, et al. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 599(2): 288–294.
- [135] ABBOTT A P, MCKENZIE K J, RYDER K S. *Electropolishing and electroplating of metals using ionic liquids based on choline chloride*[M]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2007: 186–197.
- [136] SÄLDNER A, ZACH J, KÄNIG B. Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash[J]. *Green Chem*, 2019, 21(2): 321–328.
- [137] BOISSET A, MENNE S, JACQUEMIN J, et al. Deep eutectic solvents based on *N*-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(46): 20054–20063.
- [138] HAN S D, RAJPUT N N, QU X H, et al. Origin of electrochemical, structural, and transport properties in nonaqueous zinc electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(5): 3021–3031.
- [139] WANG J, QIU H Y, ZHANG Q W, et al. Eutectic electrolytes with leveling effects achieving high depth-of-discharge of rechargeable zinc batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 58: 9–19.
- [140] CHEN R W, ZHANG C Y, LI J W, et al. A hydrated deep eutectic electrolyte with finely-tuned solvation chemistry for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(6): 2540–2549.
- [141] SUO L, BORODIN O, GAO T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350 (6263): 938–943.
- [142] ZHAO J W, LI Y Q, PENG X, et al. High-voltage Zn/LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ aqueous rechargeable battery by virtue of “water-in-salt” electrolyte[J]. *Electrochem Commun*, 2016, 69: 6–10.
- [143] ZHANG C, HOLOUBEK J, WU X Y, et al. A ZnCl₂ water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(100): 14097–14099.
- [144] WU S L, CHEN Y T, JIAO T P, et al. Hybrid supercapacitors: An aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80 000 cycles[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(47): 1902915.
- [145] LIU Z X, LUO X B, QIN L P, et al. Progress and prospect of low-temperature zinc metal batteries[J]. *Adv Powder Mater*, 2022, 1(2): 100011.
- [146] WANG J W, HUANG Y, LIU B B, et al. Flexible and anti-freezing zinc-ion batteries using a guar-gum/sodium-alginate/ethylene-glycol hydrogel electrolyte[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 599–605.
- [147] XU Z B, ZHANG Z R, LI X L, et al. Fluoride-based stable quasi-solid-state zinc metal battery with superior rate capability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(12): 15574–15584.
- [148] GUO S, QIN L P, HU C, et al. Quasi-solid electrolyte design and *in situ* construction of dual electrolyte/electrode interphases for high-stability zinc metal battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(25): 2200730.
- [149] SONG Y, RUAN P C, MAO C W, et al. Metal-organic frameworks functionalized separators for robust aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14(1): 218.
- [150] ZONG Y, HE H W, WANG Y Z, et al. Functionalized separator strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(20): 2300403.
- [151] ZHANG Q, LUAN J Y, HUANG X B, et al. Revealing the role of crystal orientation of protective layers for stable zinc anode[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–7.
- [152] ZHAO Z M, ZHAO J W, HU Z L, et al. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(6): 1938–1949.
- [153] CAO L S, LI D, POLLARD T, et al. Fluorinated interphase enables reversible aqueous zinc battery chemistries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(8): 902–910.
- [154] LI D, CAO L S, DENG T, et al. Design of a solid electrolyte interphase for aqueous Zn batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(23): 13035–13041.
- [155] CHANG H J, RODRÍGUEZ-PÉREZ I A, FAYETTE M, et al. Effects of water-based binders on electrochemical performance of Manganese dioxide cathode in mild aqueous zinc batteries[J]. *Carbon Energy*, 2021, 3(3): 473–481.
- [156] DONG H B, LIU R R, HU X Y, et al. Cathode-electrolyte interface modification by binder engineering for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(5): 2205084.
- [157] JIA X X, LIU C F, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous

- zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7795–7866.
- [158] WU X W, XIANG Y H, PENG Q J, et al. Green-low-cost rechargeable aqueous zinc-ion batteries using hollow porous spinel ZnMn_2O_4 as the cathode material[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(34): 17990–17997.
- [159] ALFARUQI M H, ISLAM S, PUTRO D Y, et al. Structural transformation and electrochemical study of layered MnO_2 in rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 276: 1–11.
- [160] WAN F, NIU Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(46): 16358–16367.
- [161] BOCK D C, MARSCHLOK A C, TAKEUCHI K J, et al. A kinetics and equilibrium study of vanadium dissolution from vanadium oxides and phosphates in battery electrolytes: Possible impacts on ICD battery performance[J]. *J Power Sources*, 2013, 231: 219–225.
- [162] STOÁEVSKI I, BONAKDARPOUR A, CUADRA F, et al. Highly crystalline ramsdellite as a cathode material for near-neutral aqueous MnO_2/Zn batteries[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(14): 2082–2085.
- [163] KUNDU D P, HOSSEINI VAJARGAH S, WAN L W, et al. Aqueous vs. nonaqueous Zn-ion batteries: Consequences of the desolvation penalty at the interface[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(4): 881–892.
- [164] ZHAO H Y, XU J, YIN D D, et al. Electrolytes for batteries with earth-abundant metal anodes[J]. *Chemistry A Eur J*, 2018, 24(69): 18220–18234.
- [165] MO F N, CHEN Z, LIANG G J, et al. Zwitterionic sulfobetaine hydrogel electrolyte building separated positive/negative ion migration channels for aqueous Zn- MnO_2 batteries with superior rate capabilities[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(16): 2000035.
- [166] HUANG S, ZHU J C, TIAN J L, et al. Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Chemistry A Eur J*, 2019, 25(64): 14480–14494.
- [167] ZHANG T S, TANG Y, GUO S, et al. Fundamentals and perspectives in de zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(12): 4625–4665.
- [168] YIN Y B, WANG S N, ZHANG Q, et al. Dendrite-free zinc deposition induced by tin-modified multifunctional 3D host for stable zinc-based flow battery[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(6): 1906803.
- [169] ZHENG J X, TANG T, ZHAO Q, et al. Physical orphaning versus chemical instability: Is dendritic electrodeposition of Li fatal[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(6): 1349–1355.
- [170] YUAN L B, HAO J N, KAO C C, et al. Regulation methods for the Zn/electrolyte interphase and the effectiveness evaluation in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(11): 5669–5689.
- [171] VERMA V, KUMAR S, MANALASTAS W Jr, et al. Undesired reactions in aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(5): 1773–1785.
- [172] MA L T, LI Q, YING Y R, et al. Toward practical high-areal-capacity aqueous zinc-metal batteries: Quantifying hydrogen evolution and a solid-ion conductor for stable zinc anodes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(12): 2007406.
- [173] GAO X Y, ZHANG J M, YIN W, et al. Recent progress and challenges of co-based compound for aqueous Zn battery[J]. *Nano Sel*, 2021, 2(9): 1642–1660.
- [174] SHEN C, LI X, LI N, et al. Graphene-boosted, high-performance aqueous Zn-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(30): 25446–25453.
- [175] YAN L, ZHANG Y, NI Z G, et al. Chemically self-charging aqueous zinc-organic battery[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(37): 15369–15377.
- [176] ZHANG T S, TANG Y, GUO S, et al. Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(12): 4625–4665.

Progress on Aqueous Zinc-Ion Batteries

DENG Zhiyuan, LI Mingzhu, FANG Guozhao, LIANG Shuquan

(College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410000, China)

Extended Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) dominate the field of energy storage due to their high specific energy density and long cycle life. However, the scarcity of lithium resources, potential safety issues, and high cost severely restrict their further large-scale energy storage applications. It is thus urgent to investigate other battery systems beyond LIBs. Alkali metal ions (Na^+ and K^+) with higher abundance and multivalent charge carriers (*i.e.*, Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , *etc.*) have attracted much attention. Although sodium-ion batteries (SIBs) and potassium-ion batteries (KIBs) have the similar chemical properties to Li, they have lower energy density (*i.e.*, 100–120 W·h/kg, 150–170 W/kg), toxic and flammable electrolytes, high operating costs, and safety hazards. Magnesium-ion batteries (MIBs) and aluminum-ion batteries (AIBs) involve multi-electron redox reactions. Although they can theoretically achieve greater specific capacity and energy density, the positive electrode materials available are just a few compounds, affecting their overall development. In addition, the passivation of the Mg anode greatly prevents a further transport of Mg^{2+} . AIBs are in the primary development stage because of the formation of Al_2O_3 layers on the anode, leading to the corrosion of aluminum electrodes, decreased battery efficiency and low cycling stability.

Among all available energy storage systems, aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) are considered as a most promising large-scale energy storage due to their lower cost, higher cycling stability, aqueous electrolyte, and safe battery manufacturing process. AZIBs can directly use metallic zinc as a negative electrode material, and they also have unique advantages, such as high theoretical capacity (*i.e.*, 820 mA·h/g and 5 855 mA·h/cm²), low redox potential (*i.e.*, -0.76 V vs. SHE), abundant crustal reserves (*i.e.*, 300 times greater than that of lithium), and good stability in the presence of oxygen and humid atmosphere. Multivalent AZIBs allow multiple electron

transfers during the electrochemical reaction, providing an opportunity for achieving high energy and power density. In addition, compared to flammable organic electrolytes, the aqueous electrolytes typically used in AZIBs have lower cost, safer characteristics, and higher ionic conductivity.

AZIBs have been developed since the invention of the Voltaic Pile (Zn-Ag) by Alessandro Volta. In 1870–1969, a large-scale production led to the invention of zinc-carbon batteries (*i.e.*, Zn|NH₄Cl|MnO₂) and alkaline zinc-manganese batteries (*i.e.*, Zn|KOH|MnO₂), which are still used. In 1986, Yamamoto used weak acidic electrolytes instead of alkaline electrolytes to improve the reversibility of zinc-manganese batteries. In late 2011, Kang proposed a concept of “zinc-ion batteries” and confirmed the reversible insertion/extraction reaction of zinc ions in manganese dioxide in a zinc sulfate electrolyte system. Since then, various rechargeable battery systems based on near-neutral aqueous electrolytes (*i.e.*, zinc-manganese, zinc-vanadium, zinc-cobalt, and zinc-iodine) have been developed. The existing work on AZIBs deals with aqueous solutions containing ZnSO₄, ZnCl₂, or Zn(CF₃SO₃)₂ as an electrolyte with a high safety and a reversibility.

There are numerous reports on the extensive research on AZIBs, *i.e.*, zinc metal anode, cathode materials, electrolyte engineering, and potential applications. However, there exist still some challenges in the development of these batteries. For instance, the cathode materials suffer from the issues like structural instability, poor conductivity, and dissolution. The zinc anode has inevitable dendrite formation, hydrogen evolution reactions, surface corrosion, and passivation. The aqueous electrolyte has a low voltage window and corresponding parasitic reactions. In addition, most studies are also conducted under mild laboratory conditions without considering the entire battery system, including inactive components.

Summary and prospects Rechargeable aqueous zinc-ion batteries based on neutral or weakly acidic electrolyte systems have been developed. However, there are still some challenges in the current battery systems such as low energy density and short cycle life. This review focused on the fundamental scientific issues associated with some aspects of AZIBs, and provided a comprehensive summary of the latest advancements in cathode materials, anode materials, electrolyte materials, and inactive component materials (such as separators, current collectors, and binders). The core issues and research strategies associated with each component were discussed. Some perspectives on the fundamental issues for high-performance water-based zinc-ion batteries were proposed based on the battery structure and electrochemical operating mechanisms.

The existing work on AZIBs are mostly carried out in the laboratory, mainly single aspects of evaluation and lacking comprehensive assessments. From small button cells to large-scale pouch cells and prismatic cells, some issues and defects could be magnified, and the impact of side reactions on the electrochemical performance became more apparent. The future research and application of aqueous zinc-ion batteries could require a further exploration of their fundamental issues and multivariate optimization of battery performance.

Keywords aqueous zinc-ion batteries; cathode material; anode material; electrolyte; non-electroactive species