



水系可充锌电池的发展及挑战

周江^{1,2*}, 单路通¹, 唐博雅¹, 梁叔全^{1,2*}

1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学电子封装及先进功能材料湖南省重点实验室, 长沙 410083

* 联系人, E-mail: zhou_jiang@csu.edu.cn; lsq@csu.edu.cn

2020-04-01 收稿, 2020-05-10 修回, 2020-06-03 接受, 2020-06-09 网络版发表

国家自然科学基金(51932011, 51972346, 51802356)和中南大学创新驱动项目(2020CX024)资助

摘要 能源的高效利用和可再生能源的发展迫切需要开发高安全、低成本、长寿命大规模储能新技术. 该技术的突破将对未来能源结构调整以及智能电网建设具有极其重要的战略影响. 综合安全、成本、环保等因素, 水系可充锌电池将成为下一代安全储能系统重要备选. 本文综述了水系可充锌电池的研究进展, 对该体系面临的问题及解决方案进行了讨论及总结, 并提出了未来的研究发展方向. 开发固态/凝胶电解质有望解决水系可充锌电池面临的如电极材料溶解、锌负极枝晶生长、钝化、腐蚀以及副反应等一系列问题. 此外, 开发兼具高电压和高容量的正极材料、对锌负极进行改性优化也是高性能水系可充锌电池进一步发展的方向.

关键词 高安全, 规模储能, 水系可充锌电池, 电极材料, 电解质, 能量存储机制

目前锂离子电池在电动汽车和便携式电子设备领域得到了广泛的应用^[1,2]. 然而锂离子电池存在锂资源短缺、成本高、安全性差等问题, 阻碍了其在大规模储能中的应用. 钠离子电池与钾离子电池由于Na、K元素储量丰富, 相比于锂离子电池在成本上具有较大的优势^[3,4]. 但是Na⁺、K⁺离子半径较大, 很难找到合适的正、负极宿主材料, 且对电池的装配过程要求较高; 另外, 与锂离子电池类似, 都使用有机电解液, 存在严重的安全问题. 与基于有机电解液的电池相比, 水系电池兼具安全性高、成本低、易于装配等优点, 在众多电池体系中有着无可比拟的优势^[5]. 传统的铅酸电池^[6]、镍氢电池^[7]和全钒液流电池^[8]等水系电池已运用于规模储能领域, 但因其电解液的腐蚀与毒性问题, 导致安全性与环境污染问题仍然突出, 而未来的大规模储能市场需要更加安全兼具绿色环保的新兴储能系统^[9].

金属锌具有价格低廉、无毒性、氧化还原电位低(-0.76 V vs. 标准氢电极)及在水溶液中稳定性好等优点, 被认为是锌基电池的理想负极^[10]. 1836年, Daniel和Besenhard^[11]首次发明了铜锌电池, 并早期成功用于铁路信号灯. 1869年Zn-空气电池问世, 并在1932年取得商业化应用^[12]. 随后对Zn-Br₂电池^[13]、Zn-NiOOH电池^[14]与Zn-Ag₂O^[15]电池等锌电池体系的研究均取得了进展. 经过不断的发展, 1970年左右, 使用碱性电解液的可充Zn-MnO₂电池被成功开发出来^[16]. 通常碱性锌电池的储能机制为转化反应, 在碱性锌电池中, 正负极容易发生不可逆的副反应, 导致库伦效率低、循环性能差^[17]. 1988年, Shoji等人^[18]率先使用微酸性电解液(ZnSO₄)代替碱性电解液设计了一种全新的水系可充Zn-MnO₂电池, 但是其性能有待提高. 近年来, 基于中性或微酸性电解液的水系可充锌电池由于其安全性高、成本低、容量高且环境友好再次引起了研究人员

引用格式: 周江, 单路通, 唐博雅, 等. 水系可充锌电池的发展及挑战. 科学通报, 2020, 65: 3562–3584

Zhou J, Shan L T, Tang B Y, et al. Development and challenges of aqueous rechargeable zinc batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3562–3584, doi: 10.1360/TB-2020-0352

的极大兴趣,并对正极材料及其储能机理、锌负极和电解质进行了系列探索^[19]。在使用该电解液的水系可充锌电池中,Zn金属在放电时形成 Zn^{2+} ,不会产生氢氧化锌和氧化锌等副产物,并且充放电过程中可逆性高。因此,近年来对可充锌电池的研究主要集中在使用中性或微酸性水系电解液体系。然而,在水系可充锌电池电极、电解质和整个电池系统的开发中仍存在许多问题亟须解决。

本综述分别从正极材料、锌负极与电解质三方面系统地总结了近年来对使用中性或微酸性电解液的水系可充锌电池的研究进展,分析了其面临的主要问题与相应的解决方案。最后,提出了发展高性能水系可充锌电池的优化策略,并对其今后的发展进行了合理的展望。

1 正极材料

由于二价锌离子电荷密度大,其与正极材料晶体结构之间的静电相互作用远强于锂离子,因此寻找合适的锌宿主材料是一个很大的挑战。尽管已经报道了多种类型的水系可充锌电池正极材料,但其电化学性能仍然无法满足实际应用的要求,且正极材料的储能机理尚不明确,仍有很多问题需要解决。本节将主要围绕正极材料、储能机理和存在的问题及其解决方案展开综述与讨论。

1.1 正极材料的种类

1.1.1 锰基正极材料

锰氧化物具有低成本、低毒性、储量丰富、环境友好的优点,在各种储能系统中得到了广泛的应用。锰氧化物具有多种晶体结构,其中二氧化锰的结构最为丰富,包括 α -、 β -、 γ -、 δ -、 λ -和R-型等(图S1(a)~(g))^[20]。从晶体结构上看, α - MnO_2 (2×2 隧道,~4.6 Å)、层状结构 δ - MnO_2 (层间距~7 Å)和具有两种不同隧道尺寸的 γ - MnO_2 (1×1 、 2.3×2.3 和 1×2 、 2.3×4.6 Å)有利于 Zn^{2+} 的嵌入,研究表明它们可以作为高性能水系可充锌电池正极材料^[21~24]。 β - MnO_2 在 $3\text{ mol L}^{-1}\text{ Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2+0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液中首次放电不可逆地转变为层状Zn-buserite,在随后的循环过程中, Zn^{2+} 在层状Zn-buserite中可逆地嵌入/脱出。该材料稳定性较好,2000次循环后容量保持率可达94%^[25]。Todorokite- MnO_2 具有较大的(3×3)隧道,但隧道中的 Mg^{2+} 占据了锌离子嵌入位点,且影响锰的平均氧化态^[26]。因此其理论容量仅相当于

α - MnO_2 的40%,对其进行酸处理可以去除隧道中的 Mg^{2+} ,提高容量^[27]。从晶体结构上看,尖晶石型的 λ - MnO_2 (图S1(c))和 ZnMn_2O_4 (图S1(h))的三维隧道有限,可能不是理想的 Zn^{2+} 脱嵌材料。

其他类型锰基材料也具有储锌能力,包括 MnO ^[28]、 Mn_2O_3 ^[29]、 Mn_3O_4 ^[30]和 MgMn_2O_4 ^[31]等。锰氧化物在水系可充锌电池中表现出较高的电压平台和能量密度,十分具有实际应用前景。然而锰基材料的储能机理较为复杂,从材料的反应机理出发,通过针对性的结构设计与优化制备来提升电化学性能是一个应该重点关注的方向。例如,基于溶解-沉积反应机理的水系Zn- MnO_2 电池可以实现双电子氧化还原反应($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$),从而同时获得高容量与高电压平台^[32],这为今后的研究工作提供了有益的借鉴与思考。

1.1.2 普鲁士蓝及其类似物

普鲁士蓝及其类似物(Prussian Blue Analogues, PBAs),常为面心立方结构,具有三维开放框架和大的离子嵌入位点,便于离子的快速嵌入脱出,这种特殊的结构决定了其具有快速充放电的特性,因此PBAs被广泛用作电池正极材料,是近年来储能材料的研究热点^[33]。PBAs用作可充锌电池正极具有如下特点:(1)具有较大且稳定的三维离子通道,适合 Zn^{2+} 快速地嵌入和脱出,结构稳定性好;(2)充放电平台高;(3)一些PBAs能够提供两类电化学活性位点,具有较高的比容量;(4)成本低、环境友好、易制备。

虽然PBAs具有高输出电压,但其容量低(小于 100 mAh g^{-1})、寿命短(小于1000循环)、倍率能力差,需要进一步对其进行性能优化。

1.1.3 钒基化合物

钒具有丰富的价态和配位构型,钒基化合物一般为层状或隧道状结构,有利于离子的迁移。由于成本低、资源丰富,钒氧化物及其衍生物被广泛用作锂离子电池和钠离子电池正极材料^[34]。近年来,已报道了一系列高性能钒氧化物及钒酸盐作为水系可充锌电池正极材料,包括五氧化二钒^[35]、钒酸锌^[5]、钒酸钙^[36]、钒酸钠^[37]、钒酸钾^[38]、钒酸锂^[39]、钒酸银^[40]等。

从晶体结构上看, V_2O_5 是由 VO_5 连接形成的不稳定的单层结构,用作电极材料时,离子的重复嵌入/脱出会导致一定程度的结构崩塌。相比于 V_2O_5 ,隧道型的 VO_2 和 V_6O_{13} 能提供更多离子扩散通道,并在循环过程中保持稳定的结构。 V_6O_{13} 由交替的单钒氧化物层和双钒氧化物层组成,其中V具有 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 混合价态,能够为

离子存储提供更多的活性位点。

然而,在充放电过程中钒氧化物严重的结构变化在很大程度上阻碍了其进一步发展。在钒基材料中引入客体相(例如,金属离子、水分子、有机分子和有机金属分子等)有利于缓解晶体结构坍塌,起到支柱作用,在循环时稳定主体结构,还可以扩大离子扩散通道,从而提高其综合电化学性能。本课题组^[39,41]发现在 V_2O_5 层间化学预嵌入过渡金属离子(如 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等),能够为 Zn^{2+} 的嵌入提供宽阔而稳定的内部空间,有效地提高其储锌性能^[41]。通过改变离子嵌入量和种类,施加一定的高温热处理,可以形成稳定的钒酸盐,提高电子导电率、结构稳定性,对其层间距进行调控,加快 Zn^{2+} 的扩散速率,获得优异的电化学性能,在钒酸钾^[38]、钒酸钠^[42]、钒酸银^[43]、钒酸铍^[44,45]中都得到体现。

虽然钒基材料作为水系可充锌电池正极展现出高容量与出色的循环稳定性,但是循环过程中的钒溶解以及由于 Zn^{2+} 与钒基材料之间的强相互作用而导致反应动力学行为较差等问题使得其在小电流密度下的循环性能较差,需要进一步优化。

1.1.4 聚阴离子化合物

近年来,具有开放 Li^+ 和 Na^+ 扩散通道的聚阴离子化合物作为水系和非水系锂、钠离子电池正极材料得到了广泛的研究。2016年Li等人^[46]率先将 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 用作水系可充锌电池正极材料进行研究, $Na_3V_2(PO_4)_3$ 在首次充电时 Na^+ 脱出,在随后的循环过程中能够可逆地储存 Zn^{2+} ,并且存在 $NaV_2(PO_4)_3$ 和 $Zn_xNaV_2(PO_4)_3$ 之间的结构演变。掺氟的 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 也可作为水系可充锌电池的正极材料, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 中的氟具有强离子性,使得 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 在 $2\text{ mol L}^{-1}\text{ Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液中具有高工作电压(1.62 V)、较高能量密度(97.5 Wh kg^{-1}),以及优异的循环性能(4000次循环后容量保持率为95%)^[47]。

虽然聚阴离子化合物具有较高的电压平台和较为出色的循环稳定性,但由于阴离子基团的质量较大,导致其容量不太理想,仍需进一步的改性研究来提升其电化学性能。

1.1.5 有机化合物

有机化合物重量轻、化学组成丰富、环保且成本低廉,并且具有多电子反应和可调节的电化学窗口,是一类有前景的正极材料。聚苯胺(PANI)具有高导电性、良好的氧化还原可逆性和环境稳定性,由PANI正

极和锌负极与含水系电解质组成的水系Zn/PANI电池被证明是切实可行的^[48,49]。Guo等人^[50]对苣荬-4,5,9,10-四酮(PTO)作为水系可充锌电池的正极进行了研究,在 $2\text{ mol L}^{-1}\text{ ZnSO}_4$ 电解液中, Zn^{2+} 与PTO通过快速且可逆的配位反应提供容量。醌电极在水系电解质中稳定性好,近期在其他水系电池(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+})中的研究逐渐增多。Kundu等人^[51]报道了四氯-1,4-苯醌(对氯醌)作为水系可充锌电池正极材料,在0.8~1.4 V的电压范围内,能提供 $\geq 200\text{ mAh g}^{-1}$ 的高容量。Zhao等人^[52]报道了一种使用醌(C4Q)正极的水系可充锌电池,该电池具有较高的能量密度。

虽然有机电极在水系可充锌电池中具有较大的潜力,但对它们的研究仍然处于起步阶段,可以通过设计分子结构来开发更多类别的有机电极材料,以进一步提高其容量及能量密度。

1.1.6 高电压正极材料

上述介绍的大部分水系可充锌电池正极的电压平台普遍较低($<1.5\text{ V}$),为了提高水系可充锌电池的能量密度,开发高电压正极材料具有重要实际应用意义。Ma等人^[53]制备了具有Co(II)/Co(III)和Fe(II)/Fe(III)两种还原位点的PBAs: $(\text{CoFe}(\text{CN})_6)_x$ 、 $\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 可以在 $2\text{ mol L}^{-1}\text{ ZnSO}_4+0.2\text{ mol L}^{-1}\text{ CoSO}_4$ 电解液中实现1.75 V的高电压平台。

在温和的水系电解液环境中,Zn-氧化钴电池的氧化还原反应为 $\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ (1.83 V vs. SHE),理论电压可达2.59 V,因此研究人员制备了富 Co^{3+} 的 Co_3O_4 正极,该正极在水系 $\text{ZnSO}_4+\text{CoSO}_4$ 电解质中的放电电压平台可以达到2 V^[54]。

对于水系可充锌电池高电压正极材料的研究目前还较少,要获得高能量密度水系可充锌电池,还可以通过配合电解液优化策略来实现。

1.1.7 其他正极材料

除了锰基材料、钒基材料、PBAs、聚阴离子化合物和有机化合物外,钴基材料^[54]、钼氧化物^[55]和金属硫化物^[56]等也可用作水系可充锌电池正极材料。但是钼氧化物和金属硫化物与锰基/钒基材料相比,循环稳定性较差与容量较低,并没有表现出明显的优势。

1.2 正极的储能机制

1.2.1 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制

Zn^{2+} 的离子半径约为 $0.74\text{ \AA}$,可以在层状或隧道状的晶体结构中发生可逆的嵌入/脱出反应。已有报道中,

很多锰基正极的储能机理为 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制。例如, Zhang等人^[25]报道了 $\beta\text{-MnO}_2$ 的储锌机制。首次放电时 Zn^{2+} 嵌入隧道结构的 $\beta\text{-MnO}_2$ 后不可逆地转变为层状Zn-buserite, 在随后的充放电过程中, Zn^{2+} 可逆的嵌入/脱出层状Zn-buserite(图1(a))。大部分Mn基正极材料如 $\alpha\text{-MnO}_2$ ^[23]、 $\beta\text{-MnO}_2$ ^[57]、 $\gamma\text{-MnO}_2$ ^[24]、 $\delta\text{-MnO}_2$ ^[58,59]、todorokite- MnO_2 ^[26]、 $\lambda\text{-MnO}_2$ ^[60]等的储锌机制都被报道为 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制, 具有高容量和高倍率性能, 为优异的储锌材料。

除锰基材料外, 许多钒基正极材料同样是基于 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制。层状 V_2O_5 在 ZnSO_4 电解液中放电时有明显的晶面间距变化与新相 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的形成, 推测其储能机制为 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制, 但 Zn^{2+} 的脱出并非完全可逆, 导致其充放电过程中的容量衰减^[61]。据报道, 基于 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制的钒基材料还包括 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[62]、 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ^[63]、 $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[64]、 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[65]、 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{VO}_4$ ^[66]、 $\text{Ca}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[36]、 $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[67]等。此外, Zn^{2+} 还能够在普鲁士蓝及其类似物^[68]和聚阴离子化合物中可逆地脱嵌^[69]。

1.2.2 转化反应机制

与典型的 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制不同, Pan等人^[70]检测到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和水系电解液中的 H^+ 之间的化学反应形成 MnOOH , 放电时溶液中的 OH^- 离子与 ZnSO_4 和 H_2O 反应形成 $\text{ZnSO}_4[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 以实现充电平衡。 Mn_3O_4 的储能机理也为转化反应机理^[71]。 Mn_3O_4 电极在首次完全放电时, Mn_3O_4 电极中的 Mn^{3+} 还原成 Mn^{2+} 生成 MnO , 同时 ZnSO_4 与电解液中的 H_2O 和 OH^- 离子反应形成 $\text{ZnSO}_4[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 薄片(图1(b))。另外, 在水系 $\text{Zn}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电池中, 存在 CoO 与 Co_3O_4 的可逆转化反应^[54]。放电时 Co_3O_4 和 H^+ 反应导致 CoO 的形成。

1.2.3 共嵌入/脱出机制

与非水系电解质相比, 水系电解质中存在相当多的质子(H^+), H^+ 在某些情况下可以参与氧化还原反应^[72]。研究表明, 在水系 $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池中, 存在 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出反应机制, 首先 H^+ 嵌入, 随后 Zn^{2+} 嵌入^[73]。由于 H^+ 和 Zn^{2+} 之间存在离子半径和反应动力学、热力学的差异, H^+ 嵌入比 Zn^{2+} 嵌入具有更小的过电势和电阻以及更快的离子扩散系数。这种反应机制使 $\alpha\text{-MnO}_2$ 具有出色的电化学性能。

在钒基正极($\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, NVO)中也观察到了 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出机制。如非原位XRD图(图1(c))所示, 由于 OH^- 与 ZnSO_4 和 H_2O 反应, 在放电过程中连续

形成 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相。为了达到电荷平衡, 剩余的 H^+ 则嵌入到NVO中^[74]。

此外, 在嵌 Zn^{2+} 的过程中, 还可能会发生 H_2O 分子与 Zn^{2+} 的共嵌入反应。Kundu等人^[5]发现当 $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电极浸入电解液时伴随着 H_2O 分子的嵌入, 在随后的放电过程中, Zn^{2+} 嵌入 $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 主体而 H_2O 分子脱出。 $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中嵌入的水分子降低了电极界面处电荷转移的活化能, 并起到静电屏蔽作用, 减轻了多价 Zn^{2+} 与主体骨架之间的静电相互作用, 有利于 Zn^{2+} 的嵌入。Shin等人^[75]和Tang等人^[45]发现嵌入的水分子会导致结构重排, 能够有效扩展锌离子快速传输的通道。有趣的是, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 浸入水系电解液时嵌入的 H_2O 分子是稳定的, 在放电/充电过程中, 可在 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 层间起到“支柱”的作用(图1(d))^[45]。

1.2.4 溶解/沉积机制

以上3种储能机制针对弱酸性水系电解液体系中的 Zn/MnO_2 电池, 都基于摇椅式电池中一个基本的假设: MnO_2 主体材料在离子嵌入过程中晶体结构保持稳定。这种假设导致体系中出现许多副反应和实验现象无法用已提出的机理模型进行合理解释。放电过程中, 有将近1/3的 MnO_2 会溶解在电解液中, 且在电解液中检测到大量的 Mn^{2+} , 与先前工作中提到的低Jahn-Teller效应、高晶体结构稳定性和容量保持率的解释相矛盾。另外, 尽管最近通过结构改性和表面涂覆等手段可使 MnO_2 获得较为优异的电化学性能, 但远未达到其理论比容量。本课题组通过深入研究水系 Zn/MnO_2 电池的储能机理发现: MnO_2 在微酸性电解液中的储能机制应为溶解/沉积机制与阳离子嵌入/脱出共存的机制。在首圈放电过程中, MnO_2 与 H_2O 反应生成 Mn^{2+} 和 OH^- , 出现的 OH^- 立即与周围的 ZnSO_4 反应转化为 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ZHS), 该过程将消耗 MnO_2 周围大量的 H_2O , 抑制后续循环过程中 MnO_2 的溶解; 在首圈充电过程中, 新生成的ZHS与 Mn^{2+} 反应生成birnessite- MnO_2 。在后续循环中, birnessite- MnO_2 代替 MnO_2 成为主体材料, 继续通过溶解/沉积反应进行储能(图1(e))。这种溶解/沉积机制主导了整体的能量存储过程, 贡献大部分的比容量, 而 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 嵌入/脱出反应只限于发生在残留的未溶解的 MnO_2 中, 且在整个过程中其容量贡献较小。经过酸洗去除电极表面的放电产物ZHS后重新组装电池进行了非原位充放电测试, 发现ZHS通过控制活性水的方式抑制了溶解反应的进行, 使得整个系统难以达到理论容量。但同时ZHS也吸收了溶液中大量生成

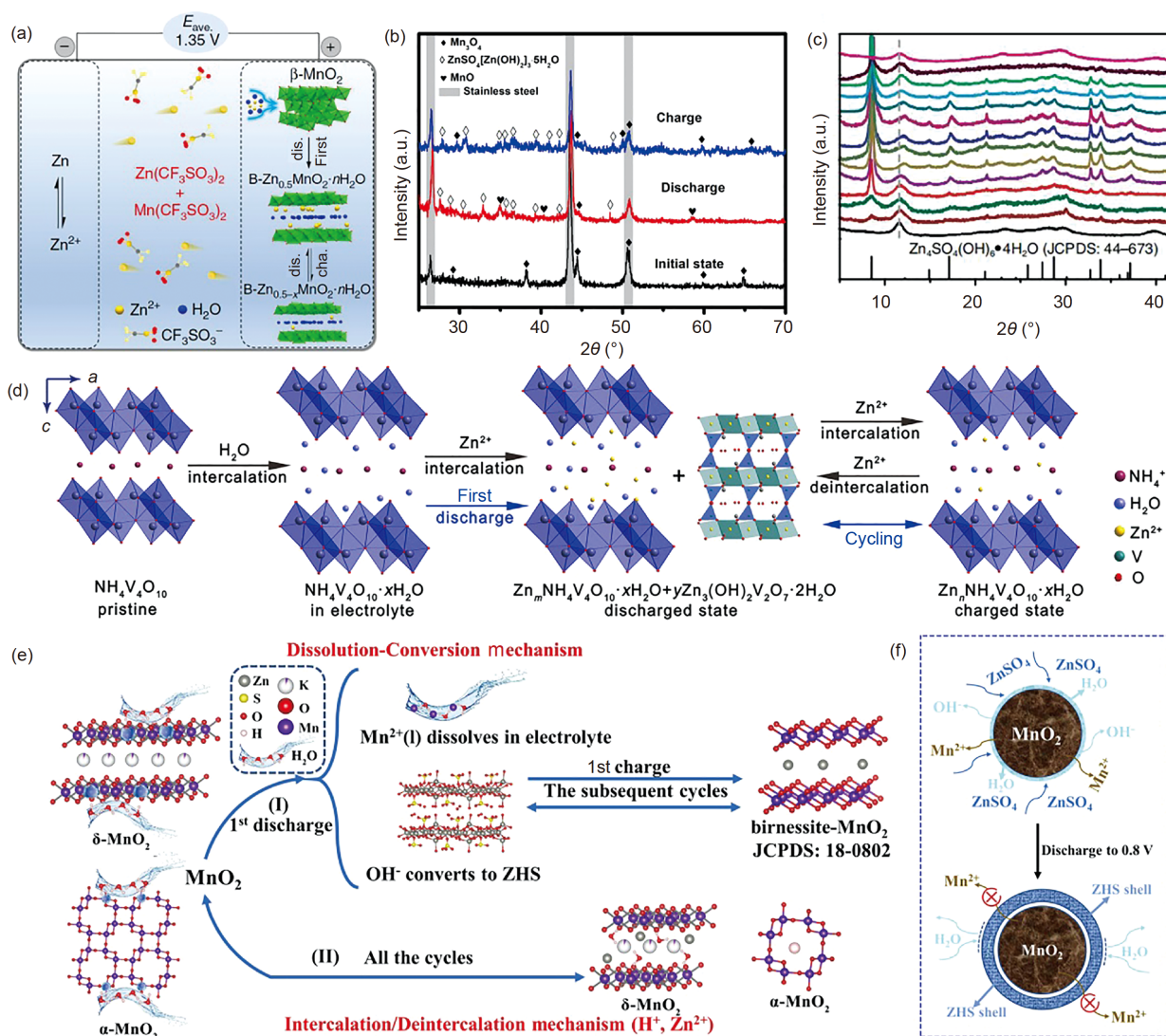


图 1 (网络版彩色)水系可充锌电池正极的 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制、转化反应机制、共嵌入/脱出机制、溶解/沉积机制. (a) $\beta\text{-MnO}_2$ 充放电过程中的反应机理图^[25], Copyright 2017, Macmillan Publishers; (b) Mn_3O_4 充放电过程中的非原位XRD谱图^[71], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (c) $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 充放电过程中的非原位XRD谱图^[74], Copyright 2018, Macmillan Publishers; (d) $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 充放电过程中的反应机理图^[45], Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry; (e) Zn/MnO_2 电池储能机理示意图; (f) $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ZHS)对反应起到作用的图解^[76], Copyright 2020, Elsevier Ltd.

Figure 1 (Color online) The Zn^{2+} insertion/extraction mechanism, chemical conversion reaction mechanism, co-insertion/extraction mechanism and dissolution/deposition mechanism of cathodes of aqueous rechargeable zinc batteries. (a) Schematic of the Zn^{2+} insertion/extraction process in $\beta\text{-MnO}_2$ during cycling. Adapted from Ref. [25], Copyright 2017, Macmillan Publishers; (b) *ex situ* XRD patterns at discharge/charge states of the Mn_3O_4 electrode. Adapted from Ref. [71], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (c) *ex situ* XRD patterns at different discharge/charge states of the $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ electrode. Adapted from Ref. [74], Copyright 2018, Macmillan Publishers; (d) schematic of the intercalation of H_2O molecules and the Zn^{2+} insertion/extraction process in $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ during cycling. Adapted from Ref. [45], Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry; (e) the schematic illustration of energy storage mechanism in Zn/MnO_2 battery; (f) the schematic illustration of the role of $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ZHS) in the discharge process. Adapted from Ref. [76], Copyright 2020, Elsevier Ltd.

的 OH^- 离子, 对整个反应动力学起到了复杂而至关重要的作用(图1(f))^[76].

1.2.5 混合离子储能机制

由于水合锌离子在正极中的嵌入/脱出动力学较为

缓慢, 一些正极材料并不能很好地适应 Zn^{2+} 嵌入/脱出, 因此研究人员提出使用混合离子电解液以构建水系混合离子电池^[77]. 该类电池体系的负极使用Zn金属, 电解液为Zn盐与其他盐溶液(常见有钠盐、铵盐等)的混合

溶液, 正极通常为嵌入型材料, 在充放电过程中Zn负极发生 $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 的可逆反应, 正极可逆地嵌入/脱出 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等离子。

1.2.6 其他储能机制

本课题组^[40]率先在水系 $\text{Zn}/\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 电池中发现取代/嵌入共反应储能机制, 发现 Zn^{2+} 的嵌入不仅会使 $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 中的 Ag^+ 被 Zn^{2+} 部分取代生成新相 $\text{Zn}_2(\text{V}_3\text{O}_8)_2$, 还会进一步嵌入到 $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 和新相 $\text{Zn}_2(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ 结构中(图2(a), (b)), 从而实现更多电荷转移。由于 Zn^{2+} 驱动的还原/取代反应, 高导电性的 Ag^0 可以均匀在整个电极内原位形成, 从而提高其导电性, 因此水系

$\text{Zn}/\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 电池表现出优越的倍率性能和高容量。后续工作发现在水系 $\text{Zn}/\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电池中存在类似的还原置换反应行为^[78]。

目前关于水系可充锌电池反应机理的研究大部分都是基于阳离子氧化还原反应, 而阴离子氧化还原反应也同样值得关注。Wan等人^[79]报道了基于 VOPO_4 材料的高度可逆水系可充锌电池。该研究工作使用 $21 \text{ mol L}^{-1} \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/1 \text{ mol L}^{-1} \text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 高浓度电解液将 O_2 析出电位提高到2.6 V, 远高于 O^{2-} 氧化的理论电位, Zn/VOPO_4 电池可以充电到2.1 V而不会析出 O_2 。 VOPO_4 在低电压区间(0.8~1.8 V)的充放电过程中,

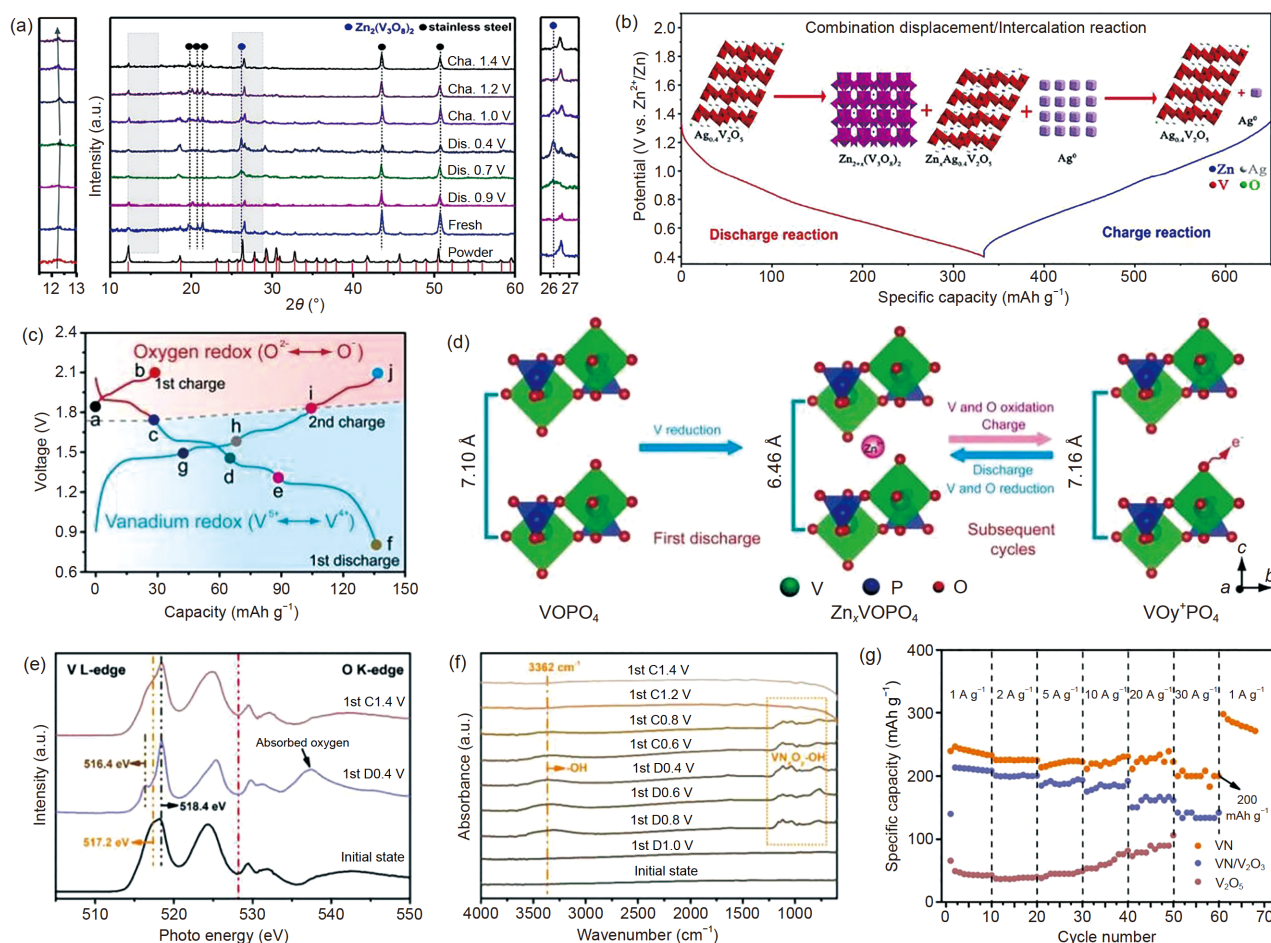


图 2 (网络版彩色)水系可充锌电池正极的其他储能机制。 $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 充放电过程中的非原位XRD谱图(a)和反应机理图(b)^[40], Copyright 2019, Elsevier B.V.; (c) Zn/VOPO_4 电池在0.05 A g⁻¹下的充放电曲线; (d) VOPO_4 充放电过程中氧化还原机理图^[79], Copyright 2019, Wiley-VCH; (e) VN_xO_y 充放电过程中的VL边和OK边的X射线近吸收边精细结构(NEXAFS)谱图; (f) 电极表面的漫反射红外傅里叶变换(DRIFT)谱图; (g) VN_xO_y 、 $\text{VN}/\text{V}_2\text{O}_5$ 和 V_2O_5 的倍率性能^[80], Copyright 2019, Wiley-VCH

Figure 2 (Color online) Other energy storage mechanisms of cathodes of aqueous rechargeable zinc batteries. *Ex situ* XRD patterns at different discharge/charge states of the $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ electrode (a) and schematic of combination displacement/intercalation mechanism of $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ (b) during discharging/charging process. Adapted from Ref. [40], Copyright 2019, Elsevier B.V.; (c) the charge-discharge curves at 0.05 A g⁻¹ of aqueous Zn/VOPO_4 battery; (d) oxygen and vanadium redox chemistry in aqueous Zn/VOPO_4 battery. Adapted from Ref. [79], Copyright 2019, Wiley-VCH; (e) VL-edge and OK-edge NEXAFS spectra; (f) DRIFT spectra of electrode surface of VN_xO_y at different states; (g) rate capabilities of VN_xO_y , $\text{VN}/\text{V}_2\text{O}_5$, and V_2O_5 . Adapted from Ref. [80], Copyright 2019, Wiley-VCH

Zn^{2+} 在 VOPO_4 材料中进行脱嵌反应,伴随着 V^{5+} 与 V^{4+} 的相互转化;而当电压区间扩展到2.1 V,在1.8~2.1 V的区间没有 Zn^{2+} 的脱嵌反应而会发生 VOPO_4 中 O^{2-} 的氧化还原反应($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{O}^-$)(图2(c)). O^{2-} 的氧化还原反应的引入不仅可以提高电池的容量和工作电压,还可以确保 VOPO_4 结构的可逆变化, VOPO_4 在充放电过程中氧化还原机理如图2(d)所示.

本课题组^[80]最近报道了一种表面氧化的氮化钒(VN_xO_y)用作水系可充锌电池正极材料.在充放电过程中, Zn^{2+} 与 H^+ 在 VN_xO_y 中可逆地脱嵌过程会伴随着 V^{3+} 与 V^{2+} 之间相互转化(图2(e)),并且 VN_xO_y 材料表面还会与 OH^- 发生赝电容氧化还原反应,形成 $\text{VN}_x\text{O}_y\text{-OH}$,同时伴随着 N^{3-} 与 N^{2-} 之间的氧化还原反应(图2(f)).得益于这种先进的储能机制, $\text{Zn}/\text{VN}_x\text{O}_y$ 展现出了极为优异的倍率性能(在30 A g^{-1} 的电流密度下容量达到200 mAh g^{-1} ,图2(g)).

1.3 正极材料存在的问题

1.3.1 正极材料的溶解

目前,尽管水系可充锌电池正极材料的研究取得了较大进展,但仍然有一些棘手的问题尚需解决,比如正极材料的溶解等问题.

正极材料的溶解主要发生在锰基材料与钒基材料中.电极材料的溶解一方面会不可避免地导致电极上活性物质的流失,另一方面溶解的过渡金属离子可能会沉积在负极表面导致严重的钝化,造成电化学性能的下降与电池寿命的降低.锰溶解是由于循环过程中的结构转变和歧化反应引起的,会导致容量衰减.钒溶解与循环时间有关,循环时间越长,溶解越严重.因此,通常在低电流密度下循环会出现严重的容量衰减^[81,82].相反,在高电流密度下,快速的充放电速率减缓了钒溶解,从而能够获得稳定的长循环性能^[83],钒溶解可能是许多钒基材料循环性能不佳的原因之一.

通过在电解液中预先加入一些相关的盐可以有效抑制材料的溶解. Pan等人^[70]在 ZnSO_4 电解液中加入 MnSO_4 配制成2 mol L^{-1} ZnSO_4 + 0.1 mol L^{-1} MnSO_4 溶液作为 Zn/MnO_2 电池电解液. 0.1 mol L^{-1} MnSO_4 可能为电极与电解液之间的Mn溶解提供一种平衡,有效抑制 MnO_2 的溶解. Wan等人^[74]的研究表明,在 ZnSO_4 电解液中加入 Na_2SO_4 可以很好地抑制 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的溶解(图S2(a)). 在 ZnSO_4 电解液加入不同浓度的 Na_2SO_4 时,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 对正极溶解的抑制效果最好, NaV_3

$\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 电极浸入1 mol L^{-1} ZnSO_4 + 1 mol L^{-1} Na_2SO_4 电解液中24 h后,溶液仍是澄清透明的(图S2(b)),因而可以有效提升电极的循环稳定性.

对电极材料进行表面包覆也是保护电极的一种有效策略,比如碳包覆^[84]、石墨烯包覆^[85,86]等.除此之外,本课题组^[87]发现通过在锰氧化物中引入 K^+ 形成 $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 可以很好地抑制Mn溶解. K^+ 可以稳定地嵌入锰酸钾的隧道中并与 MnO_6 多面体结合,从而提升其结构稳定性(图S2(c)).与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相比, $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 电极在电解液中Mn的含量明显减少并且在50圈之后保持稳定(图S2(d)).

虽然目前已有多种方法解决活性材料溶解的问题,但目前的方法仍然有其局限.一般来说,稳定的晶体结构通常在热力学上是难以溶解的,因此通过掺杂或引入阴离子来构建具有更稳定V-O或者Mn-O键可能是解决钒基或锰基材料溶解的潜在策略.

1.3.2 Zn^{2+} 与主体结构之间的静电作用

由于 Zn^{2+} 具有较高的电荷密度,其与电极材料之间会产生较强的静电作用力,并且 Zn^{2+} 在晶格中扩散较慢,容易在晶格中积累.一旦主体材料中积累的 Zn^{2+} 达到临界量,就会发生一些不可逆的相变.如钒基正极中经常出现的典型新相为 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,这可能是由于在 Zn^{2+} 嵌入过程中, Zn^{2+} 与钒氧层之间的具有强相互作用(键),并伴随着与水分子的反应. Zn^{2+} 难以从 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 ZnO_6 八面体中脱出,因此 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有电化学惰性,在一定程度上不利于电化学反应的进行.研究发现, $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 水溶液系统的初始循环中是可逆的,但仅在30个循环之后,由于不可脱嵌的锌离子和水分子在循环中的积累,在晶体晶格中形成的 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在随后的循环中不再可逆,这一现象可能是导致容量下降的原因^[45],在PBAs^[88]和锰基材料^[23,25]中也有类似现象.

此外,具有高电荷密度和强静电相互作用的锌离子还容易与钒酸盐中的氧原子键合,导致钒酸盐结构中的嵌入离子从晶格中挤出,溶解在电解液中^[74].嵌入的金属离子的稳定性与氧原子的连接方式有关.单键连接的氧原子通常表现出比三键连接的氧原子更强的与金属离子的相互作用,因此,仅包含单键连接的氧原子的隧道状 $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ 比层状 NaV_3O_8 型化合物表现出更好的 Na^+ 离子稳定性^[42].

1.3.3 副产物

在水系电解液中连续充放电后,正极上可能会有

副产物产生。钒基材料^[64]和锰基材料^[89]在循环过程中都观察到 $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZHS)的产生。目前关于ZHS副产物的产生方式及其在电化学反应过程中的影响仍存在争议。一些研究人员认为, 放电后电解液的pH升高是生成ZHS副产物的原因, 随着充电过程中的pH降低ZHS副产物会可逆地溶解在电解液中^[31]。Kundu等人^[90]提出ZHS是溶解氧与电解液中的 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 OH^- 之间发生副反应而形成的, 这一过程中ZHS可逆的产生/溶解几乎不贡献容量。ZHS的电导率低^[91], 虽然在充放电过程中ZHS副产物的可逆产生/溶解不会显著阻碍后续循环中锌离子的嵌入^[70], 但是循环过程中ZHS的持续积累将不可避免地引起电解液的永久消耗, 阻碍离子传输的路径并导致电化学阻抗的增加^[92]。ZHS副产物的产生还会导致电极的体积膨胀, 从而加剧机械应力^[93], 降低长期循环性能。构建具有多孔形态的电极可以提供更多的 Zn^{2+} 反应活性位点并降低阻抗^[94], 并且其多孔结构可以容纳更多的副产物沉淀, 在一定程度上能够降低副产物对电化学过程中的不良影响。

在水系可充锌电池中, 对副产物的研究很少, 但可

以肯定的是, 副产物的不可逆形成会影响水系可充锌电池的电化学性能。减少副产物的产生对于提高水系可充锌电池的性能十分重要。

1.4 正极材料改性策略

1.4.1 预嵌客体

如前文所述, 对钒基材料预嵌离子已进行了大量的研究工作, 通过在宿主材料中预嵌金属离子可为锌离子提供宽阔而稳定的内部空间, 并且有效稳定其晶体结构^[41]。

通过控制合成方法, 可在 V_xO_y 层间引入结构水, 通过溶剂化作用降低嵌入的 Zn^{2+} 的有效电荷密度, 从而减弱 V_xO_y 层与 Zn^{2+} 之间的静电相互作用。同时, 水分子可以扩大层间间距, 促进 Zn^{2+} 在 V_xO_y 层之间的扩散^[95]。

由于在水系环境中水分子的共嵌入会使二氧化锰在循环过程发生相转变, 转变为含水的层状氧化锰相, 该相再进一步嵌入水合锌离子后会导致结构坍塌。针对这一问题, 研究人员将PANI作为客体材料嵌入纳米层状二氧化锰, 有效拓宽了二氧化锰的扩散通道(图3

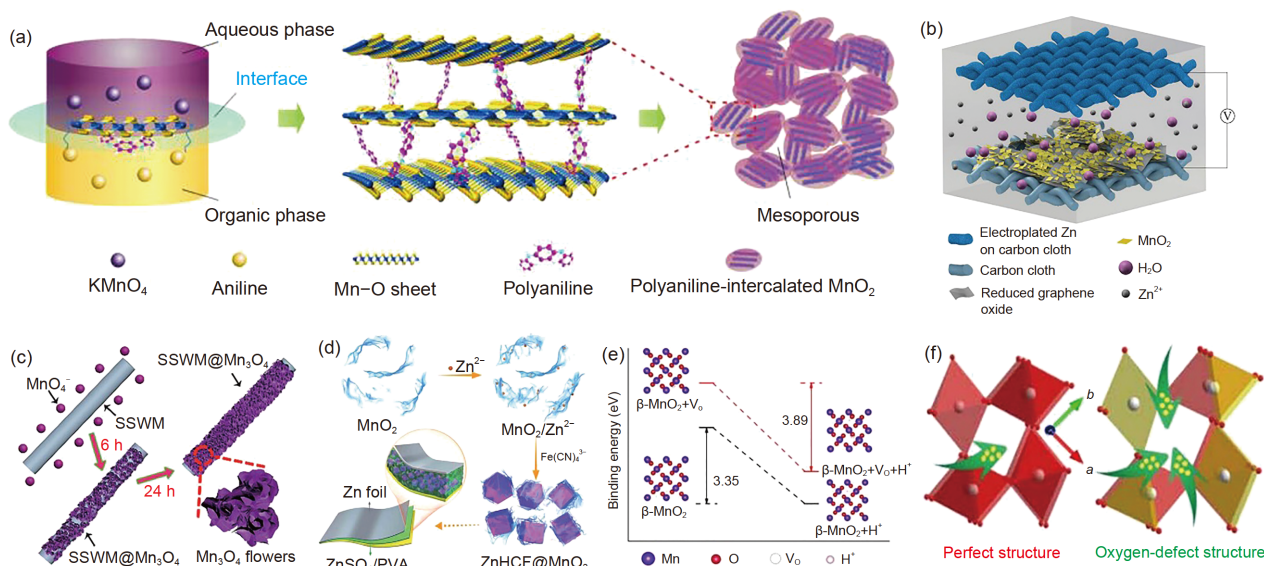


图 3 (网络版彩色)水系可充锌电池正极材料改性策略。(a) 聚苯胺(PANI)嵌入纳米层状二氧化锰的制备过程^[96], Copyright 2018, Macmillan Publishers; (b) 碳布上生长 MnO_2 /还原石墨烯(rGO)材料用作水系可充锌电池正极材料的示意图^[103], Copyright 2018, Springer Nature; (c) 复合不锈钢网的 Mn_3O_4 的制备过程^[71], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (d) MnO_2 纳米片包裹的 ZnHCF 的制备过程^[104], Copyright 2017, the Royal Society of Chemistry; (e) 有无氧缺陷的 $\beta\text{-MnO}_2$ 中 H^+ 嵌入能垒计算结果; (f) H^+ 嵌入有无氧缺陷的 $\beta\text{-MnO}_2$ 的扩散示意图^[105], Copyright 2019, Elsevier B.V.

Figure 3 (Color online) Effective strategies to optimize the performance of cathode materials of aqueous rechargeable zinc batteries. (a) Preparation of the PANI-intercalated MnO_2 nanolayers. Adapted from Ref. [96], Copyright 2018, Macmillan Publishers; (b) schematics of the Zn- MnO_2 /rGO battery. Adapted from Ref. [103], Copyright 2018, Springer Nature; (c) preparation of stainless steel welded mesh@ Mn_3O_4 . Adapted from Ref. [71], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (d) preparation of ZnHCF @ MnO_2 composite. Adapted from Ref. [104], Copyright 2017, the Royal Society of Chemistry; (e) calculated H^+ insertion energy barriers for $\beta\text{-MnO}_2$ with or without oxygen vacancy; (f) schematic illustration of H^+ ions diffusion paths in $\beta\text{-MnO}_2$ with perfect and oxygen-defect structure. Adapted from Ref. [105], Copyright 2019, Elsevier B.V.

(a)), 表现出良好的循环稳定性^[96].

1.4.2 纳米结构调控

纳米材料具有高比表面积、优良电子与离子电导率、较小的质量与体积等优点, 这有助于缩短电子与离子的传输路径, 加快传输速度、降低界面极化效应, 从而提升倍率性能与能量密度. 近年来, 研究人员对不同纳米尺度形貌的正极材料在水系可充锌电池中的应用进行了研究, 包括纳米带、纳米管、纳米线等^[37,97,98]. Wang等人^[99]通过对 MnO_2 单原子层进行剥离与重新堆积, 制备了二维类纸式的纳米流体通道结构. 纳米流体通道中的空隙有助于缓解结构压力与锌离子脱嵌过程中造成的体积变化, 减少循环过程中的不可逆结构变化. 此外, 研究表明具有非晶态性质的无定型正极材料也具备优异的电化学性能.

1.4.3 复合材料

将正极材料与其他材料进行复合可以从多个方面提高其性能^[100,101]. 碳包覆是一种提高 MnO_2 电化学性能的有效方法, 碳包覆层不仅可以提高电极材料的导电性, 而且可以抑制锰在放电反应中的溶解, 提高电极的循环性能^[102]. Huang等人^[103]使用真空过滤法在碳布上生长 MnO_2 /还原石墨烯(rGO)材料用作水系可充锌电池正极材料(图3(b)), rGO不仅提高了电极材料的导电性, 而且通过增大电极比表面积增强了赝电容效应. 本课题组^[71]最近研究了生长在不锈钢网上的 Mn_3O_4 在水系可充锌电池中的应用(图3(c)). 所制备的电极活性物质直接与集流体接触, 提高了电极导电性, 且无需黏结剂与导电剂, 可以提高电池性能. Lu等人^[104]使用原位共沉淀法制备了 MnO_2 纳米片包裹的 ZnHCF (图3(d)), 提高了电极的赝电容效应和力学稳定性. 由于两种化合物的协同效应, 使 ZnHCF 的电化学性能得到了极大的提高.

1.4.4 缺陷控制

由于晶体结构的原因, 一些锰基材料如 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 ZnMn_2O_4 难以嵌入锌离子. 针对这一问题, 本课题组^[105]通过计算发现 $\beta\text{-MnO}_2$ 在水系可充锌电池中的储能机制更倾向于 H^+ 的嵌入而不是 Zn^{2+} 嵌入(图3(e)), 在 $\beta\text{-MnO}_2$ 中引入氧缺陷能够增加 H^+ 嵌入通道, 提高 H^+ 的嵌入量(图3(f)), 从而提高反应动力及放电容量. 此外将阳离子缺陷引入 ZnMn_2O_4 可以降低锌离子嵌入的静电势垒, 促进锌离子在 ZnMn_2O_4 晶体结构中的扩散^[106]. 另外, 从 ZnMn_2O_4 正极中提取氧阴离子可以增加 Zn^{2+} 在晶格中的静电斥力, 有利于 ZnMn_2O_4 中 Zn^{2+} 的快速脱嵌, 形成 Zn 空位^[107].

1.4.5 原位电化学法

如前文所述, PBAs循环寿命短、倍率性能差, 这可能是由于多价离子活性位点不能完全被活化与利用. Yang等人^[108]发现高压扫描能有效地激活水系可充锌电池中 FeHCF 正极的C配位Fe. 经过2.3 V的高压扫描后, Zn-FeHCF 电池容量明显增加.

本课题组通过预充电诱导的方法在 MnO 中创造大量的锰缺陷, 将储锌电化学惰性的 MnO 转化为高储锌电化学活性的 $\text{Mn}_{0.61}\square_{0.39}\text{O}$ ($\square$ 指Mn缺陷)(图S3(a), (b)), 实现 Zn^{2+} 的快速嵌入/脱出^[28]. 通过DFT计算证明 Zn^{2+} 很难在不含缺陷的 MnO 中嵌入, 而锰缺陷的形成成为 Zn^{2+} 嵌入提供了大量的扩散通道和储锌位点(图S3(c)).

此外, 可以通过预充电技术使得 Ca_2MnO_4 正极结构中的钙离子脱出, 原位生成一种单一成分的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 界面保护层包覆 Ca_2MnO_4 正极(图S3(d)). 正极保护层的构建, 有效抑制了材料的溶解, 与此同时, 该保护层有利于降低阻抗、改善界面能、降低活化能, 从而提高电池倍率性能和循环性能^[109].

这些结果揭示了原位电化学法对正极材料性能提高具有重要的作用, 为发展高容量、长循环的水系可充锌电池正极提供了技术实现途径.

2 锌负极

锌金属负极具有资源丰富、成本低、环境友好、氧化还原电位低、理论容量高等优点, 并且在水系电解液中具有较好的耐腐蚀性. 然而, 金属锌在水系电解液体系中仍存在着许多问题. 在这一部分中, 将介绍锌负极面临的问题, 并总结已有的关于锌负极的改性策略.

2.1 锌金属负极存在的问题

2.1.1 锌枝晶

锌枝晶的形成是由于负极表面不均匀的电场分布和吸附在负极表面锌离子不受限制的二维扩散导致^[110]. 具体来说, 即锌离子趋向于在负极上能量有利的电荷转移位点进行沉积, 形成初始的小凸起, 为了减小表面能, 后续的锌离子也倾向于集中在这些小凸起处沉积, 使其逐渐生长, 成为初步的枝晶. 由此引发的“尖端效应”会进一步加剧负极表面电场分布的不均匀程度, 使得枝晶进一步长大, 导致容量衰减, 甚至是发生短路^[111]. 这类枝晶如果从负极表面断裂, 还会导致

“死锌”的产生。

关于中性与弱酸性电解液体系中是否存在锌枝晶的问题曾引起争论,一部分学者断言锌枝晶存在且影响恶劣,而另一部分学者则声称锌金属负极在未加任何保护的情况下具有极好的循环稳定性。针对这一问题, Yang等人^[112]通过探究不同充放电条件下的锌枝晶(图S4(a))得出结论: 在较小的电流密度或负载量下, 锌枝晶可能不会成为问题, 而在较大的电流密度下锌枝晶则可能会迅速破坏电池(图S4(b), (c))。此外, 他们提出了在大电流密度循环的过程中进行一定圈数的小电流密度循环, 可有效地延长电池的循环寿命(图S4(d))。

2.1.2 腐蚀与钝化

锌金属负极的腐蚀与钝化会降低负极的利用率, 影响电池的电化学性能, 是负极中不可忽视的问题。锌金属在水系电解质中的腐蚀主要分为自腐蚀和电化学腐蚀^[110]。在碱性电解液中, 由于ZnO/Zn的氧化还原电位低于析氢电位, 会有明显的自腐蚀现象存在^[12]。而在中性和弱酸性电解液中, 这类自腐蚀影响相对较小, 我们更为关注的是电化学腐蚀。

在放电过程中, 锌金属负极进行着由金属锌(Zn^0)到锌离子(Zn^{2+})的转变, 负极附近小范围内电解液中的锌离子浓度相对较大, 局部会带有净的正电荷, 吸引着电解液中的 OH^- 以及电解液中的阴离子(如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等)发生络合反应, 生成电化学腐蚀产物^[113], 如常见的羟基硫酸锌、氢氧化锌、氧化锌(图S4(e))。这类腐蚀副产物通常在电解液中的溶解度都不高, 同时导电性也不好, 当其在电解液中过饱和而沉积到负极表面时, 不可避免地会覆盖一些负极反应活性位点, 进而减慢负极处的电子和离子传输, 从而造成负极的钝化。这类不可逆的腐蚀和钝化往往还会导致电解质的消耗^[114]。

2.1.3 析氢

析氢与锌离子的沉积是处于竞争地位的一对反应^[115]。析氢现象的存在会降低负极沉积/剥离的库伦效率, 使得负极侧的锌金属不断损耗, 为了保证电池的正常循环, 往往需要提供远超理论需要量的锌, 这也是现今水系可充锌电池负极侧用过量锌片的重要原因之一^[116]。此外, 气体的产生对于扣式电池等密闭电池体系有着极其恶劣的影响, 会导致电池内气压升高, 直接导致电池胀裂、破坏。析氢还会导致电解液中局部pH的升高, 这也是2.1.2中提及的电解液中 OH^- 的重要来源。

根据金属锌在水系溶液中的甫尔拜图^[9]可知, 随着

pH的增大, 在金属锌表面析氢的临界电位不断减小(图S4(f)), 这表明酸性环境相比于碱性环境更易于析氢。虽然金属锌属于高析氢过电位金属, 但在实际电池循环中, 因为电极表面粗糙程度、工作条件、温度、pH变化等一系列因素, 析氢在水系可充锌电池中也不可避免^[117]。

2.2 锌负极改性策略

2.2.1 界面修饰

表面包覆和界面改性都是重要的锌负极研究策略。在锌负极表面上构建多孔保护层, 如纳米多孔碳酸钙^[118], 能够使电解液均匀渗透, 从而进行均匀的电化学沉积, 获得平整的纳米晶沉积层, 而不是粗大的晶粒或锌枝晶, 从而显著延长电池寿命(图S5(a))。此外, 在锌箔表面通过原位或非原位的方法构筑绝缘纳米保护层也有利于缓解锌枝晶和锌腐蚀。例如, 沉积在锌负极表面的超薄二氧化钛层可以有效避免锌直接暴露在电解液中^[119], 从而抑制了锌沉积时负极表面析氢, 减轻了锌的腐蚀、钝化和枝晶生长(图S5(b), (c))。

除了这类无机矿物涂层, 碳因为导电性好、质量轻也被作为涂层材料广泛使用。无论是碱性电解液中的碳壳包裹^[120], 还是中性与弱酸性电解液中的碳层涂覆^[121], 均能有效地改善负极的性能, 但其中所蕴含的机理却大不相同。碳壳主要是作为离子筛“挑选”通过的离子(图S5(d)~(f)), 而涂覆的碳层则多是作为形核点和锌/副产物的储层(图S5(g))。

分析已有的涂层材料, 认为未来的涂层材料应将只导离子而不导电子的涂层材料作为大力发展的方向。理由如下: (1) 因为这类涂层只导离子而不导电子, 锌离子的沉积位置会在负极/涂层之间, 而不是涂层/电解液界面处, 避免了与电解液的直接接触。(2) 锌离子通过这类涂层时就完成了去溶剂化过程, 减少了锌沉积处活性水分子参与的副反应。以此为指导, 本课题组^[122]采用电子绝缘而离子导通的高岭土涂层(KL)得到极其稳定的耐腐蚀无枝晶锌负极(图S6(a), (b))。均一孔结构的层片高岭土对锌离子起到筛分作用, 以达到定向均匀沉积目的(图S6(c), (d))。除此, KL涂层还避免电极与电解液的直接接触, 减少活性水参与的自腐蚀以及电化学腐蚀等副反应发生。本课题组^[123]还发现具有三维网状结构ZnO功能修饰界面的锌负极(图4), 具有更快的沉积/迁移反应动力学、析氢惰性和高度可逆性。

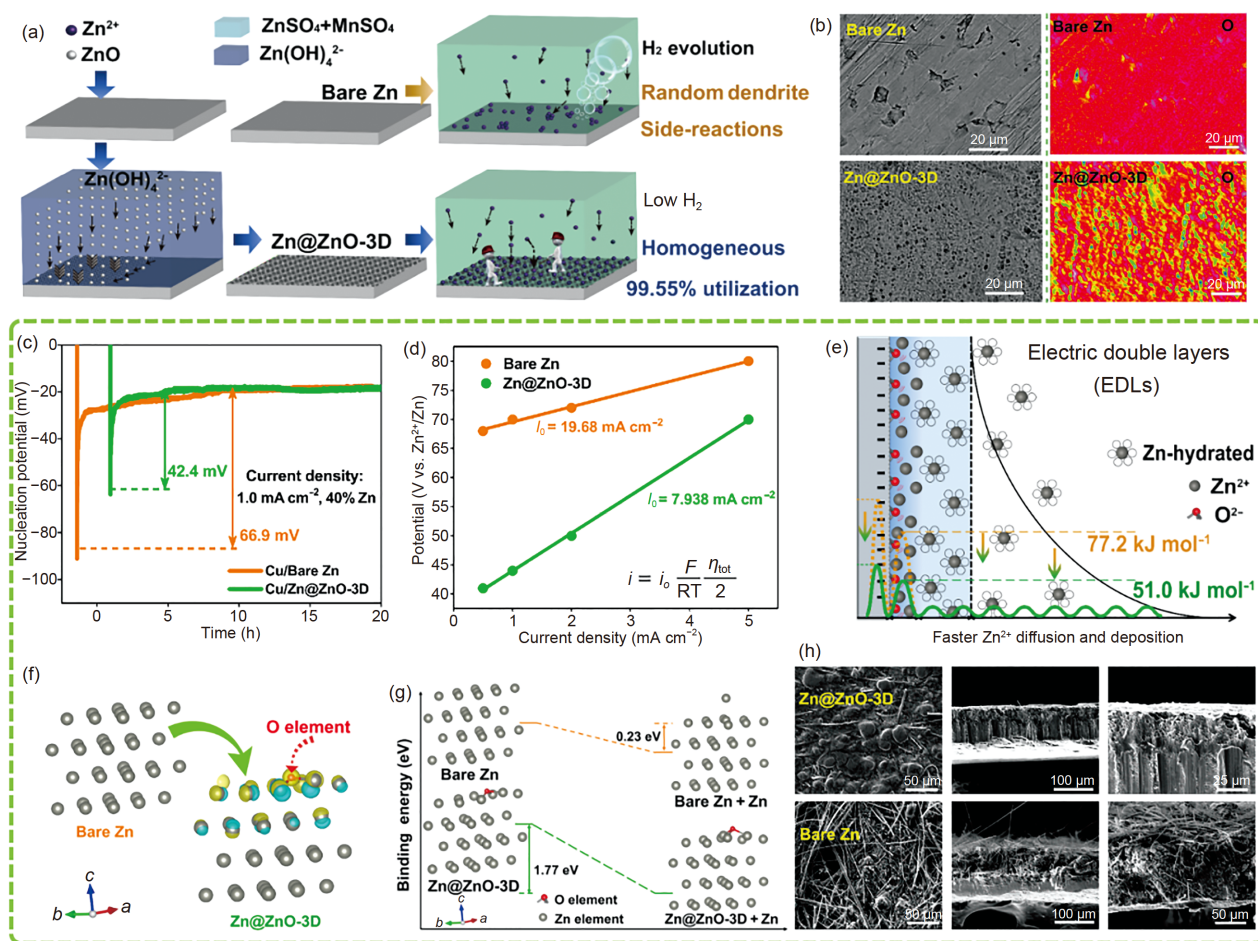


图 4 (网络版彩色) 三维网状结构ZnO功能修饰界面的锌负极。(a) Zn@ZnO-3D负极的制备流程和锌离子在负极沉积过程示意图; (b) 对应的SEM和电子探针EPMA对比图; (c) 离子在Zn@ZnO-3D和纯锌的形核能垒; (d) 交换电流密度对比图; (e) 负极附近双电层结构和相应的活化能势垒; (f) 第一性原理计算Zn@ZnO-3D上的电荷密度分布; (g) 纯锌和Zn@ZnO-3D电极的Zn离子结合能对比图; (h) 全电池循环500次后负极SEM对比图^[123], Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry

Figure 4 (Color online) Zn anode modified by three-dimensional nanoporous ZnO architecture. (a) Preparation process of Zn@ZnO-3D anode and schematic diagram of Zn²⁺ deposition process on anode; (b) SEM and EPMA mapping images of bare Zn and Zn@ZnO-3D anode; (c) nucleation barrier of ion on Zn@ZnO-3D and bare Zn; (d) comparison image of exchange current density; (e) electric double-layer structure near the anode and corresponding activation energy barrier; (f) first-principles calculation of charge density distribution on Zn@ZnO-3D anode; (g) Zn²⁺ binding energy comparison of bare Zn and Zn@ZnO-3D anode; (h) SEM image comparison of anode after 500 cycles in full battery. Adapted from Ref. [123], Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry

2.2.2 结构优化

三维结构电极因为能产生均匀的电场分布, 使离子均匀沉积而被广泛运用于多种电池体系中^[124]。三维锌负极的构造是负极改性上极其重要的手段。三维锌负极可以分为纯锌金属的三维泡沫锌负极(以下简称泡沫锌)以及三维基底电镀锌而得到的三维镀锌负极。

泡沫锌主要应用在碱性电解液中, 虽然可以得到很高的锌理论容量利用率(~90%)^[125], 但由于刚性基底的缺失, 泡沫锌负极的结构在反复的充放电循环中会逐渐毁坏而失去作用, 这种结构的破坏在大电流密度

和高放电深度下更易发生。对于三维镀锌负极, 已经研究的基底包括碳基底, 如碳布^[126]、石墨毡片^[127]、碳纳米管^[128]; 金属基底, 如泡沫铜、碱预腐蚀的铜箔^[129-131], 以及金属-有机框架(MOFs)类材料^[132]等。这类三维镀锌负极可以很好地解决三维结构在循环中不稳定的问题, 并依赖于基底的特性可以相应的应用于一些领域, 如碳布镀锌负极在基于碱性电解液及温和水系电解液的柔性电池锌负极研究中均颇具热度^[126]。但这类柔性碳基底因为价格的原因可能仍需要寻找合适的替代品。虽然三维锌负极具备着上述的一系列优点, 但不可避

免地,随着比表面积的增加,负极上的析氢反应位点数目也会增多,这会导致析氢速率的增大^[133]。

2.2.3 锌合金化

通过合理的合金结构设计,获得高性能锌合金负极也是抑制锌枝晶生长和腐蚀钝化的有效手段。Wang等人^[134]设计了一种具有交替Zn、Al片层结构的共晶锌合金负极材料($\text{Zn}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金)。Zn和Al薄片在充电/放电过程中发挥不同的作用:Zn片层负责提供 Zn^{2+} 电荷载体,而Al片层则充当2D承载骨架来容纳Zn的沉积。Al片层的存在可以显著抑制Zn负极的钝化、减少负极界面处ZnO或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成,在Al片层表面上原位形成的绝缘 Al_2O_3 能够抑制 Zn^{2+} 在Al/ Al_2O_3 核壳上发生电还原、削弱Zn沉积过程的局部电荷密度,使 Zn^{2+} 的沉积均发生在Zn位点上,实现了对锌枝晶的持续抑制和消除(图S7(a))。使用 K_xMnO_2 正极与 $\text{Zn}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金负极匹配的全电池,表现出优异的电化学性能(图S7(b)~(e))。这种新型的共晶合金负极的设计策略为制备长寿命、无枝晶的锌负极材料提供了有益的启示与思考,对发展高性能可水系锌电池具有重要的指导意义,值得进行更为深入的挖掘与探索。

3 电解质优化

水系可充锌电池采用的水系电解液成本低、安全性好、离子电导率高,但是由于大量活性水的存在,容易产生正极溶解、锌负极枝晶、腐蚀和钝化等问题,并且水系电解液的电压窗口太窄($\sim 1.23\text{ V}$),无法达到较高的工作电压。因此,为了抑制副反应、缓解正极材料的溶解,保证良好的电化学性能,研究人员也开展了对水系可充锌电池电解液的优化改性研究,包括电解液的成分优化、浓度调控、使用凝胶电解质和全固态电解质等。

3.1 电解液成分优化

电解液成分优化将从三方面展开介绍,一是作为电解液主体溶质的锌盐的选择,二是具有额外功能的添加剂的使用,三是电解液溶剂的优化。

3.1.1 锌盐的选择

在电解液中,除了锌离子以外,不同的阴离子本身的性质及它们与正负极之间的兼容性也会对电池的性能产生重要影响。本课题组^[61]使用了不同的电解液(ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)组装电池,发现其对 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池性能具有明显的影响。如图S8(a)所

示,在 ZnSO_4 电解液中电池可以表现出更好的电化学性能。这是由于 SO_4^{2-} 离子本身比 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 离子具有更高的稳定性,并且其与正负极之间也具有良好的兼容性,因此可以获得更好的可逆性和更快的锌离子沉积/溶解动力学行为。而 NO_3^- 离子由于具有强氧化性,很容易造成锌负极的腐蚀从而影响电池的性能^[88]。

但是使用 ZnSO_4 电解液也会导致一些副反应和副产物(如: $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的产生,而使用 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液可以一定程度上避免这一问题。Zhang等人^[106]研究了使用不同电解液的Zn/ $\beta\text{-MnO}_2$ 电池的电化学性能,发现使用 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液的电池比容量更高、循环稳定性更好,这是因为大的 CF_3SO_3^- 阴离子可以减少锌离子周围水分子的数目,降低溶剂化的影响,加速锌离子的迁移和电荷的转移,不仅使电解液具有更高的电导率(图S8(b)),还能稳定锌离子在锌负极上的剥离/沉积过程(图S8(c)),避免锌枝晶的产生。但是高昂的成本(价格比 ZnSO_4 电解液高 ~ 18 倍)限制了其进一步的应用。

3.1.2 添加剂的应用

各种各样的添加剂对水系可充锌电池的性能也有着重要的影响。在正极方面,正如1.3.1所讲,一些添加剂可以帮助保持正极的稳定性。例如在使用锰基正极材料时,向电解液中预先添加 Mn^{2+} 离子用来缓解由于歧化所导致的锰溶解问题已经成为比较普遍通用的做法^[70]。此外在电解质中添加钠盐还可以提高PBAs的循环稳定性,在 Na^+ 的存在下, CuHCF 不容易产生相变^[135]。在水系Zn/ $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 电池中,向 ZnSO_4 电解液中添加 Na_2SO_4 也能够减轻 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 正极的溶解问题^[74]。

在锌负极方面,一些添加剂可以优化锌离子的沉积位置,有效地促进锌离子的均匀沉积,从而抑制枝晶。例如在 ZnSO_4 电解液中加入的 Na^+ 离子能够在负极表面形成带正电荷的静电屏蔽层,通过静电屏蔽效应,可以有效地抑制锌枝晶的产生^[74]。此外,在电解液中加入强极化的乙醚分子也能起到相同的屏蔽效果^[136]。除此之外,在 ZnSO_4 溶液中加入支链聚乙烯胺(BPEI)可以改变锌离子的电沉积动力学行为并降低晶粒生长速率,BPEI可吸附在锌负极表面上,促进Zn成核,而这有助于电流密度的均匀分布和沉积层的均匀化(图S8(d))^[137]。聚丙烯酰胺(PAM)电解液添加剂也可以吸附在负极表面,使得锌沉积层均匀且无枝晶(图S8(f), (g))。这是因为PAM链上的酰基对锌离子有很强的选择性吸

附(图S8(e)), 并且锌离子可以沿着聚合物链转移, 因此PAM可以作为锌离子沉积的媒介, 使其在电极表面上分布、沉积更均匀^[131].

3.1.3 溶剂优化

锌在有机溶剂中比在水中有更出色的稳定性, 而在水系电解液中加入有机溶剂可以在一定程度上稳定锌负极, 减少副反应. 例如在水系电解液中加入磷酸三乙酯(TEP)后, 锌负极表面则倾向于沉积 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 而不是 ZnO . 而 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 可以作为锌成核的分子模板, 形成多孔结构, 从而有效地抑制枝晶, 能够实现3000 h的出色循环性能^[138]. 但是过多的有机溶剂加入会影响到电池的容量和倍率性能, 因而有机溶剂-水的比例要合理的控制.

3.2 电解液浓度调控

除了调整电解液成分之外, 改变其浓度也是优化电解质, 提高电池性能的一种实用方法. 本课题组^[61]研

究发现 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池体系在 $3\text{ mol L}^{-1}\text{ ZnSO}_4$ 水系电解液中可以表现出最好的电化学性能(图5(a)). Zhang等人^[106]发现随着 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液的浓度从 1 mol L^{-1} 提高到 3 mol L^{-1} , 电池的库伦效率逐渐增加到100%. 这种提升可能与锌离子的溶剂化结构和电解液中阴/阳离子迁移行为的变化有关. 同时, 较高的浓度也可以降低活性水的数量, 减少水引发的副反应, 从而提高电极的稳定性, 改善循环性能. 但是, 随着电解液浓度和黏性的增加, 其电导率会下降, 从而影响到电池的倍率性能, 因而要根据电极的特性和目标电池性能来合理调控电解液浓度.

除了常规的电解液浓度调控以外, 近年来超高浓度的电解液(water-in-salt)也得到了越来越多的研究. Wang等人^[139]研究了 $1\text{ mol L}^{-1}\text{ Zn}(\text{TFSI})_2 + 20\text{ mol L}^{-1}\text{ LiTFSI}$ 混合电解液在水系可充锌电池中的应用. 在该电解液中, 由于大量TFSI⁻阴离子的存在和水分子的缺失, Zn^{2+} 离子倾向于与TFSI⁻阴离子结合生成一种独特

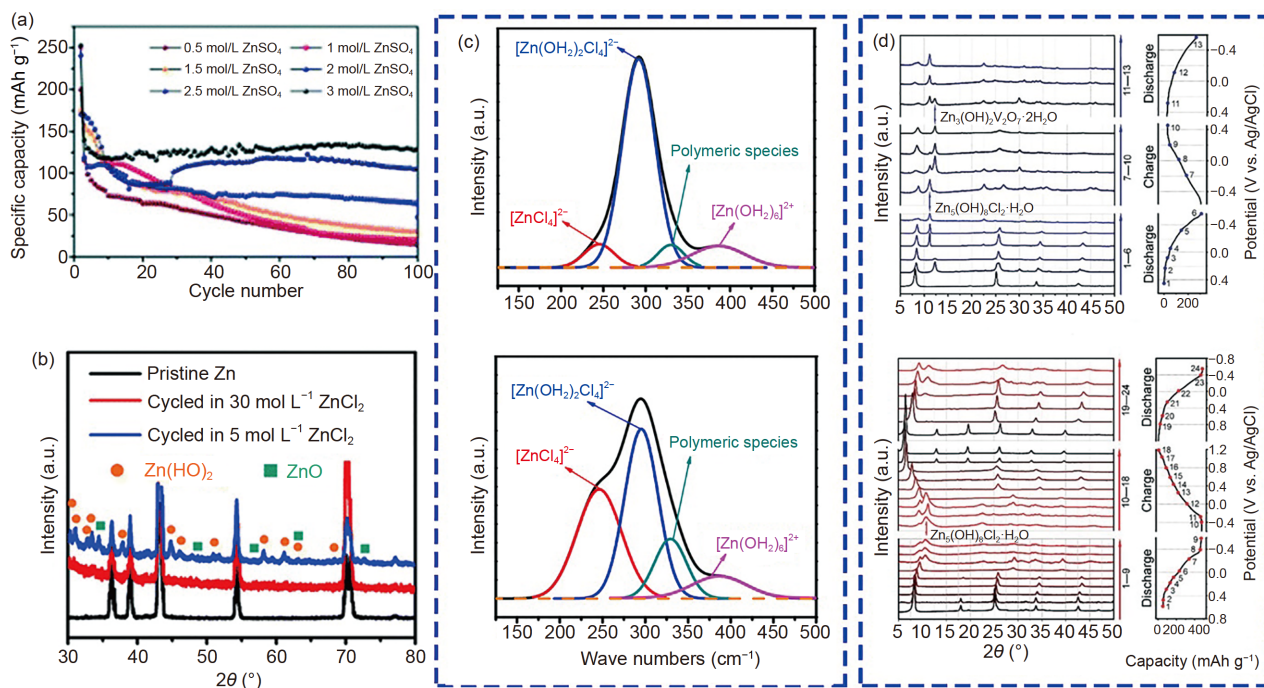


图 5 (网络版彩色)水系可充锌电池电解液浓度调控. (a) 使用不同浓度的 ZnSO_4 电解液的 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的循环性能^[61], Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry; (b) 纯锌片和在和5和30 mol/L ZnCl_2 电解液中循环580~600 h后锌片的XRD图像; (c) 20(上)和30 mol/L(下) ZnCl_2 电解液的拉曼光谱^[140], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (d) $\text{Zn}/\text{Ca}_{0.20}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ 电池在1(上)和30 mol/L(下) ZnCl_2 电解液中循环正极的非原位XRD^[141], Copyright 2019, Wiley-VCH

Figure 5 (Color online) Concentration modulations of aqueous rechargeable zinc batteries. (a) Cycling performances of $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ battery using different concentrations of ZnSO_4 electrolyte. Adapted from Ref. [61], Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry; (b) XRD patterns of pristine Zn metal and Zn electrodes cycled in 5 and 30 mol/L ZnCl_2 electrolytes after 580 to 600 h; (c) Raman spectra of ZnCl_2 electrolytes with the concentrations of 20 (upper) and 30 mol/L (lower). Adapted from Ref. [140], Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry; (d) *ex situ* XRD patterns of cathode of $\text{Zn}/\text{Ca}_{0.20}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ cell in 1 (upper) and 30 mol/L (lower) ZnCl_2 electrolyte. Adapted from Ref. [141], Copyright 2019, Wiley-VCH

的溶剂化结构(Zn-TFSI^+), 而不是传统的水合锌离子($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$). 这种独特的结构可以实现无枝晶的锌沉积, 抑制副反应的发生, 使电池拥有接近100%的库伦效率. 但是 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 和 LiTFSI 高昂的价格限制了它大规模应用的可能. 因此, 价格相对低廉的 ZnCl_2 得到了研究者的关注. 与使用稀 ZnCl_2 溶液相比, 使用 30 mol L^{-1} ZnCl_2 溶液可以减少水引发的副反应(图5(b)), 获得更高的库伦效率. 这是因为在 30 mol L^{-1} ZnCl_2 电解液中水分子较少, 更多的 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 离子会取代 $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 而存在于电解液中(图5(c)), 这种结构可以大大减少 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 等电化学惰性副产物的产生^[140]. 同时超高的浓度也拓宽了电化学稳定窗口, 使电池具有更宽的电压使用范围. 除了稳定锌沉积过程, 也有报道称在使用 $\text{Ca}_{0.20}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ 为正极时, 30 mol L^{-1} ZnCl_2 电解液可以减少放电过程中 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相的生成(图5(d)), 从而抑制钒的溶解和电池容量的衰减^[141].

3.3 电解液去耦合策略

最近研究人员提出了一种电解液去耦合策略, 即将水系可充锌电池的正、负极分别置于不同的电解液中. 例如, Zhong等人^[32]开发了一种能够同时进行酸性 MnO_2 和碱性 Zn 氧化还原反应的水系 Zn/MnO_2 电池. 传统的 Zn/MnO_2 电池的电压平台约为1.3 V, 而使用去耦合电解液的该电池的电压平台可以达到2.71 V, 这种方法不仅可以显著提升电池的电压平台, 同时为实现双电子氧化还原反应(如 $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$)提供了可能. 这种去耦合策略可以为高电压、高能量密度水系可充锌基电池的设计提供指导.

3.4 凝胶电解质

在水系可充锌电池中, 由于液态电解液中含有大量的高反应活性的水分子, 所以水系可充锌电池中存在着不可控的固-液界面副反应(包括正极材料的溶解, 锌负极腐蚀、钝化和枝晶生长等). 而凝胶电解质由于活性水含量较少、含有丰富的官能团、弹性模量大等优点, 能够有效缓解上述问题, 并且由于其具有高机械强度、出色的力学性能和可加工性, 在柔性和可穿戴设备等方面有着广阔的应用前景^[126]. 因此开发高性能凝胶电解质对于推动水系可充锌电池的发展应用具有重要的意义.

近年来生物凝胶电解质由于其环境友好性、无

毒性得到了越来越多的关注, 如黄原胶^[142]、瓜尔胶^[143]、明胶^[144]等. 本课题组^[145]通过离子交联制备了一种层状海藻酸锌凝胶电解质(Alg-Zn). 利用高分子链上的羧酸根($-\text{COO}^-$)与锌离子之间的相互作用, 此电解质可以限制锌离子在电解质内部的运动, 表现出离子限域的能力, 从而获得很好的电化学性能和室温搁置能力(图S9).

聚乙烯醇(PVA)是应用最早最为广泛的可充锌电池凝胶电解质基质之一^[146]. PVA分子链与水分子间形成的氢键可以大大增加电解质系统的黏度, 促进电解质与电极材料之间的接触, 保持优异的界面润湿性. 例如, $\text{PVA}/\text{ZnCl}_2/\text{MnSO}_4$ 凝胶电解质被应用于柔性 $\text{Zn}/\text{MnO}_2@/\text{PEDOT}$ 电池体系中, 可以表现出超低的容量衰减率和高库伦效率. 同时, 此电池在任意弯曲或扭曲的状态下仍然能表现出稳定的电化学性能(图S10(a))^[147]. 除了PVA以外, 化学交联的聚丙烯酰胺基(PAM)凝胶也被广泛应用于可充锌电池. 交联后的PAM具有高度多孔的结构(图S10(b)), 这种结构在带来优异的力学性能的同时也能吸收更多的溶液, 并且有利于锌离子的迁移, 从而带来高的离子电导率^[148].

除此之外, 具有特殊性能的凝胶电解质也得到了大量研究. 如具有受损后能自动自我修复的功能的 $\text{PVA}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 水凝胶电解质(图S10(c))^[146]、抗冻性乙二醇水性阴离子聚氨酯丙烯酸酯与聚丙烯酰胺复合材料(图S10(d))^[149]. 在高温下为水凝胶状态、低温下为溶胶状态的聚(*n*-异丙基丙烯酸酯-共丙烯酸)电解质调节电池在不同温度下的充放电速率, 并且能够在电池过热时保护电池^[150].

3.5 全固态电解质

尽管凝胶电解质可以有效地抑制水引发的副反应和锌枝晶的生成, 但是由于其内部仍然含有活性水, 因而不能从根本上消除副反应. 而全固态电解质由于不存在游离水分子, 可以从根本上避免一些副反应的发生.

最常见的全固态电解质, 由高分子基底同锌盐按照一定的质量比混合制得, 但是它们较低的离子电导率($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)很难满足电池使用的需要^[151]. 尽管使用无机纳米颗粒进行第二相复合可以在一定程度上提高离子电导率, 但是效果仍然没有太大改善^[152]. 近年来, 考虑到离子液体的高电导率, Ma等人^[153]利用 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 以及离子液体 $[\text{EMIM}]\text{BF}_4$ 制备了一种PVDF-

HFP/PEO基全固态聚合物电解质(图S10(e)), 其具有超高的离子导电率($1.69 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)(图S10(f)). 因而, 此固态电解质可以实现高度可逆、无枝晶、无副反应的锌沉积过程(图S10(g)).

4 总结和展望

水系可充锌电池体系具有安全性高、成本低、环境友好等突出优势, 在大规模储能体系中具有广阔的应用前景. 基于对水系可充锌电池体系的研究及理解, 本综述系统回顾了近年来该体系正极、负极和电解质方面的研究进展, 并对其今后的发展进行了合理的展望. 随着水系可充锌电池体系研究的不断深入, 仍然存在很多问题需要本领域研究人员进一步解决.

4.1 正极

锰氧化物具有毒性低、制备方法简单、能量密度较高等优点, 是水系可充锌电池首选的正极材料, 也最接近产业化要求. 但锰氧化物的导电性差、溶解等问题严重阻碍了其进一步发展. 钒基材料虽然具有相对较高的容量, 但由于其有毒、电压平台低、价格较高、易溶解等缺点难以适于大规模工业生产. 对正极材料进行表面碳包覆不仅能够改善导电性, 而且可以抑制溶解, 从而提高稳定性. 制备能够同时利于 Zn^{2+} 和电子传输的双导电聚合物来抑制正极材料溶解, 提升正极性能也是值得研究的思路. 此外, 向水系可充锌电池正极引入离子缺陷可以促进 Zn^{2+} 的扩散和吸附并提高导电性, 有利于正极性能的提升. 在 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入机理主导的电池体系中, H^+ 具有较小的离子半径, 有利于提高反应动力学, 因而通过增加电化学反应过程中 H^+ 参与的比例也是提高正极性能的一个值得研究的方向. 通过运用合理的计算模拟等手段不仅有助于深入解析电化学反应机理, 而且可以在一定程度上减少繁杂的实验流程, 为今后的研究工作提供有益指导.

由于大多数水系可充锌电池工作电压通常较低(低于1.5 V), 其能量密度在大规模能量存储中缺乏优势. 因此, 探索更多新型的具有高电压、高容量和长寿命的正极材料对于水系可充锌电池的发展具有重要的意义. 虽然将亲电子基团(例如 PO_4^{3-} 和 F^-)引入正极材料的主体结构能够提升工作电压, 但这会同时增加正极分子量, 从而导致比容量的降低. 因此还需要研究更加灵活的结构优化策略, 以同时实现高工作电压和高容量. 此外, 设计混合离子电池是一种有前景的方向, 混合离

子电池可以避免 Zn^{2+} 在正极材料中扩散动力学较慢的问题, 拓宽水系可充锌电池正极材料的选择范围, 充分发挥正极和锌负极的优势, 对于丰富电池体系也具有重要意义.

4.2 负极

已有的水系可充锌电池负极主要包括Zn-free负极和Zn金属负极. Zn-free负极材料主要包括 ZnMo_6S_8 ^[154]、 Mo_6S_8 ^[97]和 $\text{Na}_{0.14}\text{TiS}_2$ ^[155]等嵌入/脱出机制的材料, 以及一些能与锌离子进行可逆配合的材料, 如9,10-蒽醌^[156]. Zn-free材料不直接使用Zn金属作为负极, 从而可以有效地避免了与之相关的枝晶、钝化、腐蚀等问题. 但与此同时, 这些材料容易发生结构坍塌、材料溶解等一系列在正极材料中常见的问题. 另外, 考虑到Zn-free负极的高电位以及集流体的加入会大大降低全电池的能量密度, 且目前高性能的高电压正极材料仍在探索之中, 这类材料暂时只能作为一个潜在的发展方向, 更多的精力应放在Zn金属负极的改性研究.

对于Zn金属负极, 前文将其主要存在的问题归类为枝晶、腐蚀和钝化、析氢三大类, 并归纳了近来一些新颖且极具借鉴意义的工作. 要解决Zn金属负极存在的问题, “协同”的观点必不可少, 即存在的问题之间不是孤立的, 而是具有相互作用关系的: 枝晶和微小凸起的生成会导致电极表面积的增大, 导致析氢速率的增大, 析氢的恶化, 使得电解液局部pH升高, OH^- 浓度增大, 促进腐蚀钝化产物的生成, 这类电绝缘腐蚀钝化副产物通常溶解度很低, 过饱和后会沉积在负极的表面, 进而增大了电极的极化, 反过来促进了枝晶的生成. 因此, 未来在设计锌金属负极解决方案时, 应同时考虑对于多个问题的影响. 不同改性策略之间的“复合”将是一个可行的方向. 例如, 表面改性与设计相结合, 结构设计和高浓度电解液或凝胶电解质相结合等.

改善锌金属负极的性能不应只关注负极本身, 锌负极/电解质界面优化是大家应该重点关注的方向, 也是获得高性能锌负极的可行之道.

4.3 电解质

首先要考虑溶质阴离子的特性及其与正负极之间的兼容性. 一些阴离子例如 NO_3^- 和 ClO_4^- 等由于具有氧化性, 会对电极造成极大的损害从而影响到电化学性能. 此外在选择锌盐时, 其溶解度也是要考虑的因素

之一, 过低的溶解度如 ZnF_2 也不适合应用于可充锌电池之中。此外, 锌离子在电解液中也不是独立存在的, 而是会形成一种(锌离子-溶剂分子-阴离子)溶剂化结构, 如 $\text{Zn}((\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{TFSI})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 等。这种溶剂化结构会影响到锌离子的扩散速率、电解液的离子电导率、氧化/还原电势和锌离子的剥离/沉积行为等。利用这点, 选用具有大体积阴离子的锌盐如 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、提高电解液浓度、使用超高浓度电解液或是换用溶剂等改变锌离子的溶剂化结构, 可以得到无枝晶的锌负极和接近100%的库伦效率。因此, 在之后的研究中需要关注不同电解液中锌离子的溶剂化结构, 利用红外光谱、拉曼光谱、核磁共振和分子动力学模拟等手段对其进行信息收集和表征研究。而通过对锌离子溶剂化结构的研究可以帮助我们构建更好的液态电解液体系。

此外, 由于柔性设备发展的需要, 柔性可充锌电池以及凝胶电解质也得到了长足的发展。但是也对其性能提出了更高的要求: (1) 同液态电解液相比, 凝胶电解质的离子电导率仍然偏低, 因而需要进一步提高其电导率。例如进行成分设计(包括研究使用新的凝胶基质; 引入一些亲水基团如羧基、羟基、酰胺基等; 加入其他的有机/无机组分进行复合等)或是结构设计(三维多孔网络等), 这些方法可以促进 Zn^{2+} 的迁移和提高其电解液吸收及保水能力, 从而提高电导率和得到优异的长循环性能; (2) 力学性能方面不能局限于单一的性

能, 还要具有出色的拉伸、压缩、扭转等复合性能; (3) 一维线性的柔性电池如管状、电缆状、线状等由于具有独特的力学性能也需要更多的研究; (4) 同时, 除了常规的力学性能, 为了应对不同的使用环境和突发情况, 还要求其具有一定的耐高温、耐低温、耐水洗、耐酸耐碱等能力; (5) 为了满足智能电子设备集成的需要, 提高凝胶电解质及柔性电池的剪切性、缝纫性和可编织性也是研究的重点方向。

为了消除活性水对电池性能的影响, 全固态电解质的研究也得到了大量的关注, 但是由于二价锌离子具有很强的静电键合能力, 其在全固态电解质中的扩散动力学很慢, 离子电导率也很低。因而针对目前的全固态电解质, 加入纳米填料进行复合, 加入增塑剂或是引入高电导率的成分等提高其离子电导率是下一步研究的重点。此外, 提升其与电极之间的接触性以减少界面极化也不容忽视。

水系可充锌电池发展需要进一步系统的科学研究, 对新型正极、负极材料和电解质的持续探索和优化具有重要意义。重要的是, 开发新型胶体/凝胶固态电解质可以有效降低活性水对电池体系的影响, 是解决水系可充锌电池的正极溶解、锌腐蚀、钝化和枝晶生长的一种有效的途径, 并能够更好地推动水系可充锌电池在柔性和可穿戴设备中的应用。相信具有低成本、环境友好和高安全性等独特优点的水系可充锌电池能够在不久的将来获得一定应用。

参考文献

- Gao Z, Sun H, Fu L, et al. Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705702
- Wang L, Zhang Q, Zhu J, et al. Nature of extra capacity in MoS_2 electrodes: Molybdenum atoms accommodate with lithium. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 37–45
- Chen S, Wang J, Fan L, et al. An ultrafast rechargeable hybrid sodium-based dual-ion capacitor based on hard carbon cathodes. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800140
- Shi X, Qin L, Xu G, et al. $\beta\text{-FeOOH}$: A new anode for potassium-ion batteries. *Chem Commun*, 2020, 56: 3713–3716
- Kundu D, Adams B D, Duffort V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode. *Nat Energy*, 2016, 1: 16119
- Manwell J F, McGowan J G. Lead acid battery storage model for hybrid energy systems. *Sol Energy*, 1993, 50: 399–405
- Zhao X, Ma L. Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34: 4788–4796
- Ye J, Wu C, Qin W, et al. Advanced sulfonated poly(ether ether ketone)/graphene-oxide/titanium dioxide nanoparticle composited membrane with superior cyclability for vanadium redox flow battery. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20: 4714–4721
- Konarov A, Voronina N, Jo J H, et al. Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2620–2640
- Xu W, Wang Y. Recent progress on zinc-ion rechargeable batteries. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 90
- Daniel C, Besenhard J O. Handbook of Battery Materials. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012

- 12 Fu J, Cano Z P, Park M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604685
- 13 Eustace D J. Bromine complexation in zinc-bromine circulating batteries. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 528
- 14 Gu H. Mathematical analysis of a Zn/NiOOH cell. *J Electrochem Soc*, 1983, 130: 1459–1464
- 15 Yan C, Wang X, Cui M, et al. Stretchable silver-zinc batteries based on embedded nanowire elastic conductors. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301396
- 16 Gabano J P, Morignat B, Laurent J F. Variation of physico-chemical parameters in an alkaline MnO_2 -Zn cell during discharge. In: Collins D H, ed. *Power Sources*. Oxford: Pergamon, 1967. 49–63
- 17 Huang S, Zhu J, Tian J, et al. Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries. *Chem Eur J*, 2019, 25: 14480–14494
- 18 Shoji T, Hishinuma M, Yamamoto T. Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell. *J Appl Electrochem*, 1988, 18: 521–526
- 19 Tang B, Shan L, Liang S, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3288–3304
- 20 Juran T R, Young J, Smeu M. Density functional theory modeling of MnO_2 polymorphs as cathodes for multivalent ion batteries. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 8788–8795
- 21 Kim S H, Oh S M. Degradation mechanism of layered MnO_2 cathodes in Zn/ ZnSO_4 / MnO_2 rechargeable cells. *J Power Sources*, 1998, 72: 150–158
- 22 Wei C, Xu C, Li B, et al. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73: 1487–1491
- 23 Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 933–935
- 24 Alfaruqi M H, Mathew V, Gim J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a γ - MnO_2 cathode of a high capacity zinc-ion battery system. *Chem Mater*, 2015, 27: 3609–3620
- 25 Zhang N, Cheng F, Liu J, et al. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nat Commun*, 2017, 8: 405
- 26 Lee J, Ju J B, Cho W I, et al. Todorokite-type MnO_2 as a zinc-ion intercalating material. *Electrochim Acta*, 2013, 112: 138–143
- 27 Feng Q, Kanoh H, Miyai Y, et al. Metal ion extraction/insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chem Mater*, 1995, 7: 1722–1727
- 28 Zhu C, Fang G, Liang S, et al. Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 394–401
- 29 Feng D, Gao T N, Zhang L, et al. Boosting high-rate zinc-storage performance by the rational design of Mn_2O_3 nanoporous architecture cathode. *Nano-Micro Lett*, 2019, 12: 14
- 30 Sun M, Li D, Wang Y, et al. Mn_3O_4 @NC composite nanorods as a cathode for rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2510–2516
- 31 Soundharrajan V, Sambandam B, Kim S, et al. Aqueous magnesium zinc hybrid battery: An advanced high-voltage and high-energy MgMn_2O_4 cathode. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1998–2004
- 32 Zhong C, Liu B, Ding J, et al. Decoupling electrolytes towards stable and high-energy rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries. *Nat Energy*, 2020, 440–449
- 33 Wessells C D, Huggins R A, Cui Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nat Commun*, 2011, 2: 550
- 34 Cai Y, Fang G, Zhou J, et al. Metal-organic framework-derived porous shuttle-like vanadium oxides for sodium-ion battery application. *Nano Res*, 2018, 11: 449–463
- 35 Yan M, He P, Chen Y, et al. Water-lubricated intercalation in $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703725
- 36 Xia C, Guo J, Li P, et al. Highly stable aqueous zinc-ion storage using a layered calcium vanadium oxide bronze cathode. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3943–3948
- 37 Cai Y, Liu F, Luo Z, et al. Pilotaxitic $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ nanoribbons/graphene as high-performance sodium ion battery and aqueous zinc ion battery cathode. *Energy Storage Mater*, 2018, 13: 168–174
- 38 Tang B, Fang G, Zhou J, et al. Potassium vanadates with stable structure and fast ion diffusion channel as cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Nano Energy*, 2018, 51: 579–587
- 39 Yang Y, Tang Y, Fang G, et al. Li^+ intercalated $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3157–3162
- 40 Shan L, Yang Y, Zhang W, et al. Observation of combination displacement/intercalation reaction in aqueous zinc-ion battery. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 10–14
- 41 Yang Y, Tang Y, Liang S, et al. Transition metal ion-preintercalated V_2O_5 as high-performance aqueous zinc-ion battery cathode with broad

- temperature adaptability. *Nano Energy*, 2019, 61: 617–625
- 42 Guo X, Fang G, Zhang W, et al. Mechanistic insights of Zn^{2+} storage in sodium vanadates. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801819
 - 43 Guo S, Fang G, Liang S, et al. Structural perspective on revealing energy storage behaviors of silver vanadate cathodes in aqueous zinc-ion batteries. *Acta Mater*, 2019, 180: 51–59
 - 44 Tang B, Zhou J, Fang G, et al. Structural modification of V_2O_5 as high-performance aqueous zinc-ion battery cathode. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: A480–A486
 - 45 Tang B, Zhou J, Fang G, et al. Engineering the interplanar spacing of ammonium vanadates as a high-performance aqueous zinc-ion battery cathode. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 940–945
 - 46 Li G, Yang Z, Jiang Y, et al. Towards polyvalent ion batteries: A zinc-ion battery based on NASICON structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Nano Energy*, 2016, 25: 211–217
 - 47 Li W, Wang K, Cheng S, et al. A long-life aqueous Zn-ion battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 14–21
 - 48 Xia Y, Zhu D, Si S, et al. Nickel foam-supported polyaniline cathode prepared with electrophoresis for improvement of rechargeable Zn battery performance. *J Power Sources*, 2015, 283: 125–131
 - 49 Shi H Y, Ye Y J, Liu K, et al. A long-cycle-life self-doped polyaniline cathode for rechargeable aqueous zinc batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16359–16363
 - 50 Guo Z, Ma Y, Dong X, et al. An environmentally friendly and flexible aqueous zinc battery using an organic cathode. *Angew Chem*, 2018, 130: 11911–11915
 - 51 Kundu D, Oberholzer P, Glaros C, et al. Organic cathode for aqueous Zn-ion batteries: Taming a unique phase evolution toward stable electrochemical cycling. *Chem Mater*, 2018, 30: 3874–3881
 - 52 Zhao Q, Huang W, Luo Z, et al. High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes. *Sci Adv*, 2018, 4: eaao1761
 - 53 Ma L, Chen S, Long C, et al. Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902446
 - 54 Ma L, Chen S, Li H, et al. Initiating a mild aqueous electrolyte $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zn}$ battery with 2.2 V-high voltage and 5000-cycle lifespan by a Co(III) rich-electrode. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2521–2530
 - 55 Li H, Mcrae L, Firby C J, et al. Rechargeable aqueous electrochromic batteries utilizing Ti-substituted tungsten molybdenum oxide based Zn^{2+} ion intercalation cathodes. *Adv Mater*, 2019, 31: e1807065
 - 56 Xiong T, Wang Y, Yin B, et al. Bi_2S_3 for aqueous Zn ion battery with enhanced cycle stability. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 8
 - 57 Islam S, Alfaraqi M H, Mathew V, et al. Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of $\beta\text{-MnO}_2$ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 23299–23309
 - 58 Han S D, Kim S, Li D, et al. Mechanism of Zn insertion into nanostructured $\delta\text{-MnO}_2$: A nonaqueous rechargeable Zn metal battery. *Chem Mater*, 2017, 29: 4874–4884
 - 59 Alfaraqi M H, Islam S, Putro D Y, et al. Structural transformation and electrochemical study of layered MnO_2 in rechargeable aqueous zinc-ion battery. *Electrochim Acta*, 2018, 276: 1–11
 - 60 Yuan C, Zhang Y, Pan Y, et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+}) into $\lambda\text{-MnO}_2$ for rechargeable aqueous battery. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 404–412
 - 61 Zhou J, Shan L, Wu Z, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode. *Chem Commun*, 2018, 54: 4457–4460
 - 62 Zhang N, Dong Y, Jia M, et al. Rechargeable aqueous $\text{Zn-V}_2\text{O}_5$ battery with high energy density and long cycle life. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1366–1372
 - 63 He P, Zhang G, Liao X, et al. Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702463
 - 64 Soundharrajan V, Sambandam B, Kim S, et al. $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ barnesite nanorod: An open door to display a stable and high energy for aqueous rechargeable Zn-ion batteries as cathodes. *Nano Lett*, 2018, 18: 2402–2410
 - 65 Xia C, Guo J, Lei Y, et al. Rechargeable aqueous zinc-ion battery based on porous framework zinc pyrovanadate intercalation cathode. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705580
 - 66 Chao D, Zhu C R, Song M, et al. A high-rate and stable quasi-solid-state zinc-ion battery with novel 2D layered zinc orthovanadate array. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803181
 - 67 Liu X, Zhang H, Geiger D, et al. Calcium vanadate sub-microfibers as highly reversible host cathode material for aqueous zinc-ion batteries. *Chem Commun*, 2019, 55: 2265–2268
 - 68 Jia Z, Wang B, Wang Y. Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries. *Mater Chem Phys*, 2015, 149–150: 601–606

- 69 Wang F, Hu E, Sun W, et al. A rechargeable aqueous Zn^{2+} -battery with high power density and a long cycle-life. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3168–3175
- 70 Pan H, Shao Y, Yan P, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions. *Nat Energy*, 2016, 1: 16039
- 71 Zhu C, Fang G, Zhou J, et al. Binder-free stainless steel@ Mn_3O_4 nanoflower composite: A high-activity aqueous zinc-ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9677–9683
- 72 Huang Y, Mou J, Liu W, et al. Novel insights into energy storage mechanism of aqueous rechargeable Zn/ MnO_2 batteries with participation of Mn^{2+} . *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 49
- 73 Sun W, Wang F, Hou S, et al. Zn/ MnO_2 battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coininsertion. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9775–9778
- 74 Wan F, Zhang L, Dai X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers. *Nat Commun*, 2018, 9: 1656
- 75 Shin J, Choi D S, Lee H J, et al. Hydrated intercalation for high-performance aqueous zinc ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900083
- 76 Guo X, Zhou J, Bai C, et al. Zn/ MnO_2 battery chemistry with dissolution-deposition mechanism. *Mater Today Energy*, 2020, 16: 100396
- 77 Liu Z, Yang Q, Wang D, et al. A flexible solid-state aqueous zinc hybrid battery with flat and high-voltage discharge plateau. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902473
- 78 Shan L, Zhou J, Han M, et al. Reversible Zn-driven reduction displacement reaction in aqueous zinc-ion battery. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7355–7359
- 79 Wan F, Zhang Y, Zhang L, et al. Reversible oxygen redox chemistry in aqueous zinc-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7062–7067
- 80 Fang G, Liang S, Chen Z, et al. Simultaneous cationic and anionic redox reactions mechanism enabling high-rate long-life aqueous zinc-ion battery. *Adv Funct Mater*, 2019, 44: 1905267
- 81 Alfaruqi M H, Mathew V, Song J, et al. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: A high-capacity zinc-ion battery cathode. *Chem Mater*, 2017, 29: 1684–1694
- 82 He P, Yan M, Zhang G, et al. Layered VS_2 nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601920
- 83 Sambandam B, Soundharrajan V, Kim S, et al. $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ nanorod cathode: An advanced intercalation system for high energy aqueous rechargeable Zn-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 15530–15539
- 84 Fu Y, Wei Q, Zhang G, et al. High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO_x nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801445
- 85 Zhang W, Liang S, Fang G, et al. Ultra-high mass-loading cathode for aqueous zinc-ion battery based on graphene-wrapped aluminum vanadate nanobelts. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 69
- 86 Wu B, Zhang G, Yan M, et al. Graphene scroll-coated $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery. *Small*, 2018, 14: e1703850
- 87 Fang G, Zhu C, Chen M, et al. Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high-energy-density and durable aqueous zinc-ion battery. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808375
- 88 Kasiri G, Trócoli R, Bani Hashemi A, et al. An electrochemical investigation of the aging of copper hexacyanoferrate during the operation in zinc-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 74–83
- 89 Stoševski I, Bonakdarpour A, Cuadra F, et al. Highly crystalline ramsdellite as a cathode material for near-neutral aqueous MnO_2/Zn batteries. *Chem Commun*, 2019, 55: 2082–2085
- 90 Kundu D, Hosseini V S, Wan L, et al. Aqueous vs. nonaqueous Zn-ion batteries: Consequences of the desolvation penalty at the interface. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 881–892
- 91 Park J S, Jo J H, Aniskevich Y, et al. Open-structured vanadium dioxide as an intercalation host for Zn ions: Investigation by first-principles calculation and experiments. *Chem Mater*, 2018, 30: 6777–6787
- 92 Jo J H, Sun Y K, Myung S T. Hollandite-type Al-doped $\text{VO}_{1.52}(\text{OH})_{0.77}$ as a zinc ion insertion host material. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 8367–8375
- 93 Oberholzer P, Tervoort E, Bouzid A, et al. Oxide versus nonoxide cathode materials for aqueous Zn batteries: An insight into the charge storage mechanism and consequences thereof. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 11: 674–682
- 94 Lee B, Seo H R, Lee H R, et al. Critical role of pH evolution of electrolyte in the reaction mechanism for rechargeable zinc batteries. *ChemSusChem*, 2016, 9: 2948–2956
- 95 Wan F, Niu Z. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16358–16367
- 96 Huang J, Wang Z, Hou M, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery. *Nat Commun*, 2018, 9: 2906
- 97 Cheng Y, Luo L, Zhong L, et al. Highly reversible zinc-ion intercalation into chevrel phase Mo_6S_8 nanocubes and applications for advanced zinc-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13673–13677
- 98 Li C, Zhang Q, Sun J, et al. High-performance quasi-solid-state flexible aqueous rechargeable Ag-Zn battery based on metal-organic framework-

- derived Ag nanowires. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2761–2768
- 99 Wang Y, Wu Z, Jiang L, et al. A long-lifespan, flexible zinc-ion secondary battery using a paper-like cathode from single-atomic layer MnO₂ nanosheets. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 4365–4372
 - 100 Cai Y, Cao X, Luo Z, et al. Caging Na₃V₂(PO₄)₂F₃ microcubes in cross-linked graphene enabling ultrafast sodium storage and long-term cycling. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800680
 - 101 Zhou J, Huang Y, Cao X, et al. Two-dimensional NiCo₂O₄ nanosheet-coated three-dimensional graphene networks for high-rate, long-cycle-life supercapacitors. *Nanoscale*, 2015, 7: 7035–7039
 - 102 Islam S, Alfaruqi M H, Song J, et al. Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications. *J Energy Chem*, 2017, 26: 815–819
 - 103 Huang Y, Liu J, Huang Q, et al. Flexible high energy density zinc-ion batteries enabled by binder-free MnO₂/reduced graphene oxide electrode. *npj Flex Electron*, 2018, 2: 21
 - 104 Lu K, Song B, Zhang Y, et al. Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance rechargeable zinc ion batteries. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 23628–23633
 - 105 Han M, Huang J, Liang S, et al. Oxygen defects in β -MnO₂ enabling high-performance rechargeable aqueous zinc/manganese dioxide battery. *iScience*, 2020, 23: 100797
 - 106 Zhang N, Cheng F, Liu Y, et al. Cation-deficient spinel ZnMn₂O₄ cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12894–12901
 - 107 Zhang H, Wang J, Liu Q, et al. Extracting oxygen anions from ZnMn₂O₄: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2018, 21: 154–161
 - 108 Yang Q, Mo F, Liu Z, et al. Activating C-coordinated iron of iron hexacyanoferrate for Zn hybrid-ion batteries with 10000-cycle lifespan and superior rate capability. *Adv Mater*, 2019, 31: e1901521
 - 109 Guo S, Liang S, Zhang B, et al. Cathode interfacial layer formation via *in situ* electrochemically charging in aqueous zinc-ion battery. *ACS Nano*, 2019, 13: 13456–13464
 - 110 Li C, Xie X, Liang S, et al. Issues and future perspective on zinc metal anode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Energy Environ Mater*, 2020, doi: 10.1002/eem2.12067: 146–159
 - 111 Lu W, Xie C, Zhang H, et al. Inhibition of zinc dendrite growth in zinc-based batteries. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3996–4006
 - 112 Yang Q, Liang G, Guo Y, et al. Do zinc dendrites exist in neutral zinc batteries: A developed electrohealing strategy to *in situ* rescue in-service batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: e1903778
 - 113 Muster T H, Cole I S. The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge. *Corrosion Sci*, 2004, 46: 2319–2335
 - 114 Fang G, Zhou J, Pan A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2480–2501
 - 115 Zhao Z, Zhao J, Hu Z, et al. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1938–1949
 - 116 Ming J, Guo J, Xia C, et al. Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2019, 135: 58–84
 - 117 Zhao J, Zhang J, Yang W, et al. “Water-in-deep eutectic solvent” electrolytes enable zinc metal anodes for rechargeable aqueous batteries. *Nano Energy*, 2019, 57: 625–634
 - 118 Kang L, Cui M, Jiang F, et al. Nanoporous CaCO₃ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801090
 - 119 Zhao K, Wang C, Yu Y, et al. Ultrathin surface coating enables stabilized zinc metal anode. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800848
 - 120 Wu Y, Zhang Y, Ma Y, et al. Ion-sieving carbon nanoshells for deeply rechargeable Zn-based aqueous batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802470
 - 121 Li W, Wang K, 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. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22059–22066
 - 122 Deng C, Xie X, Han J, et al. A sieve-functional and uniform-porous kaolin layer toward stable zinc metal anode. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000599
 - 123 Xie X, Liang S, Gao J, et al. Manipulating the ion-transfer kinetics and interface stability for high-performance zinc metal anodes. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 503–510
 - 124 Zhang G, Hou S, Zhang H, et al. High-performance and ultra-stable lithium-ion batteries based on MOF-derived ZnO@ZnO quantum dots/C core-shell nanorod arrays on a carbon cloth anode. *Adv Mater*, 2015, 27: 2400–2405
 - 125 Parker J F, Chervin C N, Nelson E S, et al. Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—Dendrite-free cycling. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1117–1124
 - 126 Wang X, Wang F, Wang L, et al. An aqueous rechargeable Zn//Co₃O₄ battery with high energy density and good cycling behavior. *Adv Mater*,

- 2016, 28: 4904–4911
- 127 Wang L P, Li N W, Wang T S, et al. Conductive graphite fiber as a stable host for zinc metal anodes. *Electrochim Acta*, 2017, 244: 172–177
- 128 Zeng Y, Zhang X, Qin R, et al. Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible zn-ion batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903675
- 129 Kang Z, Wu C, Dong L, et al. 3D porous copper skeleton supported zinc anode toward high capacity and long cycle life zinc ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 3364–3371
- 130 Li C, Shi X, Liang S, et al. Spatially homogeneous copper foam as surface dendrite-free host for zinc metal anode. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122248
- 131 Zhang Q, Luan J, Fu L, et al. The three-dimensional dendrite-free zinc anode on a copper mesh with a zinc-oriented polyacrylamide electrolyte additive. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 15841–15847
- 132 Wang Z, Huang J, Guo Z, et al. A metal-organic framework host for highly reversible dendrite-free zinc metal anodes. *Joule*, 2019, 3: 1289–1300
- 133 Ibrahim M A M. Improving the throwing power of acidic zinc sulfate electroplating baths. *J Chem Technol Biotechnol*, 2000, 75: 745–755
- 134 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. *Nat Commun*, 2020, 11: 1634
- 135 Trócoli R, Kasiri G, La Mantia F. Phase transformation of copper hexacyanoferrate ($\text{KCuFe}(\text{CN})_6$) during zinc insertion: Effect of co-ion intercalation. *J Power Sources*, 2018, 400: 167–171
- 136 Xu W, Zhao K, Huo W, et al. Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Nano Energy*, 2019, 62: 275–281
- 137 Bani H A, Kasiri G, La Mantia F. The effect of polyethyleneimine as an electrolyte additive on zinc electrodeposition mechanism in aqueous zinc-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2017, 258: 703–708
- 138 Naveed A, Yang H, Yang J, et al. Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2760–2764
- 139 Wang F, Borodin O, Gao T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries. *Nat Mater*, 2018, 17: 543–549
- 140 Zhang C, Holoubek J, Wu X, et al. A ZnCl_2 water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode. *Chem Commun*, 2018, 54: 14097–14099
- 141 Zhang L, Rodríguez-Pérez I A, Jiang H, et al. ZnCl_2 “water-in-salt” electrolyte transforms the performance of vanadium oxide as a Zn battery cathode. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902653
- 142 Zhang S, Yu N, Zeng S, et al. An adaptive and stable bio-electrolyte for rechargeable Zn-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 12237–12243
- 143 Huang Y, Zhang J, Liu J, et al. Flexible and stable quasi-solid-state zinc ion battery with conductive guar gum electrolyte. *Mater Today Energy*, 2019, 14: 100349
- 144 Han Q, Chi X, Liu Y, et al. An inorganic salt reinforced Zn^{2+} -conducting solid-state electrolyte for ultra-stable Zn metal batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22287–22295
- 145 Tang Y, Liu C, Zhu H, et al. Ion-confinement effect enabled by gel electrolyte for highly reversible dendrite-free zinc metal anode. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 109–116
- 146 Huang S, Wan F, Bi S, et al. A self-healing integrated all-in-one zinc-ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4313–4317
- 147 Zeng Y, Zhang X, Meng Y, et al. Achieving ultrahigh energy density and long durability in a flexible rechargeable quasi-solid-state Zn- MnO_2 battery. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700274
- 148 Li H, Liu Z, Liang G, et al. Waterproof and tailorable elastic rechargeable yarn zinc ion batteries by a cross-linked polyacrylamide electrolyte. *ACS Nano*, 2018, 12: 3140–3148
- 149 Mo F, Liang G, Meng Q, et al. A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20°C . *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 706–715
- 150 Mo F, Li H, Pei Z, et al. A smart safe rechargeable zinc ion battery based on sol-gel transition electrolytes. *Sci Bull*, 2018, 63: 1077–1086
- 151 Prasanna C M S, Suthanthiraraj S A. Electrical, structural, and morphological studies of honeycomb-like microporous zinc-ion conducting poly (vinyl chloride)/poly (ethyl methacrylate) blend-based polymer electrolytes. *Ionics*, 2016, 22: 389–404
- 152 Karan S, Sahu M, Sahu T B, et al. Investigations on materials and ion transport properties of Zn^{2+} conducting nano-composite polymer electrolytes (NCPes): $[(90 \text{ PEO}:10 \text{ Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2)]$. *Mater Today Commun*, 2017, 13: 269–274
- 153 Ma L, Chen S, Li N, et al. Hydrogen-free and dendrite-free all-solid-state Zn-ion batteries. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908121
- 154 Chae M S, Heo J W, Lim S C, et al. Electrochemical zinc-ion intercalation properties and crystal structures of ZnMo_6S_8 and $\text{Zn}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ chevre phases in aqueous electrolytes. *Inorg Chem*, 2016, 55: 3294–3301

- 155 Li W, Wang K, Cheng S, et al. An ultrastable presodiated titanium disulfide anode for aqueous “rocking-chair” zinc ion battery. [Adv Energy Mater](#), 2019, 9: 1900993
- 156 Yan L, Zeng X, Li Z, et al. An innovation: Dendrite free quinone paired with ZnMn_2O_4 for zinc ion storage. [Mater Today Energy](#), 2019, 13: 323–330

补充材料

- 图S1 不同锰基材料的晶体结构
- 图S2 水系可充锌电池正极材料溶解及解决策略
- 图S3 原位电化学充电法提升水系可充锌电池正极性能
- 图S4 水系可充锌电池锌金属负极存在的问题
- 图S5 在锌负极表面上构建多孔保护层保护锌负极
- 图S6 高岭土涂层包覆锌负极
- 图S7 锌合金化策略抑制锌枝晶和裂纹
- 图S8 水系可充锌电池锌盐电解液的选择和电解液添加剂的应用
- 图S9 用于水系可充锌电池的层状海藻酸锌基凝胶电解质(Alg-Zn)
- 图S10 用于水系可充锌电池的凝胶、固态电解质

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “水系可充锌电池的发展及挑战”

Development and challenges of aqueous rechargeable zinc batteries

Jiang Zhou^{1,2*}, Lutong Shan¹, Boya Tang¹ & Shuquan Liang^{1,2*}¹ School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;² Key Laboratory of Electronic Packaging and Advanced Functional Materials of Hunan Province, Central South University, Changsha 410083, China* Corresponding authors, E-mail: zhou_jiang@csu.edu.cn; lsq@csu.edu.cn

With the rapid consumption of fossil energy resources and the increasing pollution problems, the efficient use of energy and the development of renewable energy sources is urgently needed, which demand for the large-scale electrical energy storage system with properties of high-security, low-cost, environmentally benign, remarkable capacity and long-life span. In this regard, achieving some breakthroughs in this system will have extremely important strategic impacts on future energy structure adjustments and smart grid construction. Although lithium ion battery has dominated the energy market for decades, the intrinsic drawbacks of high cost and safety issues, to a great extent, impedes its utilization in scale-up energy storage system. And recent years witnessed the significant progress of rechargeable multivalent metal ions batteries, such as Mg^{2+} -ion, Al^{3+} -ion, Ca^{2+} -ion and Zn^{2+} -ion batteries. With the unique features of high safety, low-cost, environmental friendly, abundant resources stockpile, low redox potential (-0.76 V vs. SHE), high capacity (up to 820 mAh g^{-1} theoretically) and energy density (5851 mAh mL^{-1}) of metallic Zn as well as remarkable ionic conductivity of aqueous electrolyte, aqueous rechargeable zinc battery has attracted plenty of interest in recent years and exhibits great potential to be an important candidate for the next generation of high-safe and large scale energy storage system. Many researchers have paid great attention to the development of high performance aqueous rechargeable zinc battery system, including cathode materials, electrolytes and anode. And some great achievements have been obtained. Henceforth, in this review, we have systematically reviewed the research progress of aqueous rechargeable zinc battery, summarized and discussed the existing problems faced by this system and the related solutions. Based on the author's best knowledge and understanding of aqueous rechargeable zinc battery, we have looked forward to its future research direction and made some perspectives, which is expected to pave the pathway for the understanding and further development of aqueous rechargeable zinc battery. In our view, the development of advanced solid/gel electrolyte should be attached great significance, which is a promising way to solve a series of problems existing in anode and cathode, such as cathode material dissolution, zinc anode dendrite growth, passivation and corrosion, as well as the by-products existing in the system. Moreover, the research on solid/gel electrolyte also offers some opportunities of constructing wearable and flexible electronic devices, such as smart watch, which is greatly beneficial to put forward to the practical application of aqueous rechargeable zinc battery. In addition, development of high performance cathode materials with remarkable strength of both high-voltage and high-capacity, and in-depth researches on the modification and optimization of zinc anode are the further trends of high-performance aqueous rechargeable zinc battery.

high-safety, large-scale energy storage, aqueous rechargeable zinc battery, electrode materials, electrolyte, energy storage mechanism

doi: [10.1360/TB-2020-0352](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0352)