第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200029

综 合 评 述

锌离子二次电池的研究进展

刘佳昊，何平鸽，范丽珍

(北京科技大学新材料技术研究院，北京 100083)

摘　要：通过探寻合适的储锌正极材料、优化锌负极结构以及深入了解电池的储锌机理，能够显著地提高锌离子电池的电化学性能。综述了锌离子二次电池的研究进展，详细介绍了各类正极材料的结构特征、电化学性能以及储锌机理，另外对锌负极面临的问题和解决方法进行总结，同时讨论了电解质对锌离子电池电化学性能的影响。最后，对锌离子二次电池面临的问题和未来的研究方向进行了总结与展望。

关键词：锌离子二次电池；正极结构；锌负极；储锌机理；电化学性能
中图分类号：O646; TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–0990–13
网络出版时间：2020–04–13

Research Progress on Zinc-ion Batteries

LIU Jiahao, *HE Pingge*, *FAN Lizhen*
(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Exploring suitable cathode materials to effectively accommodate Zn ions, optimizing Zn anode structure and clarifing the mechanism of battery can favor the improvement of the electrochemical performance of zinc-ion batteries (ZIBs). In this review, recent development on ZIBs was represented and various kinds of cathode materials were introduced. The structural characters, electrochemical properties and Zn ion storage mechanism were reviewed. Some solutions to solve the problems faced by Zn anode were described. Meanwhile, the effect of electrolyte on the electrochemical performance of ZIBs was discussed. In addition, challenges on ZIBs and prospects for future research directions were also given.

Keywords: zinc ion battery; cathode structure; zinc anode; zinc ion storage mechanism; electrochemical performance

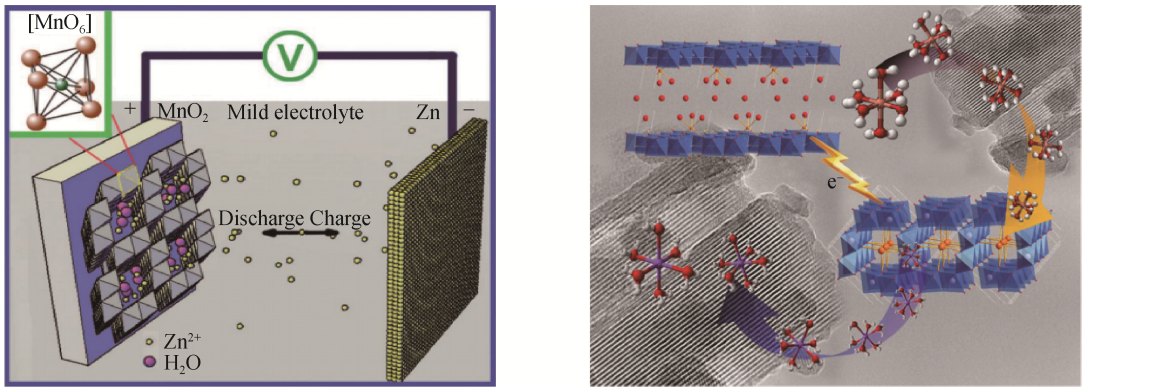
随着经济社会和工业文明的发展，对电力能源的需求日益增长。煤炭、石油等传统化石资源的枯竭促使人们将目光转向太阳能、风能等清洁可再生能源。电化学储能设备，如可充电二次电池，可以实现能源的高效转换与存储，因此，它的广泛应用对于克服全球性能源危机起到至关重要的作用[1–2]。目前商业化的电池中，锂离子电池凭借其高能量密度和长循环寿命占据主导地位，在电动汽车和大规模电网储能系统中有着广泛的应用前景[3–4]。然而，金属锂的资源短缺、高成本以及安全问题使得锂电池的发展受到了限制，这促使研究人员将目光转向了单价(K, Na)和多价(Mg, Ca, Zn, Al)金属离子电池[5]。金属锌具有储量丰富、理论容量高(820 mA·h/g)、氧化还原电位低(–0.76 V)、对环境友好等诸多优势，而且在电化学反应过程中，锌离子可以携带更多的自由电荷，理论上比锂离子电池具有更高的能量密度，在同样放电量下，正极材料脱嵌的离子更少，从而使材料晶体结构不易被破坏，保证了电极良好的稳定性，因此锌离子二次电池成为当下的研究热点[6]。Shoji 等[7]采用锌片作为负极，二氧化锰作为正极，以中性的硫酸锌水溶液作为电解液，组装了可反复充电的锌离子电池，打开了锌

收稿日期：2020–01–17。　修订日期：2020–02–08。
基金项目：北京市青年基金(2204086)；中国博士后基金(11175360)；中央高校基本科研业务费(06500105)。
第一作者：刘佳昊(1996—)，男，硕士。
通讯作者：何平鸽(1990—)，女，博士，副研究员。
范丽珍(1975—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–01–17.　**Revised date:** 2020–02–08.
First author: LIU Jiahao (1996–), male, Master candidate.
E-mail: liujiahao@xs.ustb.edu.cn
Correspondent author: HE Pingge (1990–), female, Ph.D., Associate Professor; FAN Lizhen (1975–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: hepingge@ustb.edu.cn ; fanlizhen@ustb.edu.cn

离子二次电池研究的大门。图 1a 为锌离子在 α-MnO_2 正极和 Zn 负极之间迁移的示意图[6]，与锂离子电池类似，锌离子电池也是一种“摇椅”式电池，并且在充放电过程中，正极材料随着锌离子的嵌入脱出，其晶体结构会发生相应变化[8](图 1b)。

随后，除了不同晶型的二氧化锰，其他锰基氧化物、钒基氧化物、普鲁士蓝类似物以及一些有机材料也都被应用于锌离子电池的正极材料中。本文综述了近年来国内外锌离子电池的研究进展，重点总结了正极材料方面的研究及其在充放电过程中的反应机理，对锌负极面临的问题和解决办法进行概述，同时讨论了电解质对锌离子电池电化学性能的影响，对锌离子电池面临的挑战和研究方向进行总结和展望。



(a) Schematic of the chemistry of zinc-ion battery[6]　　(b) Intercalation mechanism of zinc ions into 2×2 tunnels of α-MnO_2 cathode[8]

图 1　锌离子电池的工作原理和锌离子在 α-MnO_2 正极中的脱嵌过程示意图

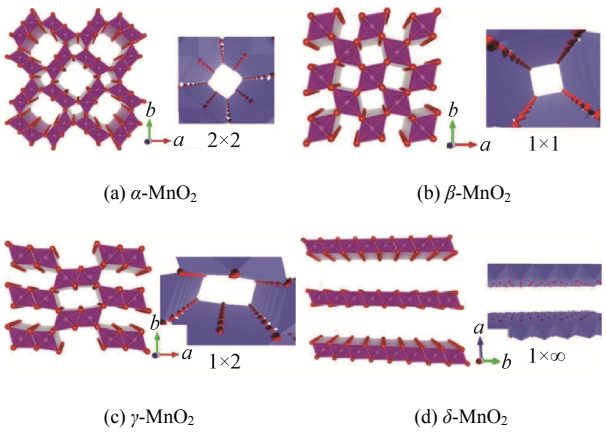
Fig. 1　Schematic of the chemistry of zinc-ion battery and the intercalation mechanism of zinc ions into α-MnO_2 cathode

1　锌离子电池正极材料

目前，限制锌离子电池进一步应用发展的主要因素是缺少合适的正极材料，能够在充放电循环过程中提供高容量的同时，保持良好的结构稳定性。因此大量的研究集中在设计与开发高性能正极材料，以寻求锌离子电池性能进一步提升。研究工作一方面是对传统的正极材料进行改性，包括：1) 制备纳米结构的正极材料，增大材料比表面积的同时，缩短离子和电子的传输距离，从而提高其电化学性能；2) 将正极材料与具有高导电性的材料复合，如碳纳米管、石墨烯等，提高正极材料的导电性能；3) 对材料进行掺杂改性，改善正极材料的晶体结构，提高其导电性和结构稳定性，进而提高电池整体的电化学性能。而另一方面则是开发新型锌离子存储材料，如普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogs, PBAs)、导电高分子材料、可再生醌正极等。

1.1　锰基氧化物

锰基氧化物具有成本低、储量丰富、环境友好、多价态等诸多优势，因而被广泛应用于储能材料领域。二氧化锰(MnO_2)凭借其自身独特的隧道或层状结构，能够提供 Zn^{2+}快速可逆的脱嵌通道，因此从众多锰基氧化物中脱颖而出，作为锌离子二次电池正极材料受到广泛的关注。二氧化锰以[MnO_6]八面体为基本结构单元，氧原子分布在八面体的顶点，锰原子则位于八面体的中心。[MnO_6]八面体通过共用棱或共用顶点的方式相互连接，可以构成不同晶体结构的二氧化锰[9]。如图 2 所示[10]，常用的二氧化锰根据结构的不同可分为：隧道结构的 α-MnO_2、β-MnO_2、γ-MnO_2 和层状结构的 δ-MnO_2。



(a) α-MnO_2　　(b) β-MnO_2

(c) γ-MnO_2　　(d) δ-MnO_2

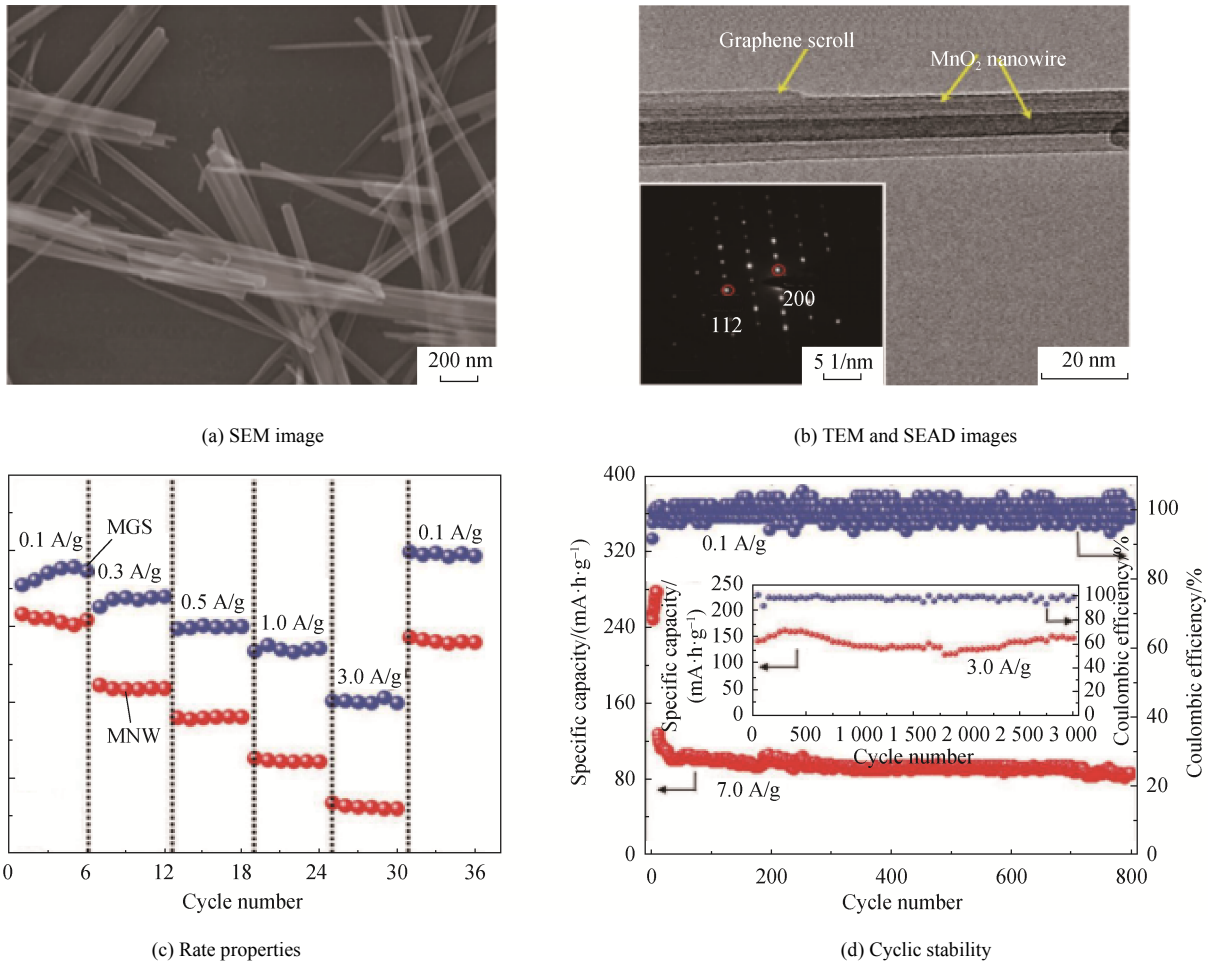
图 2　不同晶型 MnO_2 的结构示意图[10]

Fig. 2　Schematic of different crystal structures of MnO_2[10]

Xu 等[11]制备得到一种部分结晶态 α-MnO_2，并首次将其应用于锌离子电池中。这种正极材料表现出 210 mA·h/g 的比容量，同时在 1 A/g 的电流密度下循环 50 圈，没有出现容量衰减，并且，由于 α-MnO_2(2×2)的稳定隧道结构，正极材料在 6 C 的高

倍率下循环 100 圈，依旧能保持近 100%的容量保持率和 Coulomb 效率[6]。另一种 β-MnO_2 则是由[MnO_6]八面体通过共用顶点形成(1×1)的隧道结构，其狭窄的隧道结构在理论上并不利于阳离子的传输，但 Zhang 等[12]发现，这种材料在首圈放电过程中，会生成一种层状结构的中间相，从而促进 Zn^{2+} 在正极材料中的可逆脱嵌，并且组装的 Zn-MnO_2 电池在 0.65 C 的电流密度下可以提供 225 mA·h/g 的比容量，同时具有高的倍率性能以及优异的循环稳定性。而 γ-MnO_2 具有(1×2)的不规则隧道结构，于 2003 年首次报道应用于碱性锌离子电池中[13]。随后，介孔 γ-MnO_2 结构[14]被用作正极材料，同时以 1 mol/L $ZnSO_4$ 水溶液作为电解液，与锌片组装成二次电池进行测试，该电池在 0.05 mA/cm^2 的电流密度下表现出 285 mA·h/g 的首圈放电比容量。而 δ-MnO_2 作为典型的层状结构化合物，被应用于锌离子电池正极材料时，在相同的条件下能够提供比其他 3 种 MnO_2 结构更高的比容量(269 mA·h/g)[15]。另外，Li 等[16]研究发现，在初始放电过程中，随着 H^+的嵌入，δ-MnO_2 首先转化为 MnOOH，在随后的 Zn^{2+}嵌入过程中变为 $Zn_2Mn_4O_8·H_2O$，最终生成放电产物 $Zn_4SO_4(OH)_6·5H_2O$ 和 Mn^{2+}。由此可见，MnO_2 的储锌电化学行为与其晶体结构息息相关。研究还发现，在循环过程中，MnO_2 中会有一部分锰发生歧化反应转化为 Mn^{2+}溶解在电解液中，从而造成了电池容量的衰减[17]。除了不同晶型的 MnO_2 以外，其他的锰基氧化物也表现出优异的 Zn^{2+}储存能力。例如，α-Mn_2O_3[18]、Mn_3O_4[19]、MnO[20]。

除了寻找其他合适的锰基氧化物，一些研究人员将目光放在对现有锰基正极材料的改性上，如制备纳米结构(中空)[21]或与高导电碳材料[22–24]复合，以提高正极材料的电化学性能。例如 Wu 等[23]将 α-MnO_2 与石墨烯复合，制备得到了石墨烯包覆的 α-MnO_2 纳米线复合材料(α-MnO_2/graphene scrolls, MGS)。包覆的石墨烯一方面可以减缓 α-MnO_2 的溶解，另一方面则极大地提高了正极材料的导电性和容



(a) SEM image

(b) TEM and SEAD images

(c) Rate properties

(d) Cyclic stability

MGS is α-MnO_2/graphene scrolls; MNW is MnO_2 nanowire.

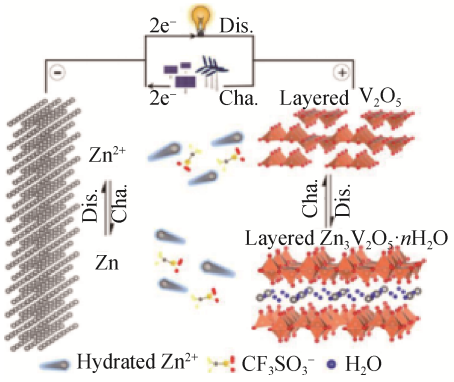
图 3 α-MnO_2/graphene scrolls 的形貌及电化学性能[23]

Fig. 3 Morphologies and electrochemical performance of α-MnO_2/graphene scrolls[23]

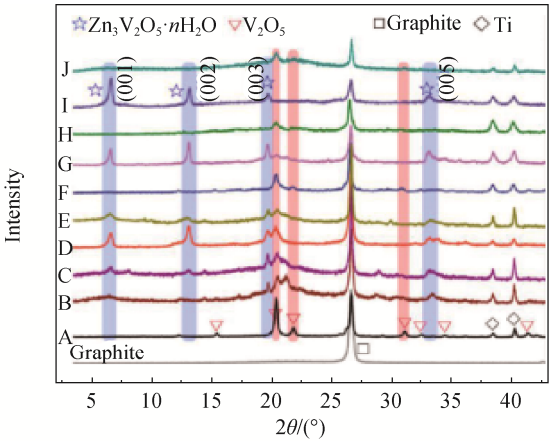
量。与未包覆的 α-MnO_2 纳米线(MnO_2 nanowire，MNW)相比，MGS 的容量得到了明显的提高，在 0.3 A/g 电流密度下具有 362.2 mA·h/g 的高放电容量，同时在 3 A/g 电流密度下，其放电容量为 145.3 mA·h/g，而循环 3 000 圈后仍具有 94%的容量保持率，该材料展现了优异的电化学性能。除了与碳材料进行复合以外，Zhu 等[25]选取不锈钢网(stainless steel welded mesh，SSWN)作为导电基底，采用一步水热法原位生长花瓣状 Mn_3O_4，得到 SSWN@Mn_3O_4 复合正极。与 Mn_3O_4 粉末相比，SSWN@Mn_3O_4 复合正极具有更高的导电性和更低的电荷转移阻抗，该正极在 0.1 A/g 电流密度下，放电容量达到 296 mA·h/g，并且能够在 0.5 A/g 电流密度下稳定循环 500 圈。此外，研究者们还发现锰基正极材料的性能与其晶体结构密切相关，例如在锰氧化物中引用氧空位[26–28]，能够显著提高正极的放电容量及循环稳定性。

1.2　钒基化合物

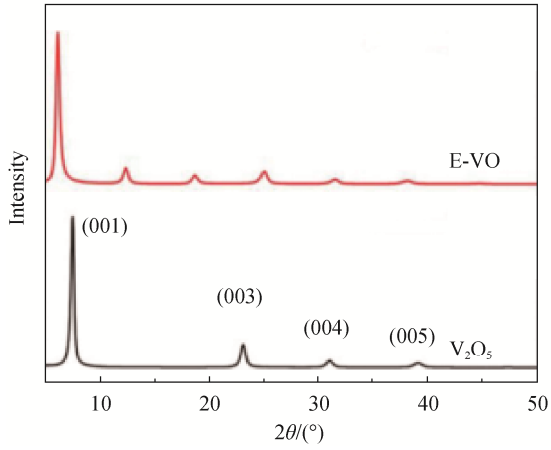
由于成本低、资源丰富、价态多，钒基化合物尤其是钒基氧化物在储能材料领域得到了广泛应用。由于 V–O 配位多面体结构的多样性，钒基氧化物种类众多，而随着 V 元素的价态变化，V 与 O 配位多面体的结构也随之变化，从而多价离子的脱嵌过程不会破坏钒氧化物的结构[29]。1998 年，V_2O_5 气凝胶首次被报道可以进行可逆 Zn^{2+}脱嵌[30]。而直到 2016 年，钒基材料渐渐成为锌离子电池正极材料的研究热点。V_2O_5 凭借其独特的层状结构以及成熟的制备过程，成为研究人员关注的焦点[31]。如图 4a 和图 4b 所示，块状 V_2O_5 用作锌离子电池正极材料时[32]，Zn^{2+}可以在 V_2O_5 层间可逆脱嵌，一部分 Zn^{2+}会与水分子络合形成水合 Zn^{2+}，水分子减少了 Zn^{2+}与正极材料之间的静电相互作用，从而提高了传输动力学。另外，Zhao 等[33]通过在 V_2O_5 层间引入水分子，得到一种大层间距的 $V_2O_5{\cdot}2.2H_2O$ 纳米片(layer expanded $V_2O_5{\cdot}2.2H_2O$, E-VO)(图 4c)。如图 4d 所示，相比于原始 V_2O_5，E-VO 具有更快的电子迁移动力学，更大的Zn^{2+}储存空间以及更高的结构稳定性。



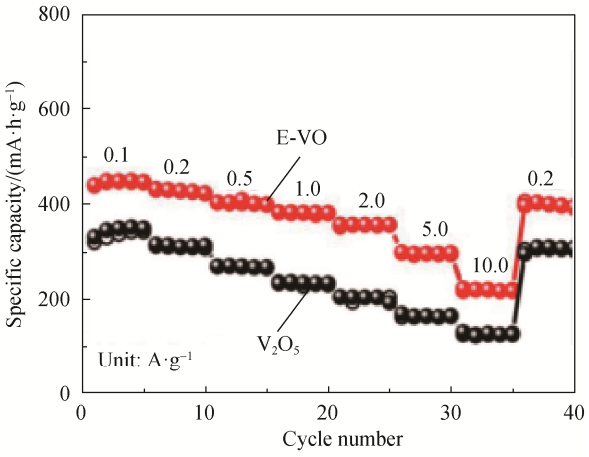
(a) Schematic of the chemistry of Zn//V_2O_5 battery[32]



(b) *Ex-situ* XRD of V_2O_5 cathode[32]



(c) XRD comparison between E-VO and V_2O_5[33]



(c) Rate performance comparison between E-VO and V_2O_5[33]

Cha is charge; Dis is discharge; E-VO is layer expanded $V_2O_5{\cdot}2.2H_2O$.

图 4　V_2O_5 在锌离子电池中的应用及电化学性能

Fig. 4　Application and elctrochemical performance of V_2O_5 as zinc-ion battery cathode

该材料在 0.1 A/g 下，放电容量高达 450 mA·h/g。同时，研究者们还通过设计不同形貌的 V_2O_5，实现其电化学性能的优化。例如多孔片状 V_2O_5[34]、V_2O_5 中空球[35]、多孔 V_2O_5 纳米线[36]等，通过纳米结构的设计，一方面增大电极与电解液之间的接触面积，另一方面缩短了 Zn^{2+}的传输距离，最终使得电池性能显著提升。另外，将 V_2O_5 纳米结构与高导电性的碳纳米材料(石墨烯[37]、碳纳米管[38]等)复合，也为增强正极电化学性能提供了有效途径。

研究表明，在 V_2O_5 层间引入金属离子，可以有效地打开层间距，同时金属离子也可以作为支撑介质，保证材料在循环过程中的结构稳定性。例如，在 V_2O_5 层间引入 Na^+[39]，得到 $Na_{0.33}V_2O_5$ 纳米线正极材料，随着层间 Na^+的引入，材料的导电性大幅提高，由 7.3 S/m 上升至 5.9×10^4 S/m；同时 Na^+作为支柱，保证了正极材料的结构稳定性，使得电池在循环 1 000 圈后具有 93%的容量保持率。另外，Kundu 等[40]选择 $Zn_{0.25}V_2O_5{\cdot}nH_2O$ 作为正极材料，如图 5 所示，将材料浸入电解液后，层间距会由初始的 1.08 nm 增大至 1.29 nm，而在放电后会减小至 1.1 nm，这是由于水分子嵌入正极材料中，从而扩大了层间距，而在后续的放电过程中，水分子伴随着 Zn^{2+}的嵌入而脱出，使得层间距减少。相对应的，在充电过程中观察到了 Zn^{2+}的脱出与水分子的嵌入，如图 5 所示。该正极材料在 15 C 高倍率下能够提供 220 mA·h/g 高容量，这主要源于水分子的协同效应以及预嵌入 Zn^{2+}的支柱作用。水分子的协同作用可以缓冲多价离子的电荷密度，同时降低电荷在电极表面转移的活化能；预嵌入的层间 Zn^{2+}保证了循环过程中层状结构的稳定性，使得电池在循环 1 000 圈后容量保持率达到 80%。同时，研究人员推测，将离子半径更大的阳离子(Ca[41]，Mn[42]等)引入层间，进一步扩大层间距，可获得性能更优异的正极材料。

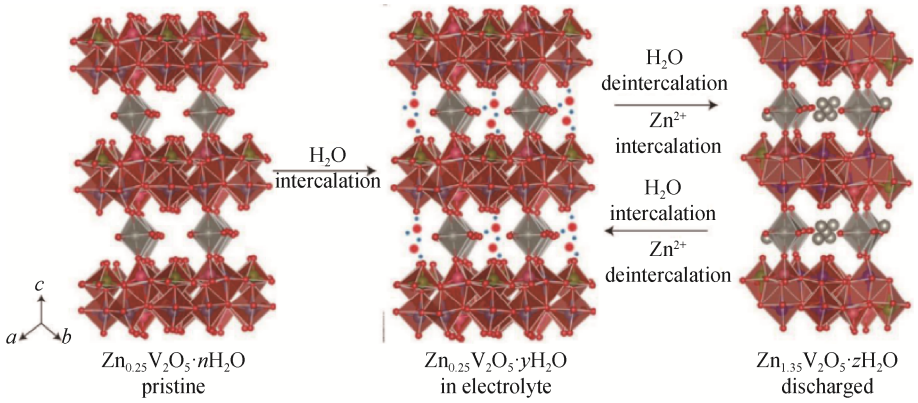


图 5 H_2O 和 Zn^{2+}在 $Zn_{0.25}V_2O_5{\cdot}nH_2O$ 的脱嵌过程示意图[40]

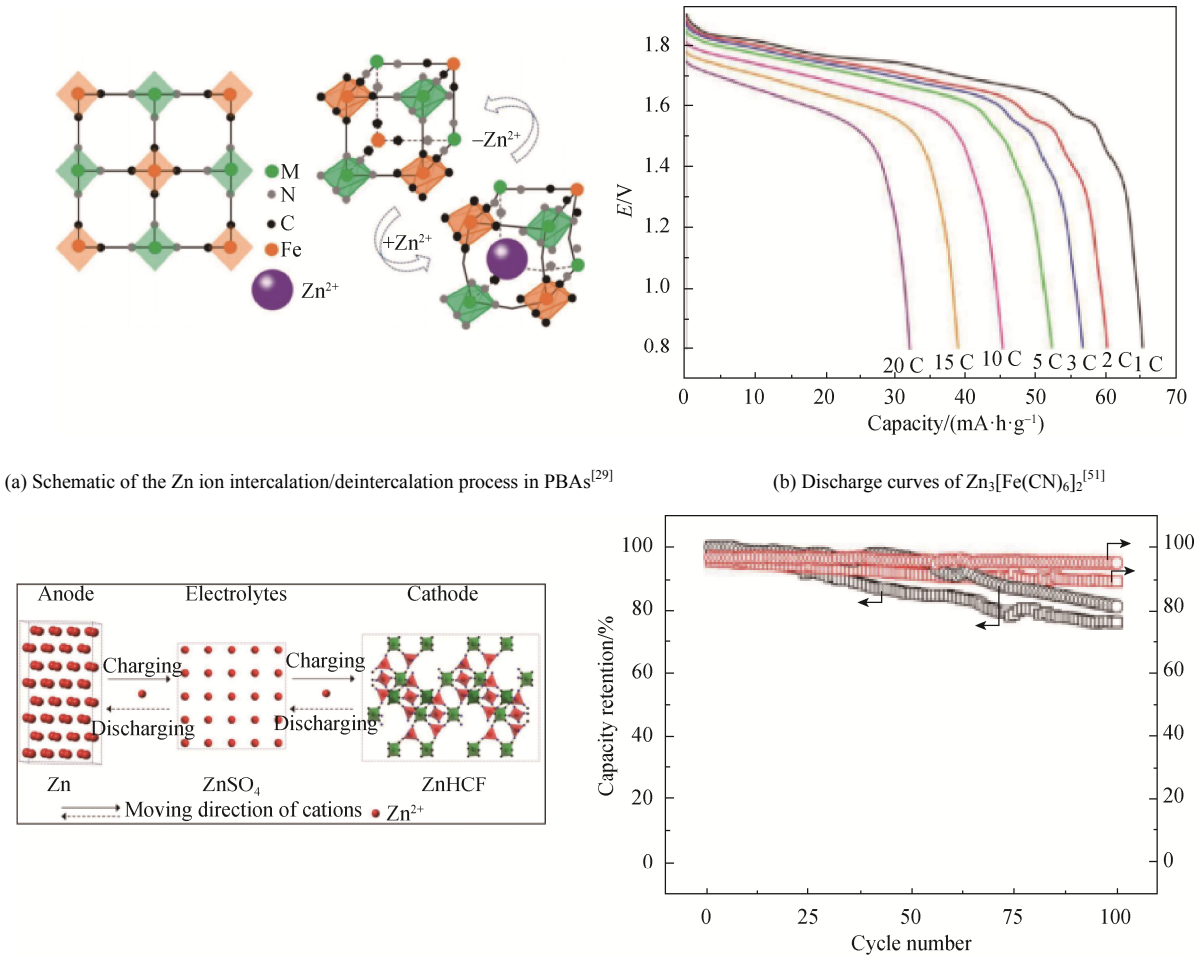
Fig. 5 Schematic of the Zn ion intercalation/deintercalation process in $Zn_{0.25}V_2O_5{\cdot}nH_2O$ cathode[40]

由于 V 元素具有多种价态，衍生出多种类型的钒氧化物。除了应用最广的 V_2O_5 以外，VO_2、V_6O_{13}、$V_{10}O_{24}$ 等其他类型氧化物也开始进入研究人员的视野中。VO_2(B)是由扭曲的 VO_6 八面体通过共角和共边方式构成的隧道结构，具有最大的隧道截面积(0.82 nm^2)，有利于金属离子的快速传输。Ding 等[43]报道了纳米线结构的 VO_2(B)用于锌离子电池正极材料，在 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 水溶液中具有 357 mA·h/g 的可逆容量。同时，VO_2(B)在充放电循环过程中较小的体积变化，保证了其高的容量保持率和长的循环寿命。除了 VO_2(B)，单斜相的 VO_2(D)凭借其独特的链状网络结构，也被应用于锌离子电池正极材料[44]。此外，具有混合价态的 V_6O_{13}[45]、具有大层间距和高价态的 $V_{10}O_{24}{\cdot}12H_2O$[46]以及改性后的 Al-$V_{10}O_{24}{\cdot}12H_2O$[47]材料均作为锌离子电池正极材料，表现出优异的电化学性能。而除了钒氧化物以外，钒的硫化物(VS_2[48]，VS_4[49])凭借其多样的晶体结构以及独特的物理化学性质，在锌离子电池领域也有着不错的应用前景。

1.3 普鲁士蓝类似物

除传统锰基与钒基化合物外，普鲁士蓝类似物(PBAs)也在锌离子二次电池领域表现出优异的应用前景。如图 6a 所示，PBAs 化学式为 MFe(CN)$_6$ (M=Fe，Co，Ni，Cu，Mn 等)，具有典型的面心立方结构。Fe(Ⅲ)与 C 原子成键，M 与 N 原子成键，分别形成 FeC_6 和 MN_6 八面体，两种八面体通过 C≡N 键桥连形成开放的三维骨架，具有丰富的活性反应位点和高的结构稳定性[50]。2015 年，$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (ZnHCF)首次被报道应用于锌离子电池中，实现了 1.7 V 的高工作电压(图 6b)[51]。由于预制备的 ZnHCF

晶体结构中具有大量的 $Fe(CN)_6$ 空位，使得立方结构变得不稳定，在干燥过程中转变为菱方结构，ZnN_4 四面体代替 ZnN_6 八面体与 FeC_6 八面体连接形成网络结构(图 6c)。这种三维网络结构有利于 Zn^{2+} 的脱嵌，循环 100 圈后具有 76%的容量保持率(图 6d)。



(a) Schematic of the Zn ion intercalation/deintercalation process in PBAs[29]

(b) Discharge curves of $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$[51]

(c) Schematic of Zn//$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ battery[51]

(d) Cyclic stability of Zn//$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ battery[51]

图 6　普鲁士蓝类似物的储锌机理及电化学性能

Fig. 6　Zinc ion storage mechanism and electrochemical performance of Prussian blue analogs (PBAs)

此外，通过形貌控制使得 ZnHCF 特定暴露不同晶面，也可以显著提高其电化学性能[52]。另外，Jia 等[53]首次报道了 Zn^{2+}在 CuHCF 中的可逆脱嵌行为。这种 CuHCF 分子式为 $KCuFe(CN)_6$，将其作为锌离子电池正极材料，在 1 mol/L $ZnSO_4$ 水溶液中仅能提供 56 mA·h/g 的可逆容量。虽然容量不高，但在后续的报道中[54]，CuHCF 表现出 1.73 V 的高工作电压，在 60 和 600 mA/g 电流密度下分别具有 45.7 和 33.8 W·h/kg 的能量密度，同时实现了 100 圈的循环寿命。而进一步研究发现[55]，循环过程中的容量衰减与材料的溶解无关，而是来源于相的转变。随着 Zn^{2+}的嵌入，CuHCF 的结构和相会发生转变，Cu^{2+}或 Zn^{2+}会部分替代 B 位点上的 $Fe^{2+/3+}$，形成一个新的无序相。随后，像 $FeFe(CN)_6$[56]、$CoFe(CN)_6$[57]等均作为锌离子电池正极材料，表现出优异的倍率和循环性能。

1.4　其他正极材料

除了上述的 3 种正极材料以外，研究人员发现 Mo_6S_8 也具有储存 Zn^{2+}的能力，首圈放电容量可以达到 134 mA·h/g(0.05 C)，尽管 Mo_6S_8 在初始循环中具有优异的循环稳定性，但低的工作电压和容量使得它还具有很大的开发空间[58]。而 Ma 等[59]通过水热反应法制备得到富 Co(Ⅲ)的 Co_3O_4 纳米棒，将其应用于锌离子电池中，成功将锌离子电池工作电压扩展至 2.2 V，并具有 205 mA·h/g 的可逆容量。除了传统的无机材料以外，一些有机材料凭借自身结构的多样性和分子量的可控性等优势，也被应用于锌离子电池正极材料。例如聚苯胺(PANI)[60]、醌正

极[具有开放的“碗式”结构和 8 个羰基的 C4Q(calyx[4]quinone)[61]]等，将在锌离子二次电池领域展现出良好的应用前景。

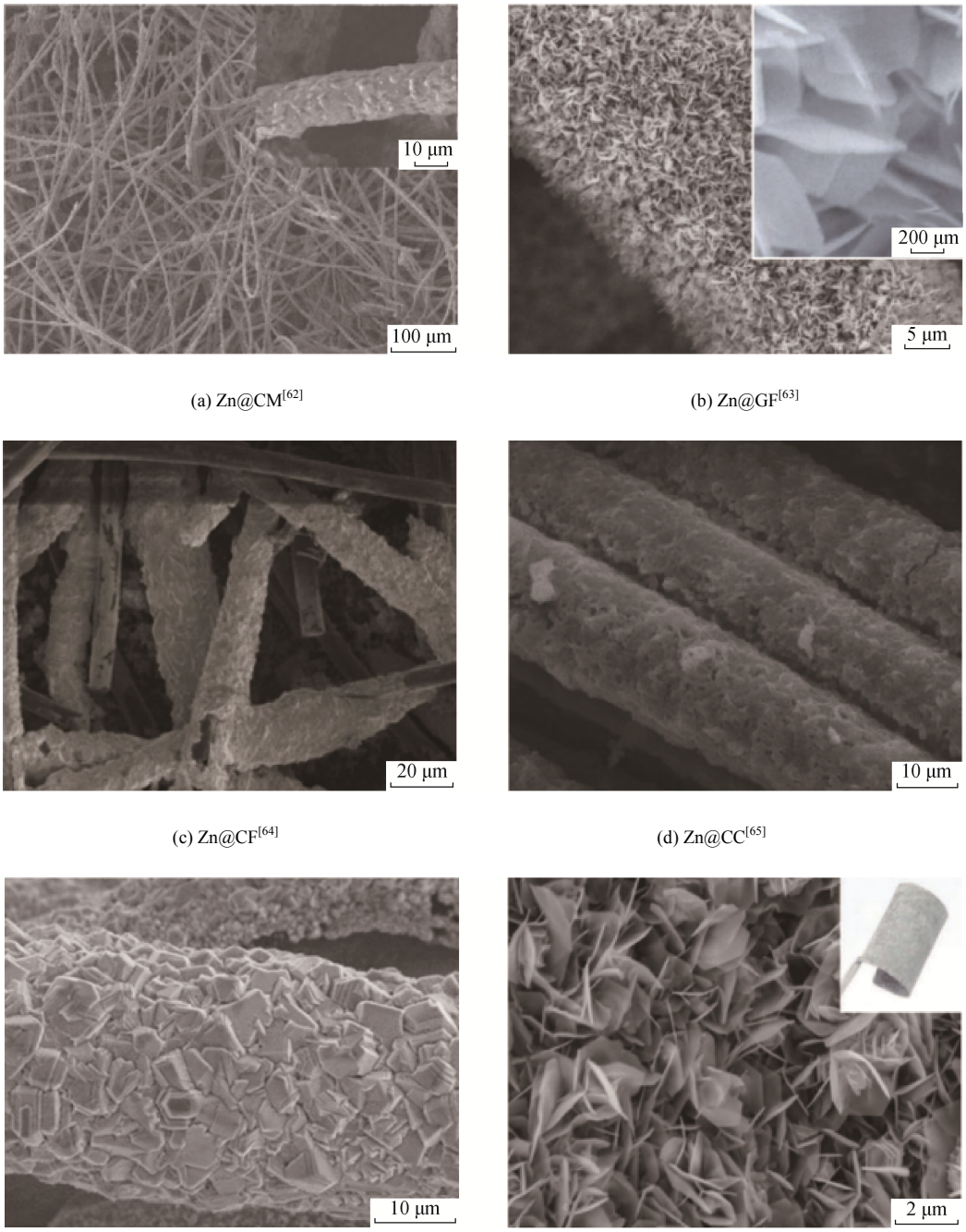
2 锌离子电池负极材料

目前，锌离子二次电池的研究热点主要集中在对正极材料的开发与优化，以及储锌机理的探索上，对锌负极的研究则相对较少。金属锌在自然界中具有丰富的储量，成本低且环境友好，同时在水中具有低的氧化还原电位(–0.76 V)、高的理论比容量(820 mA·h/g)、尤其是体积比容量高达 5 851 mA·h/cm^3 以及低的极化率[5]，是目前应用最广、最主要的锌离子二次电池负极材料。然而，在电池充放电循环过程中，金属锌负极会出现缓慢腐蚀、枝晶生长、表面钝化等诸多问题，造成容量衰减，甚至会出现电池短路、胀气等安全问题，限制了锌离子电池的发展。为了解决上述问题，一些研究人员从电解质方面入手，通过调节电解质的种类、浓度，或是引入添加剂来进行优化，提高锌负极的稳定性；另一些工作则是从电极本身入手，通过电极改性、制备合金等方式对锌负极本身进行优化。

锌枝晶和腐蚀现象的产生都主要来源于锌片表面的不平整造成 Zn^{2+}的分布不均匀，因此将锌均匀沉积在集流体上从而抑制枝晶生长，是提高锌离子电池倍率性能和循环寿命的有效策略之一。如图 7 所示，高导电的碳毡(carbon mat，CM)[62]、多孔石墨烯泡沫(graphene foam，GF)[63]、碳纤维(carbon fiber，CF)[64]、炭布(carbon cloth，CC)[65]、碳纳米管(carbon nanotube，CNT)[66]、导电碳纸(carbon paper，CP)[67]等均可作为锌负极集流体，一方面提供了更大的电化学活性区域，便于 Zn^{2+}的可逆脱嵌；另一方面也增加了电极与电解液之间的接触面积，降低电压滞后，提高了循环过程中锌负极的稳定性。而除了导电碳材料以外，金属基集流体也慢慢被研究。Zhao 等[33]通过压延成型的方式，将锌嵌入到不锈钢网上，与传统锌箔相比，具有更低的极化和均匀的锌沉积/剥离行为，从而抑制锌枝晶的产生。Shi 等[68]通过探究锌在不同集流体上的形核过电位的大小来筛选合适的集流体材料。低的形核过电位降低了锌在集流体表面沉积的能量势垒，有利于均匀的沉积形核，从而保证了高度可逆的沉积/剥离行为，最小化锌枝晶和副反应产物的影响。经过对比，泡沫铜以 65.2 mV 的形核过电位以及接近 100%的沉积/剥离效率脱颖而出，制备得到的 Zn@泡沫铜负极材料具有低的极化电压和稳定的电压滞后曲线，将这种负极与 β-MnO_2 正极匹配组装全电池，实现超过 600 圈的稳定循环以及平均每圈 0.0218%的低容量衰减。另外，三维铜网[69]也可作为集流体，表面均匀沉积锌制备复合锌负极。

对锌电极进行表面改性，通过引入保护层，也可以有效抑制锌的腐蚀和枝晶的生长。Li 等[70]在锌箔表面涂覆一层活性炭，改善表面的电荷分布，从而保证了稳定的锌沉积/剥离过程，有效抑制了锌枝晶的生成。还原氧化石墨烯(rGO)[71−72]被用作锌负极包覆材料，通过提高负极表面电化学活性区域，促使锌均匀沉积；rGO 本身的柔韧性也可以抑制锌枝晶的生长。另外，TiO_2 纳米层[73]、纳米多孔 $CaCO_3$[74]等均可作为保护层，一方面促进了离子和电子的快速传输，减少了表面电荷分布的不均匀性，从而保证了快速可逆的锌沉积/剥离过程；另一方面避免了锌与电解液的直接接触，减缓了锌的腐蚀和析氢反应，从而解决电池“胀气”的问题。如图 8 所示[74]，由于 $CaCO_3$ 保护层的绝缘性，使得沉积的锌片分布在 $CaCO_3$ 与基底锌箔之间，形成“$CaCO_3$/锌片/锌箔”层结构，从而避免了锌枝晶的生成而导致容量衰减甚至电池短路。相比于纯锌箔，Zn@$CaCO_3$ 具有更低的极化电压(80 mV)和更长的循环寿命(836 h)，组装的全电池在 1 000 次循环后的容量比纯锌箔高出 42.7%，进一步证实这种负极结构显著提高了锌离子二次电池的循环稳定性。

还有一些研究人员，通过向锌负极中引入添加剂，如层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides，LDH)[75]，以提高析氢过电位来抑制锌的腐蚀。LDH 的引入，消除了 Zn^{2+}在还原过程中的电压降，从而避免了放电初期的析氢反应，将锌的电化学沉积速率由 85%提高至 98%。相比于纯锌负极在电化学循环过程中表面形成枝晶结构，添加 LDH 后的锌负极则具有更加平坦致密的表面。另外，Bani 等[76]采用共沉积的方式，在特定 pH 值的环境下制备得到 Zn-Al-Cu LDH，与锌粉复合作为锌离子二次电池负极材料。制备得到的复合负极具有低的反应过电位，有利于快速的充放电过程。通过对添加剂的量进行优化，发现当锌粉与 LDH 的质量比为 1:2 时，复合锌负极具有最大的电化学沉积效率(98%)。除此之外，通过对锌合金化，引入高析氢过电位的金属制成锌合金，也是抑制锌腐蚀反应并提高锌负极稳定性的一种行之有效的方法[77−78]。



(a) Zn@CM[62]　　(b) Zn@GF[63]

(c) Zn@CF[64]　　(d) Zn@CC[65]

(e) Zn@CNT[66]　　(f) Zn@CP[67]

CM is carbon mat; GF is graphene foam; CF is carbon fiber; CC is carbon cloth; CNT is carbon nanotube; CP is carbon paper.

图 7　不同基底沉积得到的锌负极的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of Zn deposited on different substrates

3　锌离子电池电解质

电解质作为连接正负极的“桥梁”和离子传输的介质，对电池的电化学性能有着重要影响。传统二次电池，如锂离子电池、钠离子电池等多使用有机电解液作为电解质，其优点是具有高的能量密度和宽的电压窗口。然而有机电解液的离子电导率较低，不利于电池的倍率性能，此外其有毒易燃的特性也使得电池面临着安全问题。水系电解液凭借其高安全性、高的离子电导率、低成本、易于电池组装等特性，成为应用最广的锌离子电池电解质体系。最初，KOH 或 NaOH 等碱性水系电解液被应用于 Zn–MnO_2 或 Ni–Zn 电池中，但在循环过程中存在着正极材料溶解、锌负极腐蚀和锌枝晶等问题[79]。而

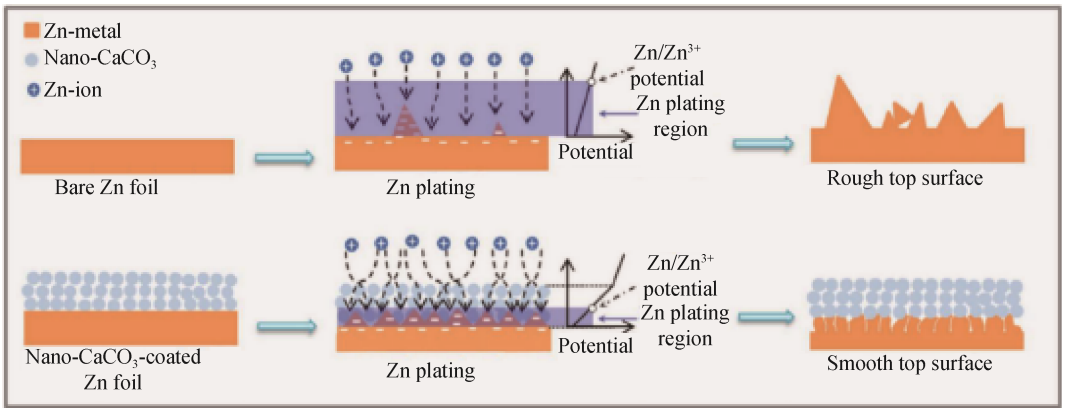
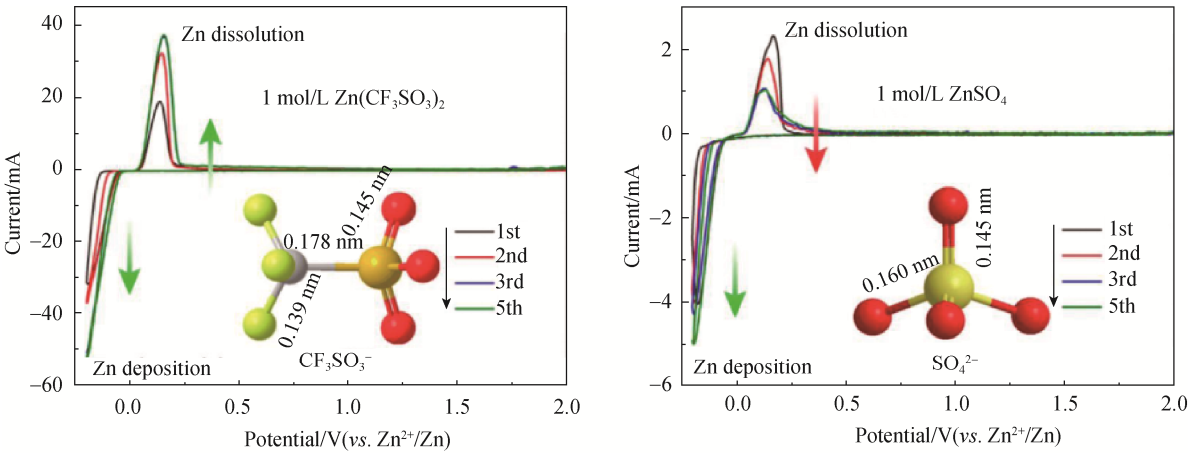


图 8 锌在纯锌箔和 Zn@$CaCO_3$ 上的沉积/剥离过程示意图[74]

Fig. 8 Schematic of Zn deposition/plating processes on bare Zn foil and nano-$CaCO_3$-coated Zn foil[74]

强酸性的电解液同样也会导致锌负极的腐蚀，因此中性或弱酸性的水系电解液，如 $ZnSO_4$、$Zn(CF_3SO_3)_2$ 等锌盐的水溶液，成为最适宜的锌离子二次电池电解液体系。$ZnSO_4$ 水溶液凭借自身低成本和高稳定性，成为应用最广的锌离子二次电池电解液[13–26]。Zhou 等[80]探讨了 $ZnSO_4$ 浓度对锌离子电池电化学性能的影响，相比于 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mol/L，3.0 mol/L $ZnSO_4$ 水溶液表现出最优的倍率和循环性能。然而，$ZnSO_4$ 基电解液在循环过程中常伴随着碱式硫酸锌 $Zn_4(OH)_6SO_4·nH_2O$(ZHS)的生成，导致循环初期的容量衰减[81]。除了 $ZnSO_4$ 以外，$Zn(CF_3SO_3)_2$ 基电解液也受到了研究人员的广泛关注[28,32–33,36,40,47]。Zhang 等[82]分别测试了锌电极在 1 mol/L $ZnSO_4$ 和 1 mol/L $Zn(CF_3SO_3)_2$ 水溶液中的循环伏安(CV)曲线(图 9)，对比发现 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解液具有更小的氧化还原峰间距和更高的峰电流密度，表明锌在 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解液中的沉积/剥离过程具有更快的反应动力学和更高的可逆性。这主要源于大体积的 $CF_3SO_3^-$ 阴离子可以减少 Zn^{2+} 的溶剂化效应，促进快速的离子电子传输。但 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 高昂的成本限制了其进一步的商业化应用。此外，$Zn(ClO_4)_2$ 水溶液也被用于锌离子二次电池电解质，实现了超过 3 500 h 的稳定循环寿命[83]。



(a) 1 mol/L Zn(CF3SO3)2 (b) 1 mol/L $ZnSO_4$

图 9 锌电极在不同水系电解液中的 CV 曲线[82]

Fig. 9 Cyclic voltammetry curves of Zn anode in different aqueous electrolytes[82]

最近，Wang 等[84]报道了一种由 1 mol/L $Zn(TFSI)_2$ 和 20 mol/L LiTFSI 组成的高浓度水系电解液，实现了近 100%的锌沉积/剥离效率以及无枝晶循环过程。当 LiTFSI 浓度≥20 mol/L 时，Zn^{2+} 完全被 $TFSI^-$ 包围，形成 $(Zn–TFSI)^+$ 离子对，避免了 $(Zn–(H_2O)_6)^{2+}$ 的形成，从而有效抑制了析氢反应的产生，保证了循环过程中锌负极的稳定。为了优化电池的电化学性能，研究人员向电解液中引入一些添加剂，来抑制锌枝晶的生长和正极材料的溶解。比如，在 Zn–Mn 电池体系中，往往向电解液中加入

一定量 $MnSO_4$ 以抑制正极材料的溶解，提高电池的循环性能[21–23]。同时，向 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 水溶液中加入一定量的二乙醚 (Et_2O)[85]，能够显著提升 $Zn–MnO_2$ 电池的电化学性能。循环过程中，极性的 Et_2O 分子在高的局部电场的作用下聚集在锌片表面的尖端部位，阻止了 Zn^{2+} 在尖端部位的沉积，促使 Zn^{2+} 向低 Et_2O 浓度的平坦区域迁移，从而抑制锌枝晶的产生，保证锌负极在电化学循环过程中始终保持平坦的表面。煅制二氧化硅(fumed silica，FS)和脂肪酸甲酯乙氧基酯(fatty methyl ester ethoxylate，FMEE)也可分别作为增稠剂和匀质剂[86]，来优化电池的电化学性能。而如果在 $Zn(TFSI)_2$ 中加入 $LiPF_6$[87]，能够显著抑制电解质的阳极氧化，将锌负极的电化学稳定窗口扩大至 4 V，与石墨烯正极匹配全电池具有 2.8 V 的高工作电压。

由于可穿戴设备的兴起促进了柔性储能器件的发展，聚合物凝胶或水凝胶基电解质成为一大研究热点[88]。聚乙烯醇 (PVA)[89]、羧基修饰的 COOH–PVA 基凝胶电解质[90]、明胶水凝胶电解质 (GHE)[91]、聚氧化乙烯 (PEO)[79]、聚丙烯酰胺 (PAM)[66,92]和聚丙烯腈(PAN)[93]基电解质，都成功应用于柔性锌离子电池中。这些电解质体系一方面保证电池良好的电化学性能，另一方面赋予电池“自愈”特性，剪切、浸水、弯曲、扭转后仍能保持稳定的工作状态，使得电池在智能柔性器件领域具有巨大的应用前景。

4　总结与展望

1) 目前，锰基氧化物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物、导电高分子、可再生醌等材料，都可以作为正极应用于锌离子二次电池中。而不同体系的正极材料，其电化学性能与材料本身晶体结构、微观形貌以及化合价态等紧密相关，且表现不同的储锌机理。

2) 对于正极材料的性能改善，可以通过形貌修饰、纳米结构优化、原子掺杂以及与其它物质复合等方式，有效地扩充对锌离子的容纳空间，同时提供锌离子快速传输的通道，最终实现高放电容量、高倍率性及长循环寿命的锌离子二次电池正极材料。

3) 针对锌负极存在的枝晶生长、表面腐蚀及钝化等问题，可以采取锌表面修饰、缓冲层结构设计和金属合金化等方式，促进锌的均匀沉积、抑制锌枝晶生长、减缓锌的腐蚀和析氢反应，最终为提高电池循环稳定性提供有效策略；

4) 水系电解液是目前应用最为广泛的锌离子二次电池电解质体系，而电解质的性能与溶解在水溶液中的盐的种类及浓度密切相关。同时，向电解液中引入添加剂能够有效地提高锌离子二次电池的工作电压和循环稳定；另外，开发高性能凝胶电解质体系为锌离子电池在柔性储能领域提供了新的突破。

除了上述已有的研究成果以外，锌离子二次电池还有很大的发展空间。未来的研究方向以及挑战主要包括：1) 高性能正极材料的设计与开发，尤其是锰基正极的储锌机理仍然存在着很多争议，还有待进一步的研究探明，而开发兼具高容量和长循环稳定性的正极材料依旧是巨大的挑战；2) 受限于水系电解液，锌离子二次电池的工作电压较低，一般都在 1.8 V 以下，开发新型凝胶电解质以及引入电解液添加剂，为扩大电压窗口提供了有效思路；3) 金属锌存在的枝晶、腐蚀和钝化问题依旧阻碍着锌负极的发展，结构设计、表面修饰和合金化依旧是锌负极未来一个主要的研究方向；4) 开发可穿戴、多功能的锌离子二次电池，诸如自愈能力、光电效应、形状记忆效应等是一个十分具有前景的研究方向，在下一代智能电子产品中具有巨大的应用潜力。

参考文献:

[1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652.

[2] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 21–34.

[3] HE P, DING Z, ZHAO X, et al. Single-crystal α-Fe_2O_3 with engineered exposed (001) facet for high-rate, long-cycle-life lithium-ion battery anode[J]. Inorg chem, 2019, 58(19): 12724–12732.

[4] HU J, HE P, ZHANG B, et al. Porous film host-derived 3D composite polymer electrolyte for high-voltage solid state lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 26: 283–289.

[5] KANG K, MENG Y S, BRÉGER J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. Science, 2006, 311(5763): 977–980.

[6] XU C, LI B, DU H, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(4): 933–935.

[7] SHOJI T, HISHINUMA M, YAMAMOTO T. Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell[J]. J Appl Electrochem, 1988, 18(4): 521–526.

[8] LEE B, LEE H R, KIM H, et al. Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α-MnO_2 for rechargeable zinc batteries[J]. Chem Commun, 2015, 51(45): 9265–9268.

[9] GHODBANE O, PASCAL J L, FAVIER F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO_2-based electrochemical supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Inter, 2009, 1(5): 1130–1139.

[10] WANG J, WANG J G, LIU H, et al. Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 438: 226951.

[11] XU C, DU H, LI B, et al. Reversible insertion properties of zinc ion into manganese dioxide and its application for energy storage[J]. Electrochem Solid St, 2009, 12(4): A61–A65.

[12] ZHANG N, CHENG F, LIU J, et al. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. Nat commun, 2017, 8(1): 405.

[13] KUMAR G G, SAMPATH S. Electrochemical characterization of poly (vinylidenefluoride)-zinc triflate gel polymer electrolyte and its application in solid-state zinc batteries[J]. Solid State Ionics, 2003, 160(3–4): 289–300.

[14] 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[J]. Chem Mater, 2015, 27(10): 3609–3620.

[15] WEI C, XU C, LI B, et al. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage[J]. J Phys Chem Solids, 2012, 73(12): 1487–1491.

[15] LI G Z, HUANG Z X, CHEN J B, et al. Rechargeable Zn-ion batteries with high power and energy density: A two-electron reaction pathway in birnessite MnO_2 cathode materials[J]. J Mater Chem A, 2020, 8: 1975–1985.

[17] 李文博, 李世友, 耿彤彤, 等. 锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理研究进展[J].硅酸盐学报, 2020, 48(1): 73–78.
LI Wenbo, LI Shiyou, GENG Tongtong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 73–78.

[18] JIANG B, XU C, WU C, 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.

[19] HAO J, MOU J, ZHANG J, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn_3O_4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. Electrochim Acta, 2018, 259: 170–178.

[20] LIU B, SUN Y, LIU L, et al. Advances in manganese-based oxides cathodic electrocatalysts for Li–air batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(15): 1704973.

[21] GUO X, LI J, JIN X, et al. A hollow-structured manganese oxide cathode for stable Zn-MnO_2 Batteries[J]. Nanomaterials, 2018, 8(5): 301.

[22] GUO C, LIU H, LI J, et al. Ultrathin δ-MnO_2 nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery[J]. Electrochim Acta, 2019, 304: 370–377.

[23] WU B, ZHANG G, YAN M, et al. Graphene scroll-coated α-MnO_2 nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery[J]. Small, 2018, 14(13): 1703850.

[24] KHAMSANGA S, PORNPRASERTSUK R, YONEZAWA T, et al. δ-MnO_2 nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 8441.

[25] 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]. J Mater Chem A, 2018, 6(20): 9677–9683.

[26] XIONG T, YU Z G, WU H, 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.

[27] 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.

[28] LIAN S, SUN C, XU W, et al. Built-in oriented electric field facilitating durable Zn-MnO_2 battery[J]. Nano Energy, 2019, 62: 79–84.

[29] SONG M, TAN H, CHAO D, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(41): 1802564.

[30] LE D B, PASSERINI S, COUSTIER F, et al. Intercalation of polyvalent cations into V_2O_5 aerogels[J]. Chem mater, 1998, 10(3): 682–684.

[31] SENGUTTUVAN P, HAN S D, KIM S, et al. A high power rechargeable nonaqueous multivalent Zn/V_2O_5 battery[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(24): 1600826.

[32] ZHANG N, DONG Y, JIA M, et al. Rechargeable aqueous Zn-V_2O_5 battery with high energy density and long cycle life[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(6): 1366–1372.

[33] ZHAO J, REN H, LIANG Q, et al. High-performance flexible quasi-solid-state zinc-ion batteries with layer-expanded vanadium oxide cathode and zinc/stainless steel mesh composite anode[J]. Nano Energy, 2019, 62: 94–102.

[34] HU P, YAN M, ZHU T, et al. Zn/V_2O_5 aqueous hybrid-ion battery with high voltage platform and long cycle life[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(49): 42717–42722.

[35] QIN H, CHEN L, WANG L, et al. V_2O_5 hollow spheres as high rate and long life cathode for aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 306: 307–316.

[36] CHEN X, WANG L, LI H, et al. Porous V_2O_5 nanofibers as cathode materials for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. J Energy Chem, 2019, 38: 20–25.

[37] YAN M, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(1): 1703725.

[38] LI Y, HUANG Z, KALAMBATE P K, et al. V_2O_5 nanopaper as a cathode material with high capacity and long cycle life for rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. Nano Energy, 2019, 60: 752–759.

[39] HE P, ZHANG G, LIAO X, et al. Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(10): 1702463.

[40] 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[J]. Nat Energy, 2016, 1(10): 16119.

[41] XIA C, GUO J, LI P, et al. Highly stable aqueous zinc-ion storage using a layered calcium vanadium oxide bronze cathode[J]. Angew Chem Inter Ed, 2018, 57(15): 3943–3948.

[42] GENG H, CHENG M, WANG B, et al. Electronic structure regulation of layered vanadium oxide *via* interlayer doping strategy toward superior high-rate and low-temperature zinc-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019: 1907684.

[43] DING J, DU Z, GU L, et al. Ultrafast Zn^{2+} intercalation and

deintercalation in vanadium dioxide[J]. Adv Mater, 2018, 30(26): 1800762.

[44] CHEN L, YANG Z, HUANG Y. Monoclinic VO_2(D) hollow nanospheres with super-long cycle life for aqueous zinc ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(27): 13032–13039.

[45] SHIN J, CHOI D S, LEE H J, et al. Hydrated intercalation for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(14): 1900083.

[46] LIU W, DONG L, JIANG B, et al. Layered vanadium oxides with proton and zinc ion insertion for zinc ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 320: 134565.

[47] LI Q, WEI T, MA K, et al. Boosting the cyclic stability of aqueous zinc-ion battery based on Al-doped $V_{10}O_{24}{\cdot}12H_2O$ cathode materials[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(23): 20888–20894.

[48] HE P, YAN M, ZHANG G, et al. Layered VS_2 nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(11): 1601920.

[49] QIN H, YANG Z, CHEN L, et al. A high-rate aqueous rechargeable zinc ion battery based on the VS_4@rGO nanocomposite[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(46): 23757–23765.

[50] KARYAKIN A A. Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications[J]. Electroanalysis, 2001, 13(10): 813–819.

[51] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, et al. Towards high-vltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: The zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(2): 1400930.

[52] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery[J]. Sci Rep, 2015, 5: 18263.

[53] JIA Z, WANG B, WANG Y. Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries[J]. Mater Chem Phys, 2015, 149: 601–606.

[54] TRÓCOLI R, LA MANTIA F. An aueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate[J]. Chem Sus Chem, 2015, 8(3): 481–485.

[55] TRÓCOLI R, KASIRI G, LA MANTIA F. Phase transformation of copper hexacyanoferrate ($KCuFe(CN)_6$) during zinc insertion: Effect of co-ion intercalation[J]. J Power Sources, 2018, 400: 167–171.

[56] LIU Z, PULLETIKURTHI G, ENDRES F. A Prussian blue/zinc secondary battery with a bio-ionic liquid–water mixture as electrolyte[J]. ACS Appl Mater Interf, 2016, 8(19): 12158–12164.

[57] YANG Q, MO F, LIU Z, 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: 1901521.

[58] CHAE M S, HEO J W, LIM S C, et al. Electrochemical zinc-ion intercalation properties and crystal structures of $ZnMo_6S_8$ and $Zn_2Mo_6S_8$ chevrel phases in aqueous electrolytes[J]. Inorg Chem, 2016, 55(7): 3294–3301.

[59] MA L, CHEN S, LI H, et al. Initiating a mild aqueous electrolyte Co_3O_4/Zn battery with 2.2 V-high voltage and 5 000-cycle lifespan by a Co (III) rich-electrode[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(9): 2521–2530.

[60] WAN F, ZHANG L, WANG X, et al. An aqueous rechargeable zinc-organic battery with hybrid mechanism[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(45): 1804975.

[61] ZHAO Q, HUANG W, LUO Z, et al. High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaao1761.

[62] WANG L P, LI N W, WANG T S, et al. Conductive graphite fiber as a stable host for zinc metal anodes[J]. Electrochim Acta, 2017, 244: 172–177.

[63] CHAO D, ZHU C, SONG M, et al. A high-rate and stable quasi-solid-state zinc-ion battery with novel 2D layered zinc orthovanadate array[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): 1803181.

[64] WANG X, WANG F, WANG L, et al. An aqueous rechargeable Zn//Co_3O_4 battery with high energy density and good cycling behavior[J]. Adv Mater, 2016, 28(24): 4904–4911.

[65] QIU W, LI Y, YOU A, et al. High-performance flexible quasi-solid-state Zn–MnO_2 battery based on MnO_2 nanorod arrays coated 3D porous nitrogen-doped carbon cloth[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(28): 14838–14846.

[66] LI H, LIU Z, LIANG G, et al. Waterproof and tailorable elastic rechargeable yarn zinc ion batteries by a cross-linked polyacrylamide electrolyte[J]. ACS nano, 2018, 12(4): 3140–3148.

[67] LI H, HAN C, HUANG Y, et al. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(4): 941–951.

[68] SHI X, XU G, LIANG S, et al. Homogeneous deposition of zinc on three-dimensional porous copper foam as a superior zinc metal anode[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(21): 17737–17746.

[69] 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[J]. Angew Chem, 2019, 58(44): 15841–15847.

[70] 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[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(26): 22059–22066.

[71] SHEN C, LI X, LI N, et al. Graphene-boosted, high-performance aqueous Zn-ion battery[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(30): 25446–25453.

[72] XIA A, PU X, TAO Y, et al. Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. Appl Surf Sci, 2019, 481: 852–859.

[73] ZHAO K, WANG C, YU Y, et al. Ultrathin surface coating enables stabilized zinc metal anode[J]. Adv Mater Inter, 2018, 5(16): 1800848.

[74] KANG L, CUI M, JIANG F, et al. Nanoporous $CaCO_3$ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801090.

[75] GONZÁLEZ M A, TRÓCOLI R, PAVLOVIC I, et al. Layered double hydroxides as a suitable substrate to improve the efficiency of Zn anode in neutral pH Zn-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2016, 68: 1–4.

[76] BANI HASHEMI A, KASIRI G, GLENNEBERG J, et al. Electrochemical and morphological characterization of Zn−Al−Cu layered double hydroxides as a negative electrode in aqueous zinc-ion batteries[J]. Chem Electro Chem, 2018, 5(15): 2073–2079.

[77] 李洪飞. 锌离子电池锌负极材料的制备及性能研究[D]. 清华大学, 2012.
LI Hongfei. Study on preparation and performance of zinc anode materials for zinc ion batteries(in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2012.

[78] LIU Z, CUI T, PULLETIKURTHI G, et al. Dendrite-free nanocrystalline zinc electrodeposition from an ionic liquid containing nickel triflate for rechargeable Zn-based batteries[J]. Angew Chem

Inter Ed, 2016, 55(8): 2889–2893.

[79] MAINAR A R, IRUIN E, COLMENARES L C, et al. An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc[J]. J Energy Storage, 2018, 15: 304–328.

[80] ZHOU J, SHAN L, WU Z, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode[J]. Chem commun, 2018, 54(35): 4457–4460.

[81] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, KIM S, et al. $Na_2V_6O_{16}·3H_2O$ barnesite nanorod: An open door to display a stable and high energy for aqueous rechargeable Zn-ion batteries as cathodes[J]. Nano lett, 2018, 18(4): 2402–2410.

[82] ZHANG N, CHENG F, LIU Y, et al. Cation-deficient spinel $ZnMn_2O_4$ cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(39): 12894–12901.

[83] WANG L, ZHANG Y, HU H, et al. A $Zn(ClO_4)_2$ electrolyte enabling long-life zinc metal electrodes for rechargeable aqueous zinc batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(45): 42000–42005.

[84] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries[J]. Nat mater, 2018, 17(6): 543.

[85] XU W, ZHAO K, HUO W, et al. Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 62: 275–281.

[86] HUANG J, CHI X, HAN Q, et al. Thickening and homogenizing aqueous electrolyte towards highly efficient and stable Zn metal batteries[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(6): A1211–A1216.

[87] WANG G, KOHN B, SCHELER U, et al. A high-voltage, dendrite-free, and durable Zn–graphite battery[J]. Adv Mater, 2019: 1905681.

[88] 郭星, 陈人杰, 吴锋. 薄膜材料在柔性锂离子电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1386–1395.
GUO Xing, CHEN Renjie, WU Feng. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1386–1395.

[89] HE B, ZHOU Z, MAN P, et al. V_2O_5 nanosheets supported on 3D N-doped carbon nanowall arrays as an advanced cathode for high energy and high power fiber-shaped zinc-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(21): 12979–12986.

[90] LI Q, CUI X, PAN Q. Self-healable hydrogel electrolyte toward high-performance and reliable quasi-solid-state Zn–MnO_2 batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(42): 38762–38770.

[91] HAN Q, CHI X, ZHANG S, et al. Durable, flexible self-standing hydrogel electrolytes enabling high-safety rechargeable solid-state zinc metal batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(45): 23046–23054.

[92] LI H, HAN C, HUANG Y, et al. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(4): 941–951.

[93] ZHANG Y, BAKENOV Z, TAN T, et al. Polyacrylonitrile-nanofiber-based gel polymer electrolyte for novel aqueous sodium-ion battery based on a $Na_4Mn_9O_{18}$ cathode and Zn metal anode[J]. Polymers, 2018, 10(8): 853.