第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200031

综 合 评 述

锌金属可充电电池研究现状及展望

陈加航[1]，李婷婷[2]，Ahmad NAVEED[1]，王久林[1,3]

(1. 上海交通大学化工系，上海 200240；2. 上海电力大学环境与化学工程学院，上海 200090；
3. 郑州大学化学系，郑州 450001)

摘　要：金属锌凭借高比容量、高丰度、环境友好性和经济性，被认为是一种电池负极材料的理想候选者。然而，锌金属负极本身存在的枝晶、形变、钝化及自腐蚀问题限制了锌金属可充电电池的发展和应用，根源在于锌与水基电解质热力学不稳定。研究表明，锌复合负极、表面处理、三维电极结构以及电解液添加剂和电解液体系探究可以有效缓解上述问题。从锌负极设计和电解液优化 2 方面整理总结了近年来报导的相关工作，并结合最新提出的新型可逆锌基储能体系，对下一步锌二次电池发展做出展望。

关键词：锌金属负极；锌枝晶；锌负极设计；电解液优化；锌二次电池
中图分类号：TU528　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–1003–10
网络出版时间：2020–04–13

Recent Development on Rechargeable Zinc Metal Batteries

CHEN Jiahang[1], *LI Tingting*[2], *Ahmad NAVEED*[1], *WANG Jiulin*[1,3]
(1. Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. Department of Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
3. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Metallic zinc (Zn) has a great promising potential as a negative electrode material for rechargeable batteries because of its high specific capacity, low cost, abundance, non-toxic nature and environmental benignity. However, Zn metal anode (*i.e.*, zinc dendrites, shape change, passivation and self-corrosion) for the application of rechargeable Zn-metal batteries becomes a challenge. The corresponding problem is the thermodynamically instability of Zn metal with aqueous based electrolytes. Recently, work have tried some effective solutions to the intrinsic problem of zinc metal anode, *i.e.*, electrode/electrolyte additives, electrode coatings, 3-dimension electrode structure and novel electrolyte system. This review summarized recent developments on electrode design, electrolyte optimization and novel reversible Zn-based energy storage systems. In addition, a perspective for future research direction of rechargeable Zn-metal batteries was also presented.

Keywords: zinc-metal anode; zinc dendrites; electrode design; electrolyte optimization; rechargeable zinc batteries

随着全球化石燃料储量的迅速下降以及化石燃料使用所伴随的环境污染问题，当前的世界能源经济正在从化石燃料转变为可再生能源存储设备。可充电二次电池凭借其经济环保、高能量密度等优点，可以作为高效的能源储存系统，并应用于便携式电子设备及电动汽车等领域[1–2]。锂、镁、铝、锌等作为合适的金属负极得到了广泛的关注和研究[3–6]。金属锌(zinc，Zn)做负极具有较高的理论容量(820 mA·h/g)和低负电位(相比于标准氢电极为–0.762 V)。并且，基于锌金属负极的可充电电池系统具有成本效益，锌原材料储备广泛以及环境友好等优点[7–8]。

然而，锌金属负极本身存在的问题限制了锌金属电池的循环寿命[9–11]：1) 锌枝晶问题，在传统的

收稿日期：2020–01–15。　修订日期：2020–01–21。
基金项目：国家自然科学基金(U1705255)和广东省新能源汽车重点研发计划(2019B090908001)。
第一作者：陈加航(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：王久林(1974—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–01–15.　**Revised date:** 2020–01–21.
First author: CHEN Jiahang (1996–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 2014330787@sjtu.edu.cn
Correspondent author: WANG Jiulin (1974–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangjiulin@ sjtu.edu.cn

碱性水系电解液中，充电过程中锌的不均匀沉积会形成树枝状锌枝晶，易刺穿隔膜及引起内部短路，并最终降低锌金属电池的循环寿命；2) 锌负极形变，锌金属负极的循环寿命与电极表面可溶性的活性材料重组密切相关，循环过程中，锌在放电时易从电极边缘良好溶解，随后在充电时在中心区域进行沉积，从而引起锌负极形变，导致锌负极稳定性破坏；3) 表面钝化，在传统碱性水系电解液中，锌负极的溶解沉积会在电极表面形成双层钝化膜，其中外层的白色钝化膜由电极表面过饱和的锌酸盐物质沉淀形成，引起电导率下降、孔隙率降低等问题，从而加速电解液消耗和容量衰减；4)自腐蚀现象，锌负极的腐蚀是传统碱性电解质中的另一个严重挑战。根源在于，金属锌与水热力学不稳定，会自发进行反应，导致锌负极腐蚀并析氢，致使电解液消耗增加和锌利用率下降，影响电池的循环寿命。此外，大量的氢气给电池带来潜在的安全隐患。

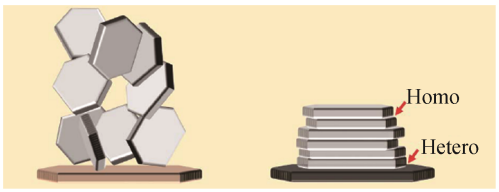
近期研究表明，锌负极设计和电解液优化等策略可以有效缓解或解决上述锌负极本身存在问题。对近期锌金属负极的报道和工作进行整理总结，并且结合最新提出的新型锌离子/复合离子电池概念，对下一步锌二次电池发展做出展望。

1 锌负极设计

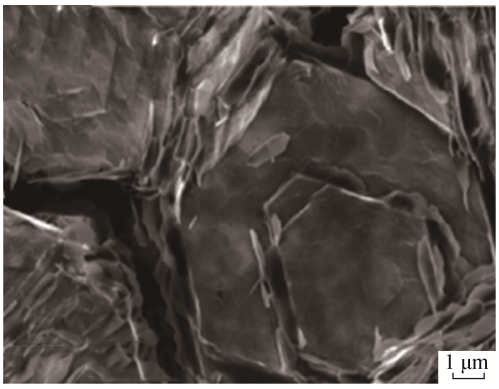
1.1 锌复合负极

通过重金属掺杂或有机及无机碳材料等添加制备的复合金属锌负极可以有效缓解锌负极枝晶生长、自腐蚀等问题。通过添加少量的重金属对电极进行改性可以增强锌金属负极的电化学响应，从而抑制锌枝晶的生长[12−13]。Lee 等[12]报道了镍和铟掺杂的锌金属负极，对比得出镍和铟质量分数分别为7.5%和 2.5%掺杂的锌金属负极可以有效地抑制锌枝晶，并改善锌负极的循环可逆性。

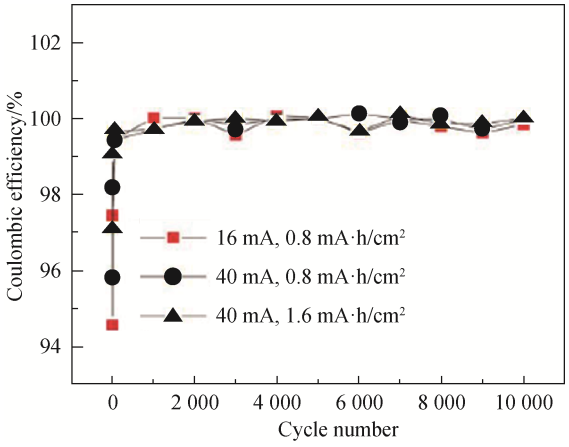
电镀作为一种新的锌负极制备手段得到了广泛应用。在电镀过程中加入不同的添加剂，可以调整表面纹理和表面晶体结构，使合成的锌表现出更高的耐枝晶和耐腐蚀性。Sun 等[14]对比选择十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate，SDS)作为有机添加剂制备的 Zn-SDS 负极，相比商业锌箔电极，具有更低的浮充电流和腐蚀速率，且在 4 C 倍率下，循环 1 000 圈容量保持率为 79%。Zheng 等[15]引入外延生长的概念，使用与锌金属晶格失配率低的石墨烯涂覆在不锈钢作为电沉积锌的基底(graphene coated stainless steel，GSS)，在原子层面上调控其平整规律地沉积。循环中，锌呈现板状沉积，并实现超过 99.7%的沉积溶出效率(图 1)。



(a) Scheme illustrating the design principle of epitaxial metal electrodeposition



(b) SEM image of Zn deposits on graphene-coated stainless steel (GSS) (4 mA/cm^2, 0.8 mA·h/cm^2)



(c) Coulombic efficiency at high current densities on GSS

图 1 外延金属锌负极沉积及电化学性能[15]

Fig. 1 Electrochemical growth and performance of epitaxial Zn metal anodes[15]

碳基材料同样可以作为多孔锌负极添加剂改善其电化学性能。多孔锌负极在提供更高比表面积和更好的电解液接触性的同时，也加速了锌负极表面钝化。Tao 等[16]对比研究了乙炔炭黑、碳纳米管及活性炭等碳基添加剂，有效提高了初始放电容量和循环寿命。

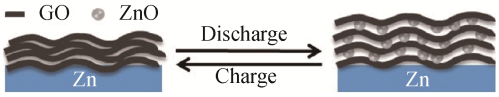
1.2 锌负极表面处理

碳基材料可作为添加剂外，还可以通过表面处理方法，优化锌金属电池性能。Zhou 等[17]通过一种

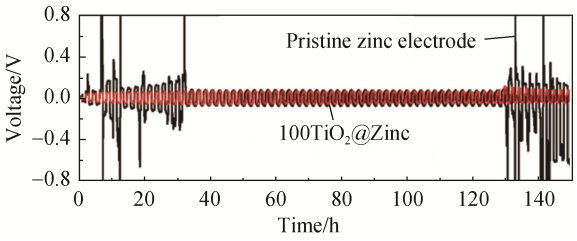
简便的溶液浇铸方法，制备了氧化石墨烯(graphene oxide，GO)修饰的锌负极(Zn@GO)，如图 2a 所示。锌表面上的 GO 层可以使电子传递穿过绝缘的氧化锌(zinc oxide，ZnO)，从而减慢中间产物电解质中的溶解，从而提高锌负极的利用率和可充电性。

金属氧化物的涂覆可以作为保护层避免锌负极和电解液的直接接触，从而抑制析氢反应和自腐蚀现象。Lee 等[18]通过化学溶液法将具有高析氢反应过电位的氧化铝均匀地涂覆在锌粉表面，阻止锌暴露于氢氧化钾电解质，从而使电池内的副反应最小化。质量分数 0.25%的氧化铝涂覆的锌负极在 25 mA/cm^2 电流密度下实现放电时间超过 10 h，优于未处理锌负极(7 h)，有效改善自放电现象，从而实现更高的放电容量。Zhao 等[19]证明原子层沉积的二氧化钛(titanium dioxide，TiO_2)作为锌负极保护层(100TiO_2@Zn)可以有效地抑制腐蚀现象以及气体析出和氢氧化锌副产物产生，从而保持电解质与负极间的有效接触，改善 Coulomb 效率。保护的锌负极表现出降低的过电位(图 2b)，并匹配二氧化锰(manganese dioxide，MnO_2)正极时，循环 1 000 次容量保持率仍为 85.0%。

类似地，Deyab 等[20]选择聚氧乙烯壬基苯基醚作为非离子表面活性剂吸附在锌负极表面，在 7 mol/L 氢氧化钾溶液中仍抑制锌负极腐蚀，应用于电池中也表现出优异的性能。



(a) Schematic of morphological changes of Zn@graphene oxide (GO) electrodes during electrochemical cycling[17]



(b) Deposition/stripping process of symmetric cells using 100TiO_2@Zn (1 mA/cm^2, 1 mA·h/cm^2)[19]

图 2　不同类型的锌负极表面涂覆及电化学性能

Fig. 2　Various zinc anode coatings and electrochemical performance

1.3　三维电极结构

常用的平面锌箔做负极时，比表面积有限，与电解液接触不充分，从而易生长枝晶、发生腐蚀，限制了其容量和寿命。三维(3-dimension，3D)的多孔负极框架结构可以提供贯穿电极的金属互连通路，使电极在整个充放电过程中保持优异的电子导电性；同时三维放大的带电界面，可以使整个电极的电流分布更加均匀，从而抑制锌枝晶的生长；并且通过加速多孔电极内部锌酸盐向氧化锌的转变，锌负极在电解液中的形变收到约束，从而维持负极的稳定性[21−23]。

三维多孔金属集流体可以便捷地用于多维负极结构设计，如图 3 所示。Kang 等[24]通过化学蚀刻得到多孔的铜骨架，并在其上电镀沉积锌制备出高度稳定的三维锌负极。三维多孔铜骨架固有的优异导电性和开放结构确保了锌的均匀沉积和剥离。从而，三维锌负极表现出降低的极化，接近 100%的 Coulomb 效率以及改善的动力学。匹配超薄的 MnO_2 纳米片正极，放电容量高达 364 mA·h/g。类似地，基于导电碳纤维集流体的自支撑锌–碳纤维负极同样具有低电荷转移电阻，可以有效抑制锌枝晶生长及维持循环稳定性[25−26]。Dong 等[27]直接将碳纳米管框架作为锌负极和隔膜间夹层，也可以调节锌离子的沉积，实现超过 1 800 h 的长稳定循环。

Parker 等[28]利用浇筑法得到海绵状的模具并将灌入的锌粉乳液固结包覆，制备出三维多孔的海绵状锌负极。不同于传统锌负极放电过程中产生 ZnO 覆盖锌表面从而导致颗粒间电子导电性中断，海绵结构的锌负极在 ZnO 覆盖于表面时，仍可以保持内部的长期导电性，从而实现接近 90.0%的锌利用率(728 mA·h/g Zn^{-1})。并且，使用该正极的镍–三维锌电池在 40%理论放电深度条件下，实现与商业化锂离子电池同等能量密度且超过 100 次循环[8]。

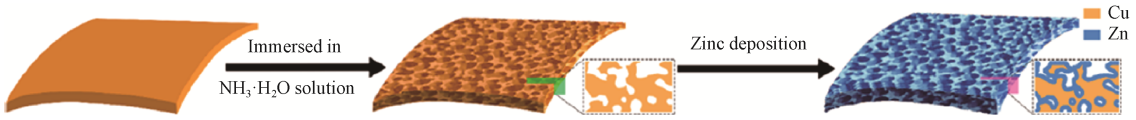
Wang 等[29]基于沸石型咪唑框架材料-8(zeolitic imidazolate framework-8，ZIF-8)经过 500 ℃退火处理制备得到微孔锌基金属有机框架 ZIF-8-500。ZIF-8-500 作为锌嵌入脱出的主体材料，框架中痕量的零价态锌有利于沉积过程均匀成核，并且具有的高析氢过电位可以有效抑制水分解，从而实现接近 100%的高 Coulomb 效率和无枝晶循环。

2　电解液优化

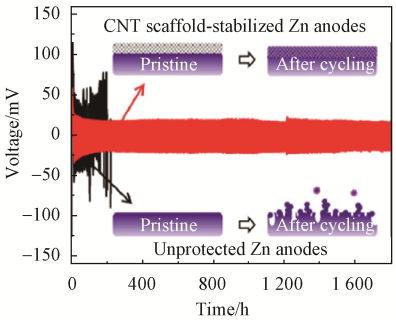
2.1　电解液添加剂

类似于锌负极添加剂作用原理，锌金属可充电电池中电解液添加剂的使用，可通过吸附到锌电极的电化学活性位点上，从而抑制锌枝晶生长和析氢反应[30]。一系列有机添加剂被研究使用，在防止锌枝晶生长的同时，通过其优异的黏结性、机械强度

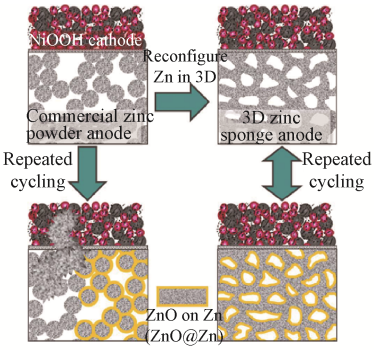
以及提供的稳定网络结构缓解锌负极形变，维持活性材料的结构稳定[31–34]。Hashemi 等[32]研究了聚乙烯亚胺作为电解液添加剂对锌沉积动力学和形貌的影响。聚乙烯亚胺的存在得到了更为致密的沉积层，并且吸附于电极表面时抑制了锌沉积的动力学并降低了晶粒生长速率，从而有利于成核保证平整的锌沉积。Hosseini 等[33]直接使用常用的乙醇添加至 8 mol/L 的 KOH 电解液，体积分数 10%的乙醇添加可以加强锌中间产物的溶解，从而抑制锌负极表面钝化。Xu 等[34]使用二乙醚有效地抑制锌枝晶形成，在 5 A/g 电流密度下容量实现 115.9 mA·h/g，且循环 4 000 圈后仍保持 97.7%，如图 4 所示。



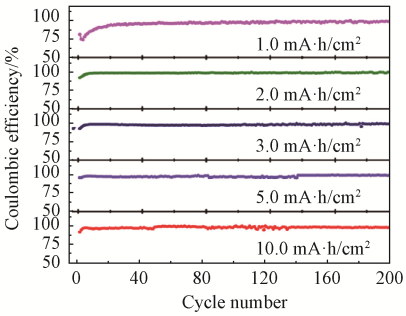
(a) Morphology of electroplated zinc on commercial zinc foil and Zn-sodium dodecyl sulfate (SDS)[24]



(b) Cycling performance of carbon nanotube (CNT) scaffold-stabilized Zn foil electrodes (0.1 mA/cm^2, 0.5 mA/cm^2)[27]



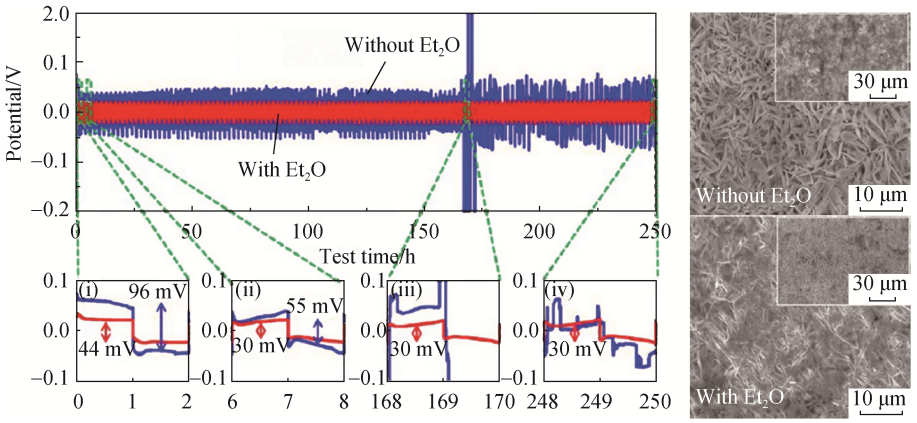
(c) Schematic of the effect of recharging Ni-3D wired Zn sponge electrode[8]



(d) Coulombic efficiency of Zn deposition on ZIF-8-500 electrode (20.0 mA/cm^2)[29]

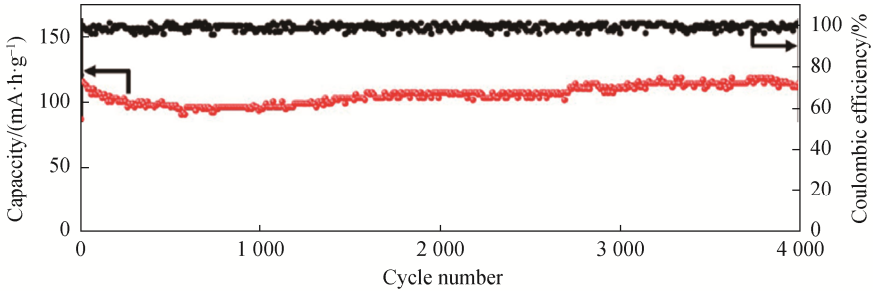
图 3 多种三维锌负极制备及电化学性能

Fig. 3 Preparation and electrochemical performance of different 3D zinc anode



(a) Deposition/stripping process of symmetric cells with Et_2O additive (0.2 mA/cm^2, 0.2 mA·h/cm^2)

(b) SEM images of Zn anode surface after 125 cycles with and without Et_2O additive



(c) Long-term cycling performance of Zn–MnO_2 battery with Et_2O additive (5 A/g)

图 4 电化学表征及长循环性能[34]

Fig. 4 Electrochemical characterizations and cycling stability[34]

虽然有机添加剂的使用可以抑制锌枝晶和结构形变，但会增加电池阻抗，降低电池的放电电位，从而影响电池性能。无机的金属氧化物作为电解液添加剂，其含有的金属元素可以在电化学沉积过程中和锌结合，从而调整锌的沉积[35]。Park 等[36]在电解液中添加质量分数 1%的三氧化二铋，在 0.05 A/cm^2 电流密度下呈现三维球形态，具有高比表面积，缓解锌负极枝晶产生。Kim 等[37]添加氧化锡同样起到了抑制枝晶的效果。

Trudgeon 等[38]选取了 16 种电解液添加剂，使用循环伏安法、计时电位法及扫描电子显微镜等多种表征手段对电池电化学性能、锌沉积形态等进行测试，筛选得出氢氧化四乙铵和溴化四乙铵可以引导规整的锌沉积，表现出更高的 Coulomb 效率和能量转换效率。

2.2　水系电解液

电解液作为电池中正负极间的纽带，与正负极材料间的兼容性和本身特性，深刻影响着容量保持率、倍率性能及循环效率等电池性能。水系的碱性电解液凭借优异的离子电导率和界面特性，仍受到广泛的关注和研究。

锌在碱性电解液中的高溶解性在电池体系中表现出重大意义。然而，伴随产生的饱和或过饱和的锌酸盐溶液易导致锌枝晶的产生和锌负极形变。并且，过多的锌酸盐或氢氧化物会在电极表面析出，形成致密的固体膜造成钝化。同时，碱性电解液应用于锌空电池中，易碱性电解质从大气中吸收二氧化碳并沉淀而阻塞电极表面。此外，水系电解液体系中，锌负极侧的析氢反应会在循环过程中产生氢气，导致内部压力增加，具有安全隐患。伴随的锌负极腐蚀同样会造成电池容量衰减和循环寿命低等问题[9–11, 39]。

针对上述问题，2.1~2.2 小节中总结的负极/电解液添加剂、负极表面修饰等提供了很好的改进方案。此外，其他可替代的电解液体系，如凝胶/聚合物电解质体系、离子液体体系、有机电解液体系等，提供了更广阔的探究思路和解决方案。

2.3　凝胶/聚合物电解质

凝胶/聚合物电解质同时具有优异的机械强度和离子电导率，且已在锂电池系体收到了广泛的研究。应用于锌金属电池，相比传统水系碱性电解液，可以缓解负极腐蚀等问题，并且，中性成分被应用于固态电解质，防止锌负极析氢反应从而抑制自放电[40]。凝胶/聚合物电解质的使用可以扩展锌电池至更多的应用领域，如便携式设备、柔性器件等。

Fu 等[41]制备了具有微孔结构的季铵官能化纤维素电解质膜(图 5a)，基于纤维素纳米纤维的互连多孔结构可保持高水合度以实现高离子电导率，同时保持结构稳定性。并且，不受抑制的氢氧化物可用性促进了锌电极的优异可逆性以及循环过程中正极的电荷转移过程。Zhang 等[42]进一步开发了一种具有层压结构的功能化纳米纤维素/氧化石墨烯膜，作为一种氢氧化物导电电解质，制备柔性可充电锌空气电池。Li 等[43]基于明胶和聚丙烯酰胺制备了分层的聚合物电解质，并结合 a-MnO_2 纳米棒/碳纳米管正极，实现 306 mA·h/g 的高比容量，且循环 1 000 圈后容量保持率达 97%，具有良好的循环稳定性。Hoang 等[44]选用气相二氧化硅作为触变胶凝剂，吡唑作为添加剂制备了一种新型的凝胶电解质。气相二氧化硅可以有效抑制锌枝晶，吡唑添加剂可以起到抑制锌枝晶和抗腐蚀双重作用，从而实现较好的循环稳定性，在 4 C 倍率下循环 500 圈，容量保持为 85%。

2.4　有机电解液

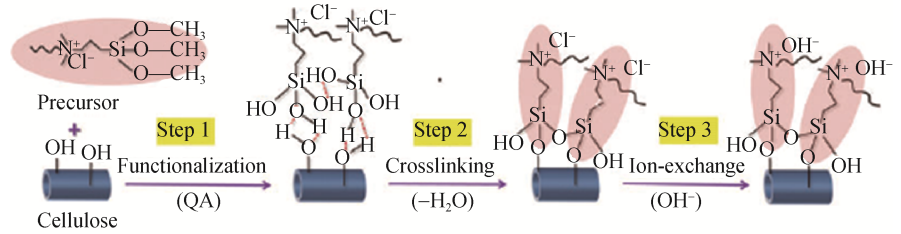
相比于水系电解液，有机电解液和锌金属负极表现出高热力学稳定性和低反应活性，从而有效克服析氢反应、界面副反应和锌枝晶问题，并且可以提供相对拓宽的电化学窗口。然而，常用的有机电解液表现出可燃特性，易造成安全性隐患。因此，本征安全的锌金属可充电电池有机电解液体系对实现高安全、无枝晶、稳定长循环的储能系统具有重大意义[45–46]。

王久林课题组基于有机磷酸酯溶剂，在本征安全锂金属电池电解液领域做出了大量工作研究。有机磷酸酯，如磷酸三甲酯(trimethyl phosphate，TMP)、磷酸三乙酯(triethyl phosphate，TEP)、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯(tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite，TTFP)等[47–50]，表现出优异的溶盐能力，低黏度，较宽的温度范围，并且具有重要的阻燃特性。

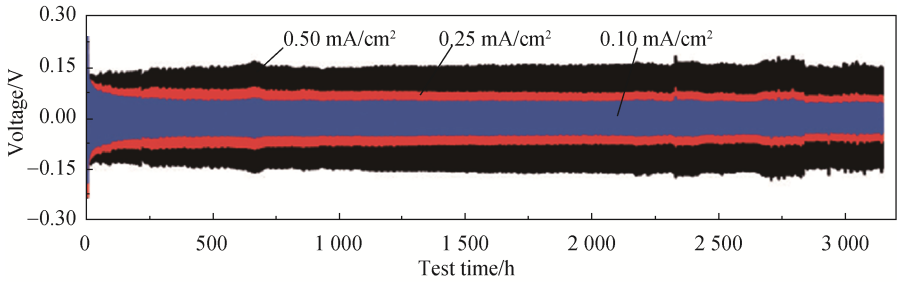
Naveed 等[45]首次报道了以 TEP 为溶剂，获得高稳定性、无枝晶的锌负极性能。在电流密度为 0.10、0.25 和 0.50 mA/cm^2 的条件下，锌对称电池中稳定沉积/剥离超过 1 500 个循环(3 000 h)，如图 5b 所示。锌/不锈钢电池平均 Coulomb 效率高达 99.7%。并且，循环后锌负极表面为多孔互连结构，推测是磷酸锌或其衍生物诱导锌成核，并作为模板形成了多孔的网络结构，从而大幅度降低了真实电流密度，

提高了锌对称电池的长期稳定性。此外，TEP 与六氰高铁酸铜(copper ferrocyanide，CuHCF)正极表现出良好的兼容性，在 1 C 倍率下循环 1 000 圈之后仍保持 74%的循环保持率。

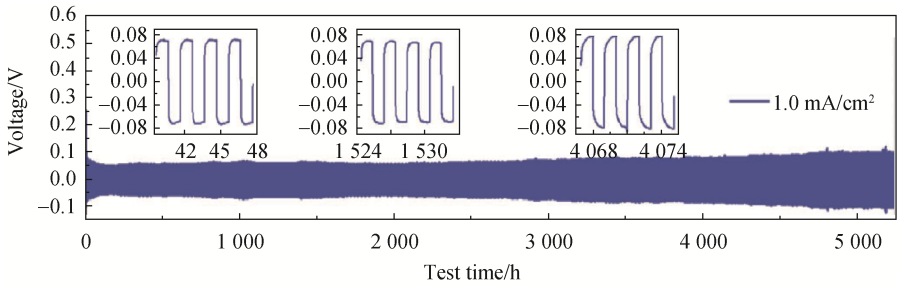
进一步地，针对磷酸酯单独作溶剂存在高黏度和低离子电导率问题，Naveed 等[46]加入低黏度共溶剂碳酸二甲酯(dimethyl carbonate，DMC)，在不牺牲锌沉积/剥离 Coulomb 效率的情况下，实现了更高电流密度下稳定性能。在 TMP-DMC(体积比 1:1)电解液中，实现超过 5 000 h 的无枝晶稳定长循环(图 5c)，5 mA/cm^2 的倍率性能和高达 99.6%的 Coulomb 效率。作为概念验证，匹配二硫化钒(vanadium disulfide，VS_2)正极，非水性锌/二硫化钒电池提供了 146.6 mA·h/g 的比容量，500 次循环后容量保持率为 94.4%。并且在高正极载量(4 mg/cm^2)条件下仍表现出优异的电化学性能。



(a) Chemical structure evolution of the cellulose nanofiber surface[41]



(b) Deposition/stripping process of symmetric cells using triethyl phosphate (TEP) electrolyte[45]



(c) Deposition/stripping process of symmetric cells using trimethyl phosphate-dimethyl carbonate (TMP-DMC) electrolyte[46]

图 5 凝胶及有机电解液应用

Fig. 5 Application of gel electrolyte and organic electrolyte

2.5 离子液体电解液

离子液体凭借不燃性和宽电化学窗口，同样被研究于本征安全储能系统[51]。离子液体的低挥发性和无水/无金属特性可以避免水系电解液体系面临的问题，如电解液蒸发，锌自腐蚀和碳酸化作用。并且，由于具有高的热稳定性，使用离子液体的锌空电池具有在高温下运行的潜力，从而实现了较低的热力学势垒和更好的反应动力学。

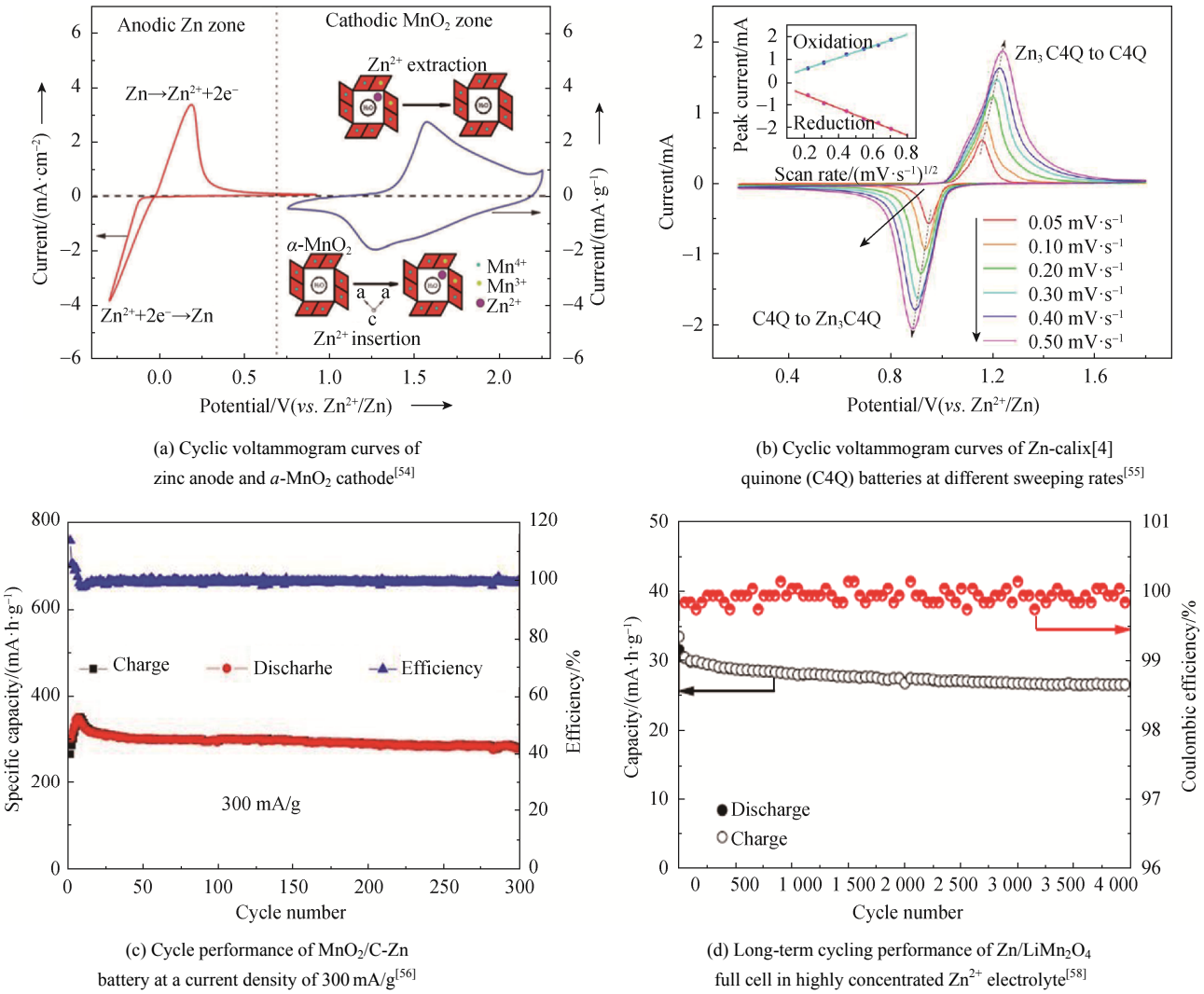
Liu 等[52]通过在含有三氟甲磺酸锌的离子液体中使用三氟甲磺酸镍作为添加剂，获得具有纳米晶体结构的无枝晶的锌沉积物。表面上形成 Zn–Ni 合金薄层可以有利地影响锌的成核和生长。Liu 等[53]利用熔融的 $Li_{0.87}Na_{0.63}K_{0.50}CO_3$ 共熔电解质和氢氧化钠添加剂，实现可逆的锌沉积溶出。在 550 ℃的高温条件下，锌空电池循环 110 圈 Coulumb 效率为 96.9%，为高温环境下的锌空电池使用提供借鉴。

3 新型可逆锌基储能体系

借鉴锂离子电池典型的离子嵌入脱出原理，使

用可离子脱嵌的化合物，可以构建新一代的锌离子电池或锌/锂或锌/钠复合电池，以实现长寿命高比容量的锌电体系[54]。锌离子电池基于锌离子本身在正负电极之间的传输，例如图 6a 所示新型可逆的 Zn-MnO_2 储能体系循环伏安曲线。锌/锂或锌/钠混合电极则涉及 2 类化学过程，即锌负极侧发生锌离子的沉积溶出，正极发生锂离子或钠离子的脱嵌。

高理论比容量、高性能的储锌正极对实现高能量密度的可逆锌基储能体系具有重大意义。钒基氧化物、普鲁士蓝类似物、醌类似物及锰基氧化物等均受到大量的研究。Zhao 等[55]制备了轻质的杯[4]醌(calix[4]quinone，C4Q)作为可充电金属锌电池正极。结合阳离子选择性膜，具有开口碗状结构和 8 个羰基的 C4Q 正极与 Zn 负极表现出高度可逆的电化学行为，且不同扫速下 CV 曲线表明可逆的 Zn 脱嵌受扩散过程控制，如图 6b 所示。在 20 mA/g 电流密度下表现出 1 V 的平坦且安全的工作电压以及 335 mA·h/g 的高比容量。更大倍率下(500 mA/g)循环 1 000 圈容量保持率仍为 87%。并且，具有 89%(C4Q)和 49%(锌负极)放电深度的软包锌电池可以实现 220 W·h/kg 的高能量密度。Li 等[56]基于无毒、低成本的 MnO_2 制备了具有双电子反应的纳米花状 MnO_2/C 复合正极。得益于纳米花状结构的大比表面积、碳材料的高电导率及水钠锰矿型 MnO_2 的低结晶度，MnO_2/C 复合材料通过 Mn^{4+}/Mn^{2+}双电子反应表现出高比容量、倍率性能和循环稳定性，在 300 mA/g 下循环 300 圈仍保持 280 mA·h/g 的高比容量(图 6c)。



(a) Cyclic voltammogram curves of zinc anode and *a*-MnO_2 cathode[54]

(b) Cyclic voltammogram curves of Zn-calix[4] quinone (C4Q) batteries at different sweeping rates[55]

(c) Cycle performance of MnO_2/C-Zn battery at a current density of 300 mA/g[56]

(d) Long-term cycling performance of Zn/$LiMn_2O_4$ full cell in highly concentrated Zn^{2+} electrolyte[58]

图 6　新型可逆锌基储能体系电化学性能

Fig. 6　Electrochemical behaviors of novel reversible Zn-based energy storage systems

在新型锌离子和复合离子电池中，电解液的 pH 值要求很好地控制以实现稳定的循环。中性电解质代替传统的碱性电解质得到了广泛研究。Pan 等[57]基于温和的硫酸锌水系电解液和硫酸锰添加

剂，构建了 Zn–MnO_2 电池。该电池具有 1.44 V 的工作电压，可提供高达 285 mA·h/g 的比容量，且在 5 000 次循环后容量保持 92 %。Wang 等[58]结合高盐浓度概念，使用 1 mol/kg 双三氟甲基磺酰亚胺锌(zinc bis (trifluoromethylsulfonyl)imide，$Zn(TFS)_2$) +20 mol/kg 双三氟甲基磺酰亚胺锂(lithium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide，LiTFSI)水溶液，高浓度的 Li^+和水发生强溶剂化作用，从而减少锌离子(Zn^{2+})周围的水溶剂，$TFSI^-$取而代之存在于 Zn^{2+}周围，有效抑制析氢反应，从而实现无枝晶循环。匹配锌金属负极和锰酸锂(lithium manganate，$LiMn_2O_4$)正极，实现 180 Wh/kg 的高能量密度和超过 4 000 圈的稳定循环(图 6d)。

4 总结与展望

从锌负极设计和电解液优化方面出发，对已报导的解决思路进行整理和总结。在实际应用中，锌负极的问题间通常相互联系，例如，表面钝化减少了活性物质表面积，在恶化的电流分布下，导致枝晶生长和负极形变；形变也会减少锌电极的有效表面，进一步引起过电位增加和枝晶生长。因此，多种改进手段需要高效地结合，通过协同作用以实现最优化的电池性能。

锌金属电池的快速发展，还可以针对性地借鉴锂电池领域的相关工作。多维负极框架、凝胶/聚合物电解质、有机电解液体系等，对抑制锌枝晶生长、负极形变等具有重要的参考价值。，通过共沉积等方法制备三维多孔的锂负极骨架实现协同结构和界面修饰对解决锌负极枝晶、形变等问题提供了有意义的借鉴[59–63]；本征安全的有机电解液体系实现了锌负极无枝晶的高 Coulomb 效率循环，并且其阻燃的安全特性有利于锌金属可充电电池的推广应用。并且，新型锌离子和锌/锂或锌/钠复合离子电池概念的提出为高性能可逆锌基储能系统给出了新的研究思路。

此外，在机理层面上，锌负极的反应原理及失效机制、新型可逆锌基储能体系的工作机制，如活性材料在充放电过程中的结构演变和溶解行为，仍需进一步明确的认识，原位表征、模拟计算等技术可以提供有力的帮助。结合机理认知，可以更具针对性地给出解决方案。稳定的锌金属负极、高比容量的正极材料选择、全电池的长循环稳定性和实际比容量发挥，对实现可实际应用的高能量密度锌电储能系统具有重要意义。

参考文献:

[1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652–657.

[2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928–935.

[3] 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.

[4] 崔屹. 一种梯度亲锂-憎锂的锂金属负极保护策略[J]. 物理化学学报, 2018, 35(7): 661–662.
CUI Yi. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2018, 35(7): 661–662.

[5] WANG N, LI W, HUANG Y, et al. Wrought Mg-Al-Pb-RE alloy strips as the anodes for Mg-air batteries[J]. J Power Sources, 2019, 436: 226855.

[6] BITENC J, LINDAHL N, VIZINTIN A, et al. Concept and electrochemical mechanism of an Al metal anode-organic cathode battery[J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 379–383.

[7] CARAMIA V, BOZZINI B. Materials science aspects of zinc-air batteries: A review[J]. Mater Renew Sustain Energy, 2014, 3(2): 28–39.

[8] PARKER J F, CHERVIN C N, PALA I R, et al. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion[J]. Science, 2017, 356(6336): 415–418.

[9] FU J, CANO Z P, PARK M G, et al. Electrically rechargeable zinc–air batteries: Progress, challenges, and perspectives[J]. Adv Mater, 2017, 29(7): 1604685.

[10] MAINAR A R, COLMENARES L C, BLÁZQUEZ J A, et al. A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems[J]. Int J Energ Res, 2018, 42(3): 903–918.

[11] ZHAO Z, FAN X, DING J, et al. Challenges in zinc electrodes for alkaline zinc–air batteries: Obstacles to commercialization[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(9): 2259–2270.

[12] LEE C W, SATHIYANARAYANAN K, EOM S W, et al. Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery[J]. J Power Sources, 2006, 160(2): 1436–1441.

[13] WANG R, YANG Z, YANG B, et al. Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries[J]. J Power Sources, 2014, 251: 344–350.

[14] SUN K E K, HOANG T K A, DOAN T N L, et al. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(11): 9681–9687.

[15] ZHENG J, ZHAO Q, TANG T, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. Science, 2019, 366(6465): 645–648.

[16] TAO H, TONG X, GAN L, et al. Effect of adding various carbon additives to porous zinc anode in rechargeable hybrid aqueous battery[J]. J Alloy Compd, 2016, 658: 119–124.

[17] ZHOU Z, ZHANG Y, CHEN P, et al. Graphene oxide-modified zinc anode for rechargeable aqueous batteries[J]. Chem Eng Sci, 2019, 194: 142–147.

[18] LEE S M, KIM Y J, EOM S W, et al. Improvement in self-discharge of Zn anode by applying surface modification for Zn-air batteries with

high energy density[J]. J Power Sources, 2013, 227: 177–184.
[19] ZHAO K, WANG C, YU Y, et al. Ultrathin surface coating enables stabilized zinc metal anode[J]. Adv Mater Inter, 2018, 5(16): 1800848.
[20] DEYAB M A. Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution[J]. J Power Sources, 2015, 292: 66–71.
[21] YAN Z, WANG E, JIANG L, et al. Superior cycling stability and high rate capability of three-dimensional Zn/Cu foam electrodes for zinc-based alkaline batteries[J]. RSC Adv, 2015, 5(102): 83781–83787.
[22] WEI X, DESAI D, YADAV G G, et al. Impact of anode substrates on electrodeposited zinc over cycling in zinc-anode rechargeable alkaline batteries[J]. Electrochim Acta, 2016, 212: 603–613.
[23] TITSCHER P, RIEDE J C, WIEDEMANN J, et al. Multiscale structured particle-based zinc anodes in non-stirred alkaline systems for zinc-air batteries[J]. Energy Technol, 2018, 6(4): 773–780.
[24] 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[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(3): 3364–3371.
[25] 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.
[26] DONG W, SHI J L, WANG T S, et al. 3D zinc@carbon fiber composite framework anode for aqueous Zn–MnO_2 batteries[J]. RSC Adv, 2018, 8(34): 19157–19163.
[27] DONG L, YANG W, YANG W, et al. Flexible and conductive scaffold-stabilized zinc metal anodes for ultralong-life zinc-ion batteries and zinc-ion hybrid capacitors[J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123355.
[28] PARKER J F, CHERVIN C N, NELSON E S, et al. Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance-dendrite-free cycling[J]. Energ Environ Sci, 2014, 7(3): 1117–1124.
[29] WANG Z, HUANG J, GUO Z, et al. A metal-organic framework host for highly reversible dendrite-free zinc metal anodes[J]. Joule, 2019, 3(5): 1289–1300.
[30] ZHOU H, HUANG Q, LIANG M, et al. Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution[J]. Mater Chem Phys, 2011, 128(1–2): 214–219.
[31] ORTIZ-APARICIO J L, MEAS Y, TREJO G, et al. Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes[J]. J Appl Electrochem, 2013, 43(3): 289–300.
[32] HASHEMI A B, KASIRI G, LA MANTIA F. The effect of polyethyleneimine as an electrolyte additive on zinc electrodeposition mechanism in aqueous zinc-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2017, 258: 703–708.
[33] HOSSEINI S, HAN S J, ARPONWICHANOP A, et al. Ethanol as an electrolyte additive for alkaline zinc-air flow batteries[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 11273.
[34] 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.
[35] PARKER J F, PALA I R, CHERVIN C N, et al. Minimizing shape change at Zn sponge anodes in rechargeable Ni–Zn cells: Impact of electrolyte formulation[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(3): A351–A355.
[36] PARK D J, AREMU E O, RYU K S. Bismuth oxide as an excellent anode additive for inhibiting dendrite formation in zinc-air secondary batteries[J]. Appl Surf Sci, 2018, 456: 507–514.
[37] KIM H I, SHIN H C. SnO additive for dendritic growth suppression of electrolytic zinc[J]. J Alloy Compd, 2015, 645: 7–10.
[38] TRUDGEON D P, QIU K, LI X, et al. Screening of effective electrolyte additives for zinc-based redox flow battery systems[J]. J Power Sources, 2019, 412: 44–54.
[39] 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.
[40] LIN C, SHINDE S S, LI X, et al. Solid-state rechargeable zinc-air battery with long shelf life based on nanoengineered polymer electrolyte[J]. ChemSusChem, 2018, 11(18): 3215–3224.
[41] FU J, ZHANG J, SONG X, et al. A flexible solid-state electrolyte for wide-scale integration of rechargeable zinc-air batteries[J]. Energ Environ Sci, 2016, 9(2): 663–670.
[42] ZHANG J, FU J, SONG X, et al. Laminated cross-linked nanocellulose/graphene oxide electrolyte for flexible rechargeable zinc-air batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(14): 1600476.
[43] 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]. Energ Environ Sci, 2018, 11(4): 941–951.
[44] HOANG T K A, DOAN T N L, CHO J H, et al. Sustainable gel electrolyte containing pyrazole as corrosion inhibitor and dendrite suppressor for aqueous Zn/$LiMn_2O_4$ battery[J]. ChemSusChem, 2017, 10(13): 2816–2822.
[45] NAVEED A, YANG H, YANG J, et al. Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 131(9): 2786–2790.
[46] NAVEED A, YANG H, SHAO Y, et al. A highly reversible Zn anode with intrinsically safe organic electrolyte for long-cycle-life batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(36): 1900668.
[47] CHEN J, YANG H, ZHANG X, et al. Highly reversible lithium-metal anode and lithium-sulfur batteries enabled by an intrinsic safe electrolyte[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(36): 33419–33427.
[48] YANG H, LI Q, GUO C, et al. Safer lithium-sulfur battery based on nonflammable electrolyte with sulfur composite cathode[J]. Chem Commun, 2018, 54(33): 4132–4135.
[49] YANG H, GUO C, CHEN J, et al. An intrinsic flame-retardant organic electrolyte for safe lithium-sulfur batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 58(3): 791–795.
[50] WANG J, LIN F, JIA H, et al. Towards a safe lithium-sulfur battery with a flame-inhibiting electrolyte and a sulfur-based composite cathode[J]. Angew Chem Int Edit, 2014, 53(38): 10099–10104.
[51] KAR M, SIMONS T J, FORSYTH M, et al. Ionic liquid electrolytes as a platform for rechargeable metal–air batteries: A perspective[J]. Phys Chem Chem Physics, 2014, 16(35): 18658–18674.
[52] 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 Int Edit, 2016, 55(8): 2889–2893.
[53] LIU S, HAN W, CUI B, et al. A novel rechargeable zinc-air battery with molten salt electrolyte[J]. J Power Sources, 2017, 342: 435–441.
[54] XU C, LI B, DU H, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. Angew Chem Int Edit, 2012, 51(4): 933–935.
[55] ZHAO Q, HUANG W, LUO Z, et al. High-capacity aqueous zinc

batteries using sustainable quinone electrodes[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): 1761.

[56] LI G, HUANG Z X, CHEN J, 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, https://doi.org/10.1039/C9TA11985J.

[57] PAN H, SHAO Y, YAN P, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. Nat Energy, 2016, 1(5): 16039.

[58] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries[J]. Nat Mater, 2018, 17(6): 543–550.

[59] KE X, CHENG Y, LIU J, et al. Hierarchically bicontinuous porous copper as advanced 3D skeleton for stable lithium storage[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(16): 13552–13561.

[60] KE X, ZHANG Z, CHENG Y, et al. $Ni(OH)_2$ nanoflakes supported on 3D hierarchically nanoporous gold/Ni foam as superior electrodes for supercapacitors[J]. Sci China Mater, 2018, 61(3): 353–362.

[61] KE X, LIANG Y, OU L, et al. Surface engineering of commercial Ni foams for stable Li metal anodes[J]. Energy Storage Mater, 2019, 23: 547–555.

[62] CHENG Y, KE X, CHEN Y, et al. Lithiophobic-lithiophilic composite architecture through co-deposition technology toward high-performance lithium metal batteries[J]. Nano Energy, 2019, 63: 103854.

[63] CHEN Y, KE X, CHENG Y, et al. Boosting the electrochemical performance of 3D composite lithium metal anodes through synergistic structure and interface engineering[J]. Energy Storage Mater, 2020, 26: 56–64.