第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210161

综 合 评 述

水系锌离子电池及关键材料研究进展

戴宇航，甘志伟，阮雨杉，安琴友，麦立强

(武汉理工大学，材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070)

摘　要：水系锌离子电池作为一种新型二次离子电池，因其低成本、高安全、环境友好以及高功率密度等特点，在大规模储能等领域具有广阔的应用前景。以本课题组在水系锌离子电池领域的研究成果为基础，结合国内外同行的最新研究工作，主要从正极材料、负极材料和电解液 3 个方面系统性地总结了水系锌离子电池的研究进展，凝练出当前该领域电池循环寿命短等瓶颈问题并提出了“单相反应机制”等解决思路，最后对高能量密度、高安全、长寿命水系锌离子电池未来的研究和发展方向进行了展望。

关键词：水系锌离子电池；正极材料；锌金属负极；电解液
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1323–14
网络出版时间：2021–06–25

Research Progress of Aqueous Zinc Ion Batteries and Their Key Materials

DAI Yuhang, *GAN Zhiwei*, *RUAN Yushan*, *AN Qinyou*, *MAI Liqiang*
(State Key Laboratory of Advanced Technology For Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: As a new type of secondary ion battery, aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) showed a promising application prospect in the field of large-scale energy storage, due to their low cost, high safety, environmental friendliness and high-power density. In this article, the research progress of AZIBs will be summarized from three aspects, including cathode materials, anode materials and electrolytes. Furthermore, the bottlenecks such as the short cycle life of batteries in this research area will be identified, while the respective possible solutions such as “single-phase reaction mechanism” will be proposed. Finally, an outlook on future research and development directions for AZIBs with high energy density, high safety and long cycle life will be offered as a conclusion.

Keywords: aqueous zinc-ion batteries; cathode materials; zinc metal anode; electrolyte

随着人类社会的不断发展，能源供给的大幅度增加和环境污染的日益严重成为亟需解决的两大问题。对此，开发利用风能、太阳能、潮汐能等新型低污染、可持续能源至关重要。上述间歇式供能网络的大规模开发对能量储存体系也提出了更高要求。锂离子电池具有能量密度高的优势，是目前广泛应用的储能设备[1–2]。然而，锂离子电池的进一步应用存在重大瓶颈。首先，锂资源稀缺和锂元素的大量消耗导致锂电总产能受限，高昂的电池原材料成本导致电池价格居高不下；其次，电解液、电池材料具有很大的毒性，一旦泄露不但对环境造成污染也会对人体产生伤害，同时使得电池生产条件格外严苛。此外，逐渐凸显的电动汽车电池短路自燃的新闻也为锂离子电池的发展蒙上阴影。因此，国内外研究方向开始转向一些更为安全且成本低廉的新型二次离子电池，以期能够部分取代锂离子电池的使用。

1994 年，Li 等[3]引入水溶液作为水系锂离子

收稿日期：2021–03–07。　修订日期：2021–04–03。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51832004)；国家自然科学基金创新研究群体(51521001)；湖北省自然科学基金(2019CFB519)资助。
第一作者：戴宇航(1997—)，男，博士研究生。
通信作者：麦立强(1975—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–03–07.　**Revised date:** 2021–04–03.
First author: DAI Yuhang(1997–), male, Doctoral candidate.
E-mail: whutdyh@163.com
Correspondent author: MAI Liqiang(1975–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: mlq518@whut.edu.cn

电池电解液，从源头上阻绝了电池的自燃，同时减少了环境污染的问题，展现出替代铅酸电池的可能性。在各类水系电池体系中，锌金属负极具有较低的氧化还原电势(–0.76 V *vs.*标准氢电极)，高质量比容量(820 mAh/g)等特点，在水系电解液中展现出巨大的应用潜力。早期研究的锌电池主要以一次的碱性锌-二氧化锰电池为主。2012 年，Xu 等[4]引入弱酸性 $ZnSO_4$ 和 $Zn(NO)_3$ 水系电解液，其中大量的 Zn^{2+}可在负极进行快速地电化学沉积和溶解，同时 Zn^{2+}可在正极 α-MnO_2 中可逆嵌入和脱出，至此，可充电水系锌离子电池被首次提出。结合水系电解液较高的离子电导率和快速的反应动力学，水系锌离子电池表现出高比容量、高功率、高安全、低成本等优势[5–7]，使其逐渐成为水系电池的研究热门。近年来随着研究的深入，研究人员在水系锌电领域取得了重大进展。

本文按照电池的结构划分，主要对正极材料、负极材料、电解液 3 个研究方向的标志性成果进行了分类概述，总结了这些方向存在的关键科学与技术问题，并对水系锌离子电池的未来研究方向作出了展望(图 1)。

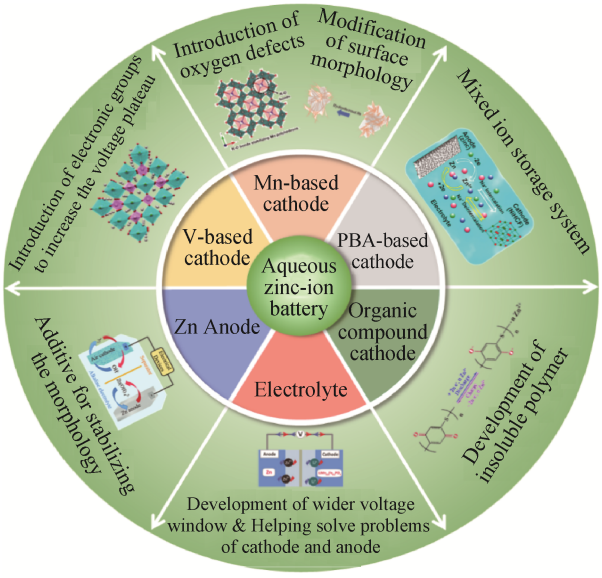


图 1 水系锌离子电池的正极材料设计、负极材料设计和电解液优化 3 个方面的总结

Fig. 1 Overview of AZIBs at cathode materials design, anode materials design, and electrolyte optimization

1 正极材料

锌电池的发展历史如图 2 所示。2012 年可充电水系锌离子电池被首次提出后，随着对能量密度要

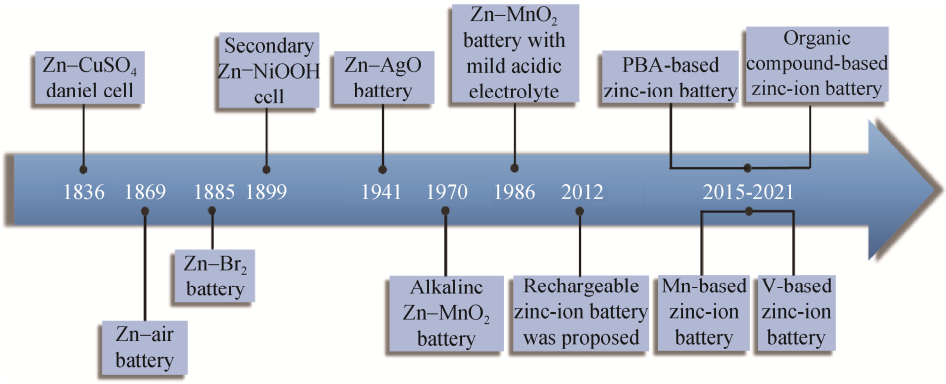


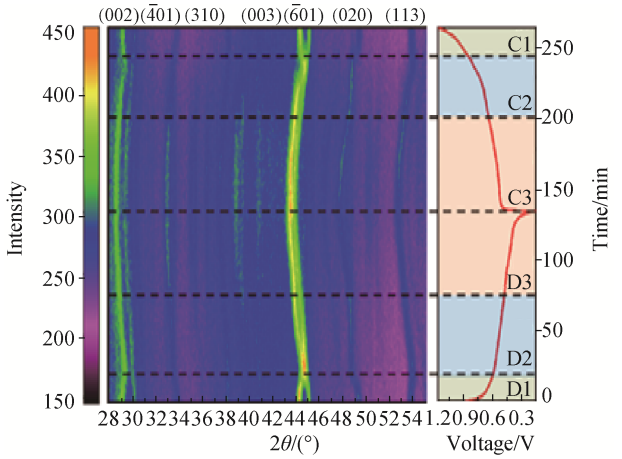
图 2 锌电池发展历史

Fig. 2 History of Zn-based batteries

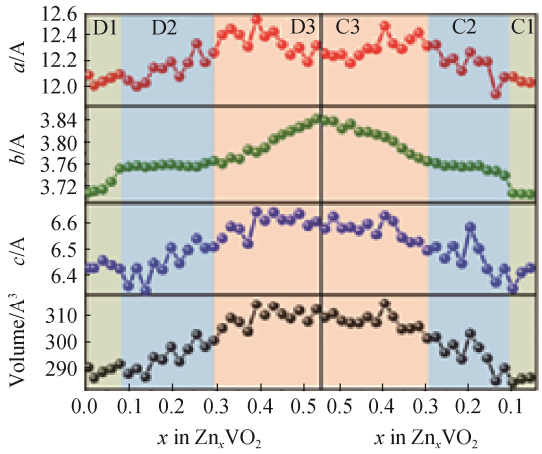
求的提高，钒氧化物、锰氧化物、普鲁士蓝类似物及有机物电极材料成为近年来研究较多的正极材料。研究者借助丰富的表征手段(如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、Fourier 变换红外光谱(FTIR)、X 射线吸收精细结构(XAFS)等)广泛研究了正极材料的反应机理，揭示出不同体系的独特储锌机制，进而提出了电极材料结构优化策略，实现电化学储锌性能的提升。

1.1 钒基正极材料

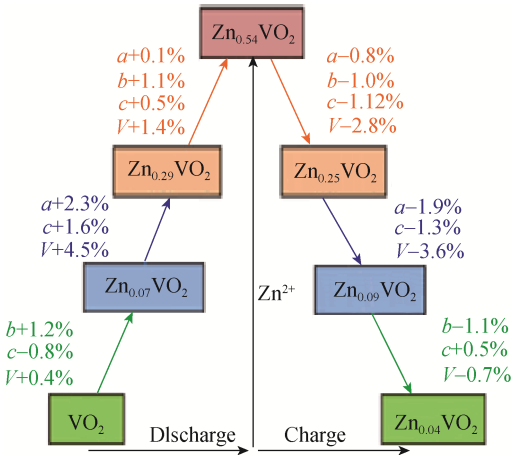
钒元素具有多种可变价态(通常可从 V^{5+}到 V^{4+}和 V^{3+})，相较于单电子转移的电化学反应，钒基正极材料一般具有更高的比容量。其中钒氧化物的 V—O 之间形成的多面体层具有较大层间距，有利于电化学过程中锌离子的可逆嵌入脱出。然而钒氧化物在循环过程中严重的结构破坏及其较低的本征电导率等问题导致容量快速衰减，难以满足实际需求。针对循环过程中严重的结构破坏问题，构筑了 VO_2(B)纳米棒作为水系锌离子电池正极材料[5]，通过原位 XRD 测试和相应的精修分析发现，VO_2 晶体在放电过程中按 *a*、*b*、*c* 方向依次伸展，并在充电过程中可逆收缩，揭示了一种独特的高度可逆的单相反应储锌机制。构筑的水系锌离子电池在 3.0 A/g 电流密度下稳定循环超过 5 000 次(图 3)。



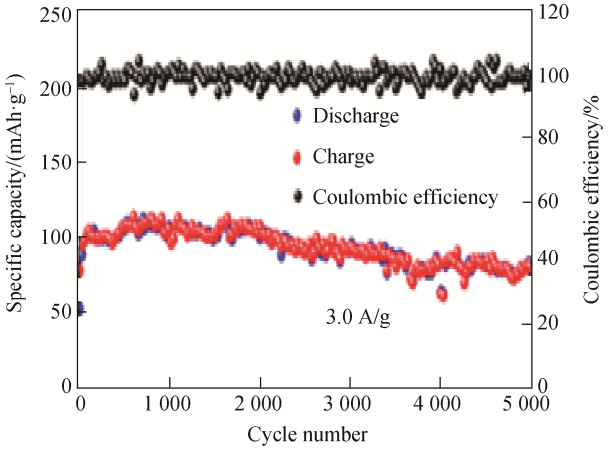
(a) TWO-dimensional *in situ* XRD patterns collected in the first cycle at 0.1 A/g



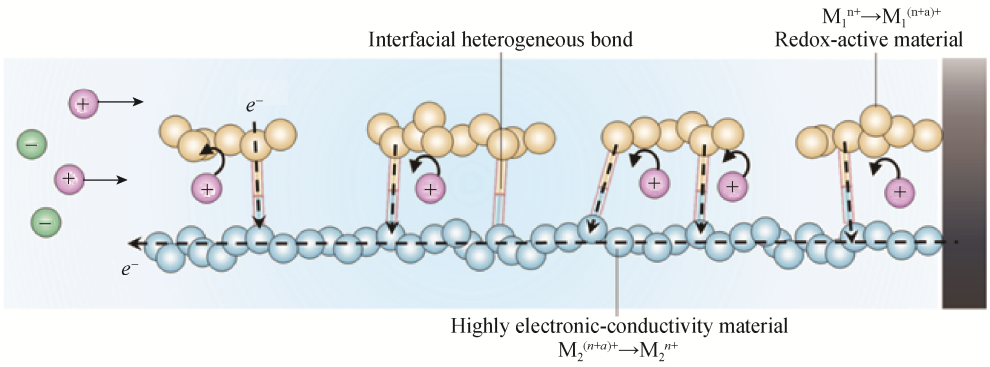
(b) Evolution of lattice parameter during the discharge (left) and charge (right) process



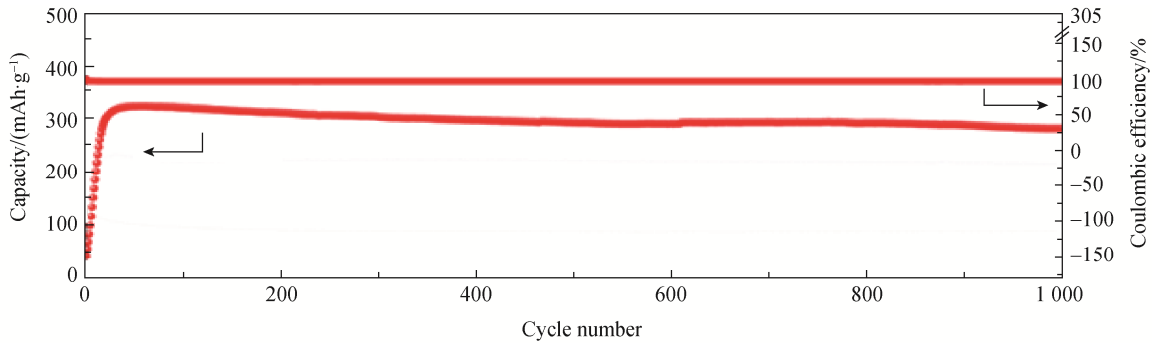
(c) Change of lattice parameters in each stage



(d) Long-term cycling performance at 3.0 A/g



(e) Schematic of the interfacial Zn^{2+} storage in VO_2 sub-nanometer cluster/graphene composite



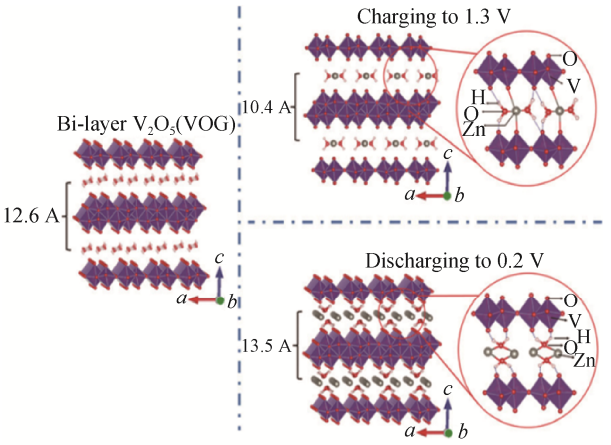
(f) Long-term cycling performance of VO_2 sub-nanometer cluster/graphene composite at 20 A/g

图 3　VO_2(B)正极材料的原位表征和长循环性能[5]、VO_2/石墨烯界面储锌示意图、长循环性能[8]

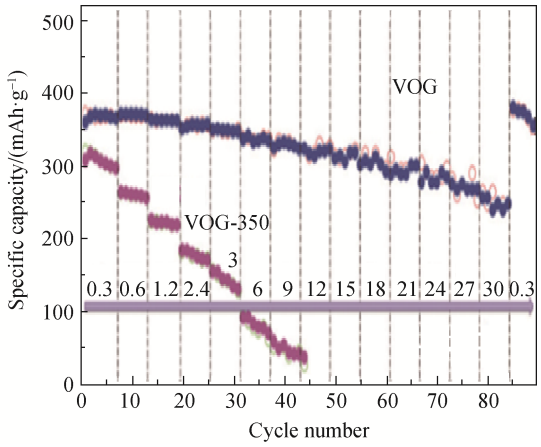
Fig. 3　*In situ* characterizations, long-term cycling performance of the VO_2(B) cathode material[5], schematic of the interfacial Zn^{2+} storage, long-term cycling performance of VO_2/graphene[8]

通过对材料微观结构进行调控，如设计特殊形貌或表面包覆等方法，是有效缓解钒基材料容量衰减的通用策略。近期，构筑了一种 VO_2 亚纳米团簇/石墨烯复合材料[8]。根据理论计算，发现 VO_2 与石墨烯的界面相较于 VO_2 体相更有利于锌离子吸附和迁移。充放电过程中，我们观测到锌离子的存储位点主要在界面处，同时这种界面储锌过程引发了电子/离子的解耦输运：电子在石墨烯上传导，离子在 VO_2 与石墨烯之间的空腔传导(图 3e)，该解耦输运中电子/离子的传导速率均大幅提升，电化学反应速率提升 2 个数量级，获得了超高的倍率性能：在 100 A/g 的大电流密度下表现出 174.4 mAh/g 的比容量。同时由于该界面储锌通道比传统体相更稳定，实现在 20 A/g 的大电流密度下稳定运行超过 1 000 圈(图 3f)。此外，Xu 等[9]通过在 V_2O_5 纳米片阵列表面沉积一层厚度为 5 nm 的聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)层，有效地改善了 V_2O_5@ PEDOT/CC 电极的电荷转移动力学。由于纳米片阵列结构与导电碳布和 PEDOT 外壳保护之间的协同效应，相比未修饰之前大大提升了材料的倍率性能和循环性能(在 5 A/g 下循环 1 000 圈仍有 89%的容量保持率，在 20 A/g 的电流下，仍能保持 232 mAh/g 的比容量)。研究人员还开发了其他有利于提升钒基材料结构稳定性的形貌，如纳米带、类石墨烯结构、二维纳米片等，都一定程度上改善了电池的循环性能[10–11]。

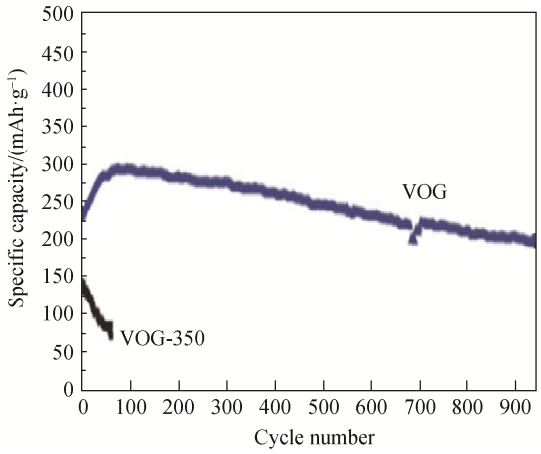
此外，通过在钒氧化物层间预嵌入过渡金属离子或溶剂分子以稳定材料晶格，同样有助于提升其循环稳定性。Kundu 等[12]通过在 V_2O_5 层间预嵌入 Zn^{2+}和 H_2O 分子作为支柱，使得在电池“摇椅式”反应过程中钒氧化物层保持相对稳定，同时展现出高可逆容量。另一方面，层间结晶水的嵌入不仅可以作为支柱稳固层间距，还有利于提升电荷输运动力学，如 $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ 中结构水的引入可作为电荷屏蔽介质降低 Zn^{2+}的有效电荷，获得更快的离子扩散动力学，实现离子输运“自润滑”效应[13]。如图 4 所示，在 6 A/g 的电流密度下，材料在 900 圈循环后仍具有 71%的容量保持率，相较无层间结晶水的 V_2O_5 循环稳定性显著提升。除了层状结构的破坏，钒氧化物中钒的溶解以及放电副产物的形成也会造成严重的容量衰减。Wang 等[14]通过预嵌入策略开发了一种层状 $Ba_{1.2}V_6O_{16}{\cdot}3H_2O$ 材料，得益于其稳固的结构和快速的锌离子扩散通道，有效地抑制了钒溶解并大幅减少了副产物 $Zn_4SO_4(OH)_6{\cdot}xH_2O$ 的生成，表现出优异的倍率性能(在 10 A/g 的电流密度下展现



(a) Crystal structures of pristine VOG, VOG after charging to 1.3 V, and discharging to 0.2 V



(b) Rate capability of VOG and VOG-350 at various current densities



(c) Cycling performance of VOG and VOG-350 at 6 A/g

图 4 $V_2O_5{\cdot}nH_2O$/石墨烯的不同充放电状态的晶体结构、倍率性能、循环性能[13]

Fig. 4 Crystal structure at different stages, rate performance, cycling performance of $V_2O_5{\cdot}nH_2O$/graphene[13]

出 108.8 mAh/g 的比容量)和长循环稳定性(在 5 A/g 的电流密度下，2 000 圈循环后仍有 95.6%的容量保持率)。基于预嵌入策略，研究人员还开发出一系列金属离子/溶剂分子预嵌入型正极材料，包括 $Na_{0.33}V_2O_5$、$Mn_{0.15}V_2O_5{\cdot}nH_2O$、$Ca_{0.24}V_2O_5{\cdot}0.83H_2O$ 等[15–17]。综上所述，预嵌入策略是一种普适的可显著提高层状结构稳定性的手段，为高倍率、长寿命水系锌离子电池正极材料的构筑提供了借鉴思路。

另一有效策略是对钒基化合物进行本征晶体结构设计，以进一步提高电化学循环稳定性，如近期报道的 $VOPO_4$、$H_2V_3O_8$、V_2O_3、VO_2、V_6O_{13}、$VN_{0.9}O_{0.15}$ 等材料[18–20]。Ding 等[21]报道的 VO_2 (B)纳米纤维正极材料因其独特的隧道离子输运路径，展现出了超高的倍率性能，在 300 C 电流密度下仍有 171 mAh/g 的比容量，显示出本征晶体结构设计的有效性，拓宽了钒系正极材料的研究思路与构筑策略。

1.2　锰基正极材料

锰基正极材料的研究以锰氧化物为主，其通常具有较高电压平台、高比容量、低成本、高天然丰度和低毒性的优势。一般认为，在单电子转移的反应过程中，MnO_2 的理论比容量为 308 mAh/g。MnO_2 的基本结构单元是由 1 个 Mn^{4+}与 6 个 O^{2-}紧密配位而成的 MnO_6 八面体，通过改变不同的连接方式，这些基本结构单元可形成不同的晶体构型，同时也带来了反应过程中不可避免的材料结构坍塌和相变问题，极易造成电池性能衰减。

通过形貌修饰手段，可有效地缓解了锰基材料的结构坍塌。我们构筑了卷轴状石墨烯包覆的 α-MnO_2 纳米线复合材料(MGS)，由于高导电石墨烯的引入，MGS 的导电性显著提高，电荷转移阻抗由之前的 355.5 Ω 降低至 175.6 Ω[22]。同时由于石墨烯与 α-MnO_2 纳米线间存在空隙，有利于电解液浸润，提升离子扩散动力学，实现电子/离子双连续快速传输，MGS 材料的倍率性能显著提升：如图 5a 所示，MGS 在 0.1，0.3，0.5，1.0 以及 3.0 A/g 电流密度下的比容量分别为 301.2，282.6，250.2，226.6 和 165.7 mAh/g，而相同电流密度下的 α-MnO_2 纳米线比容量仅为 242.3，176.4，151.5，104.3 和 58.9 mAh/g。由于电输运性能显著改善，MGS 储锌过程中电化学反应极化大幅降低，使 MGS 结构稳定性大幅提升：在 3 A/g 下循环 3 000 次后，容量保持率为 94%；在 7 A/g 的大电流下，循环 800 圈后仍有 87.4 mAh/g 的容量(图 5b)。此外通过原位 XRD 等表征手段，揭示了 α-MnO_2 的 2 步嵌入式反应机理。如图 5c 所示，在放电过程中，Zn^{2+}优先嵌入到 α-MnO_2 骨架的层中，随后进入 α-MnO_2 骨架的隧道中。

Zhang 等[23]研究了 β-MnO_2 正极材料的反应机理，发现 β-MnO_2 在首圈放电过程中会发生不可逆相变，由通道型结构的 β-MnO_2 转变为层状的 B-$Zn_{0.5}MnO_2{\cdot}nH_2O$。在接下来的充放电循环中，$Zn^{2+}$在锰氧的层间可逆嵌入/脱出(图 5d)。此外，该研究发现适量+2 价锰盐的加入可有效缓解 John-Teller 效应引起的锰离子不可逆溶解问题，如图 5e 所示，在 3 mol/L $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解液中加入 0.1 mol/L $Mn(CF_3SO_3)_2$ 后，循环过程中正极材料的结构被有效保护，电池循环性能得到明显改善。

根据上述分析，不同晶型的 MnO_2 以及不同体系反应过程中的 MnO_2 储锌机理仍未达成一致观点[24]，与实际反应过程的复杂性和不同合成方法造成的差异性有关。针对该问题，认为可进一步利用其他先进的表征手段(如原位冷冻电镜(Cryo-EM)、原位电子能量损失谱(EELS)、原位固态核磁(Solid-State NMR)等)对反应的真实过程进行实时检测并深入分析。针对锰溶解的问题，除在电解液中加入适量的无机锰盐外，高浓度电解液也可有效抑制锰的溶解，并提升离子/电子的输运动力学。

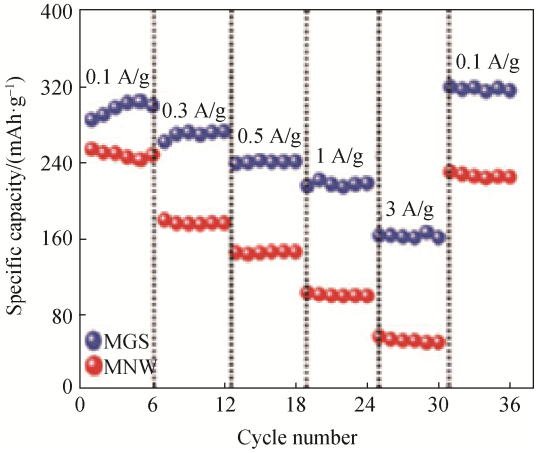
1.3　普鲁士蓝类似物正极材料

普鲁士蓝类似物(PBA)$MFe(CN)_6$(M 可以是 Fe、Co、Ni、Cu、Mn 等过渡金属)的结构为 $Fe(III)C_6$ 八面体和 MN_6 八面体通过 C≡N 的形式连接而成的开放三维框架[25]。因该结构具有比较大的间隙位置和特殊的隧道，在电化学反应过程中能可逆的嵌入/脱出各种阳离子，如 Li^+、Na^+、K^+、Zn^{2+}等。一般认为，对应的氧化还原电对为 M^{2+}/M^{3+}和 Fe^{2+}/Fe^{3+}(或 M^{2+}/M^{3+}和 Co^{2+}/Co^{3+})。目前水系锌离子电池中也报道了诸多该类材料，如 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$、$NiFe(CN)_6$、$Na_2MnFe(CN)_6$、$KCoFe(CN)_6$ 等[26–28]。

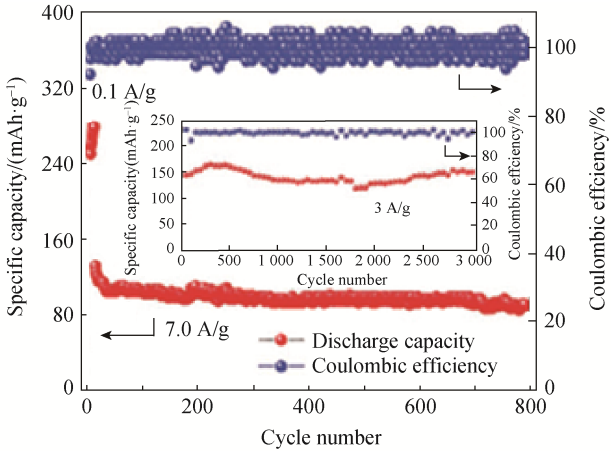
相较于前两类材料，该类材料的最大优势在于工作电压平台较高，有的甚至可以达到 1.7 V。然而其在反应过程中易发生复杂相转变，导致结构极其不稳定。Zhang 等[29]发现，制备的 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 由于存在大量缺陷，在烘干过程中框架结构无法稳定存在，会坍塌为菱形六面体结构，此时的配位方式转变为 $Fe(III)C_6$ 八面体和 ZnN_4 四面体直接连接构成，导致容量严重衰减。Renman 等[30]发现 CuHCF

在电化学反应过程中极易发生非常规的结构破坏：当嵌入的锌离子含量较高时，材料虽然没有发生明显的体积变化，但进一步通过高能 XRD 对 Zn^{2+}占据位点进行结构分析，发现 Zn^{2+}在 CuHCF 框架内与 $Fe(CN)_6$ 中的 Fe^{3+}发生位置交换造成结构劣化(图 6)，进而导致了容量衰减。

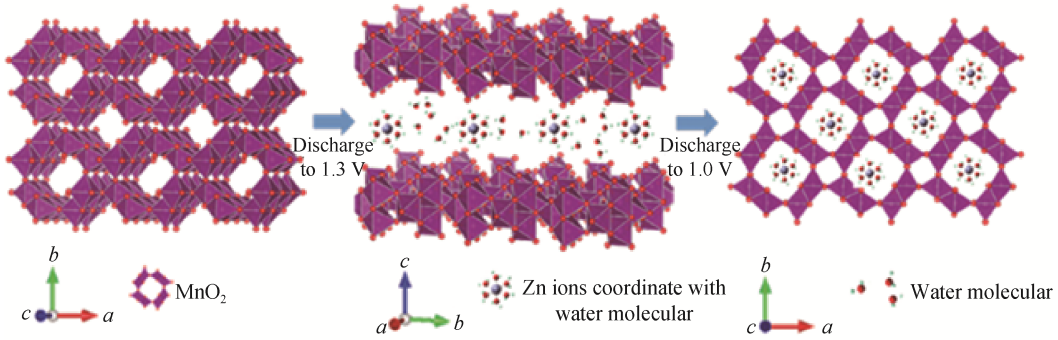
然而，普鲁士蓝材料的比容量普遍较低，如 $NiFe(CN)_6$ 在 0.1 A/g 下的比容量为 76.2 mAh/g；在 60 mA/g 下，$CuFe(CN)_6$ 和 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 的比容量分别为 53 mAh/g 和 66.5 mAh/g，导致其能量密度偏低[26, 29]。另外一个关键因素在于不同普鲁士蓝材料中，过渡金属化合价和电负性的差异导致电压平台



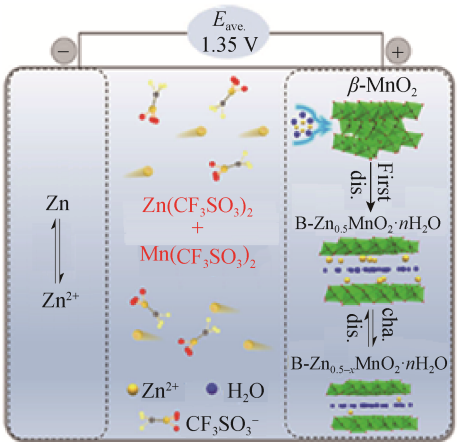
(a) Rate performances of MGS and MNW



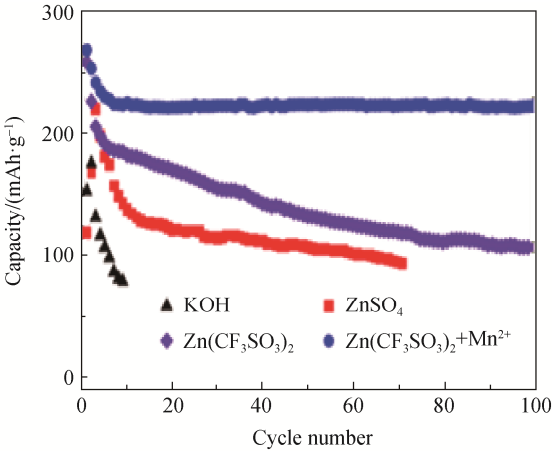
(b) Cycling performances of MGS at 7 and 3 A/g (inset) after an activation process at 0.1 A/g



(c) Schematic illustration of the two-step intercalation mechanism of MGS



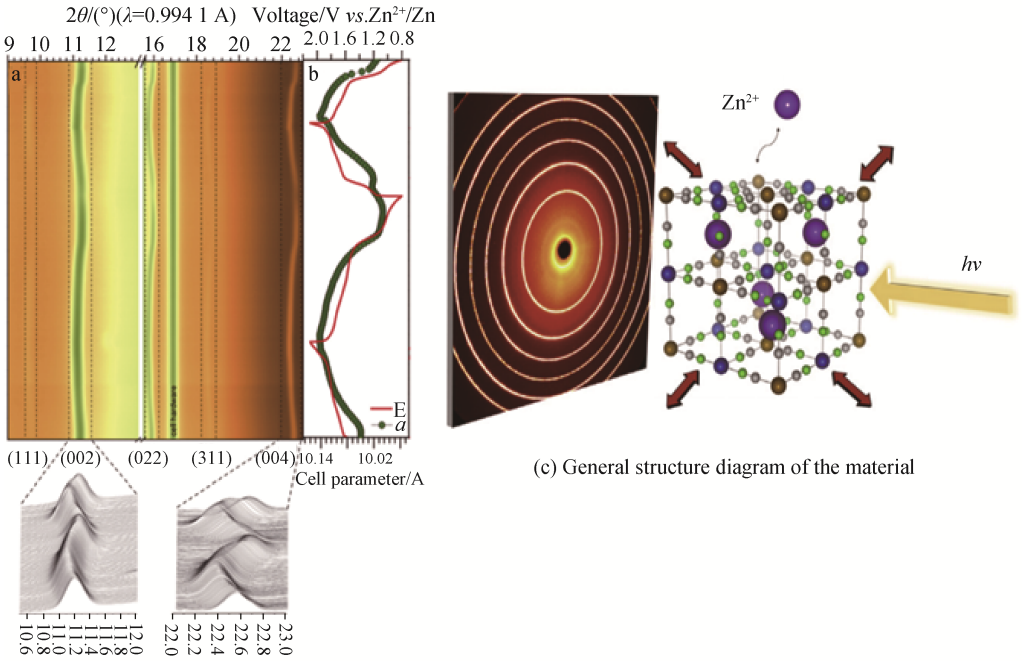
(d) Schematic illustration of reactions in β-MnO_2



(e) Cycling test of β-MnO_2 with different electrolytes at 0.65 C

图 5 石墨烯包覆的 α-MnO_2 纳米线(MGS)和 α-MnO_2 纳米线(MNW)的倍率性能、循环性能、反应机理图[22]、β-MnO_2 的反应机理图、循环性能[23]

Fig. 5 Rate performances, cycling performances of MGS and MNW, schematic illustration of the reaction mechanism of MGS[22], schematic illustration of the reaction mechanism and cycling performance of β-MnO_2[23]



(a) Top-view elevation map displaying peak shifts of a CuHCF/Zn cell during the in operando XRD experiment
(b) Time evolution of the corresponding voltage profile of the first two cycles with the refined lattice parameter superimposed
(c) General structure diagram of the material

图 6　CuHCF/Zn 电池的原位表征、晶格参数变化、CuHCF 结构示意图[30]

Fig. 6　*In situ* characterization, change of lattice parameters of the CuHCF/Zn battery, schematic of the CuHCF structure[30]

不相同，从而影响能量密度。综上，对于普鲁士蓝材料的性能改进可以通过下面 2 种方法实现：一是寻找合适的过渡金属来合成该类材料；二是设计混合离子电池，加深反应深度，同时采用一些先进的表征手段如原位球差电镜等，探究储锌的本征机制。

1.4　有机物正极材料

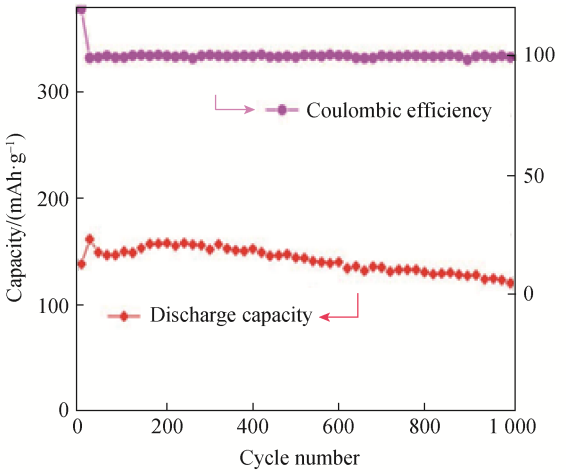
近年来有机物电极材料因具有可持续性、可生物降解和质量小等特性受到广泛关注。代表性的材料主要有聚苯胺、聚吡咯、苯醌等。因资源丰富、结构稳定的特点，醌类材料成为研究热点，如四氯苯醌在表现 200 mAh/g 容量的同时，放电平台达到 1.1 V，同时电压极化只有 50 mV。Zhao 等[31]发现杯醌(C4Q)在 20 mA/g 下的容量为 335 mAh/g，这甚至超过了一些钒基和锰基正极材料，在 0.5 A/g 下，循环 1 000 圈后仍有 87%的容量保持率(图 7)。该研究利用原位红外光谱测试对活性材料在充放电过程中的结构变化和材料溶解现象进行了分析，揭示了材料中储锌的活性中心为具有较多负电荷的羰基，表明在水溶液电解液中采用醌正极和金属负极的电池是一种可靠的储能方法。

然而对有机物电极材料的机制仍缺乏深入研究，其性能较钒基和锰基正极材料仍有较大差距。对于有机物电极材料，继续深入挖掘新型有机材料，开发出可以抑制有机材料在水中溶解的有效策略，是未来的研究重点。

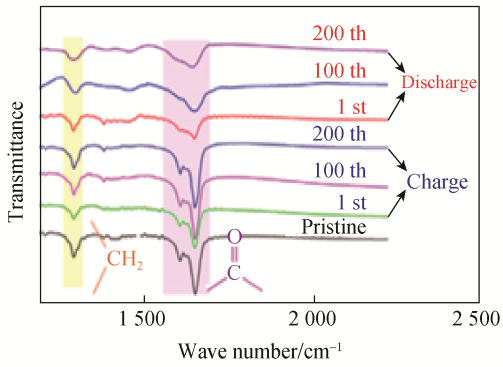
上述 4 类正极材料的比容量和高电压平台难以兼顾(图 8)，突破该重大难题是开发高能量密度和高功率密度水系锌离子电池的关键。

2　负极材料

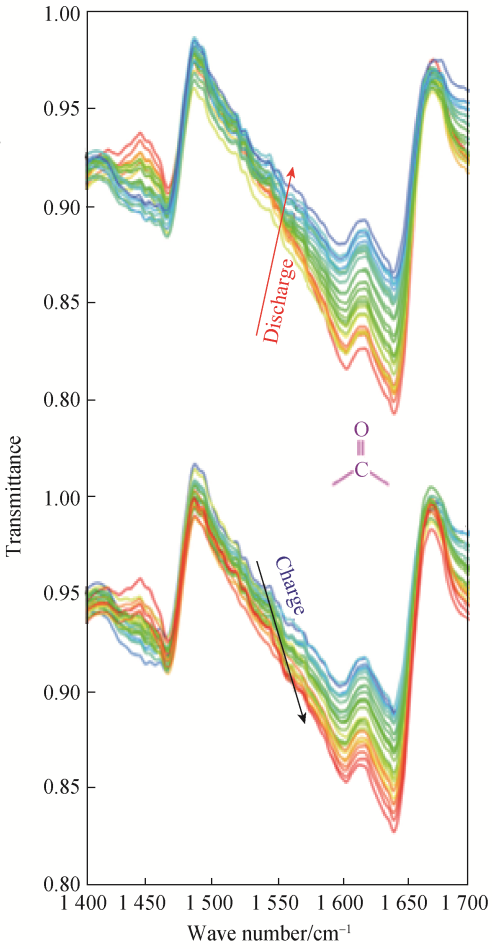
作为电池体系的重要组分之一，负极材料会极大影响水系锌离子电池的电化学性能，故选择合适的负极材料十分关键。锌金属具有储量丰富、成本低廉、环境友好、氧化还原电位低、可逆性高等优点，然而其作为水系锌离子电池负极时，在充放电过程中锌离子的沉积/溶解过程往往会形成大量锌枝晶。锌枝晶极易从电极上脱落，导致电池的库伦效率和容量下降。而锌枝晶的不断生长会造成正负极材料直接接触并短路，最终导致电池失效。此外，负极副反应生成的 ZnO 等非活性物质也会影响电池的总体性能[32–33]。反应过程中锌片负极比锌粉负极具有更高的抗腐蚀性和容量保持率，故研究者们通常直接用锌片作为负极以获得更好的电化学性能。



(a) Cycling performance of Zn-C4Q batteries and coulombic efficency at the current density of 500 mA/g with a Nafion separator



(b) FTIR spectra of a pristine, 1 st charged , 100 th charged, 200 th charged, 1 st discharged, 100 th discharged, and 200 th discharged C4Q cathode



(c) *In situ* ATR-FTIR spectra of the C4Q cathode in one discharge/charge cycle(the current density is 20 mA/g)

图 7 C4Q 正极材料的循环性能、非原位 Fourier 变换红外光谱、原位 Fourier 变换衰减全反射红外光谱[31]

Fig. 7 Cycling performance, *ex situ* FTIR spectra, *In situ* ATR-FTIR spectra of the C4Q cathode material[31]

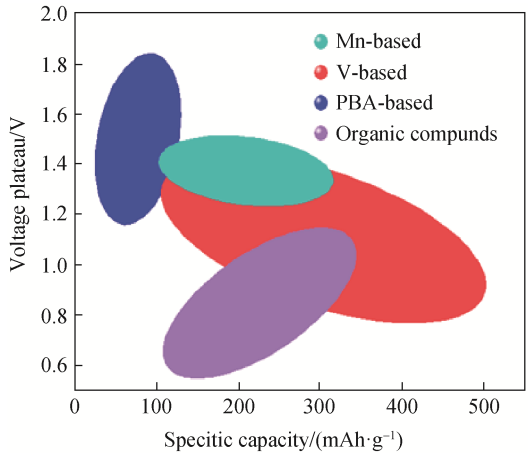


图 8 近年来水系锌离子电池代表性正极材料(包括锰基材料、钒基材料、PBA 材料和有机材料)的电压平台–比容量图

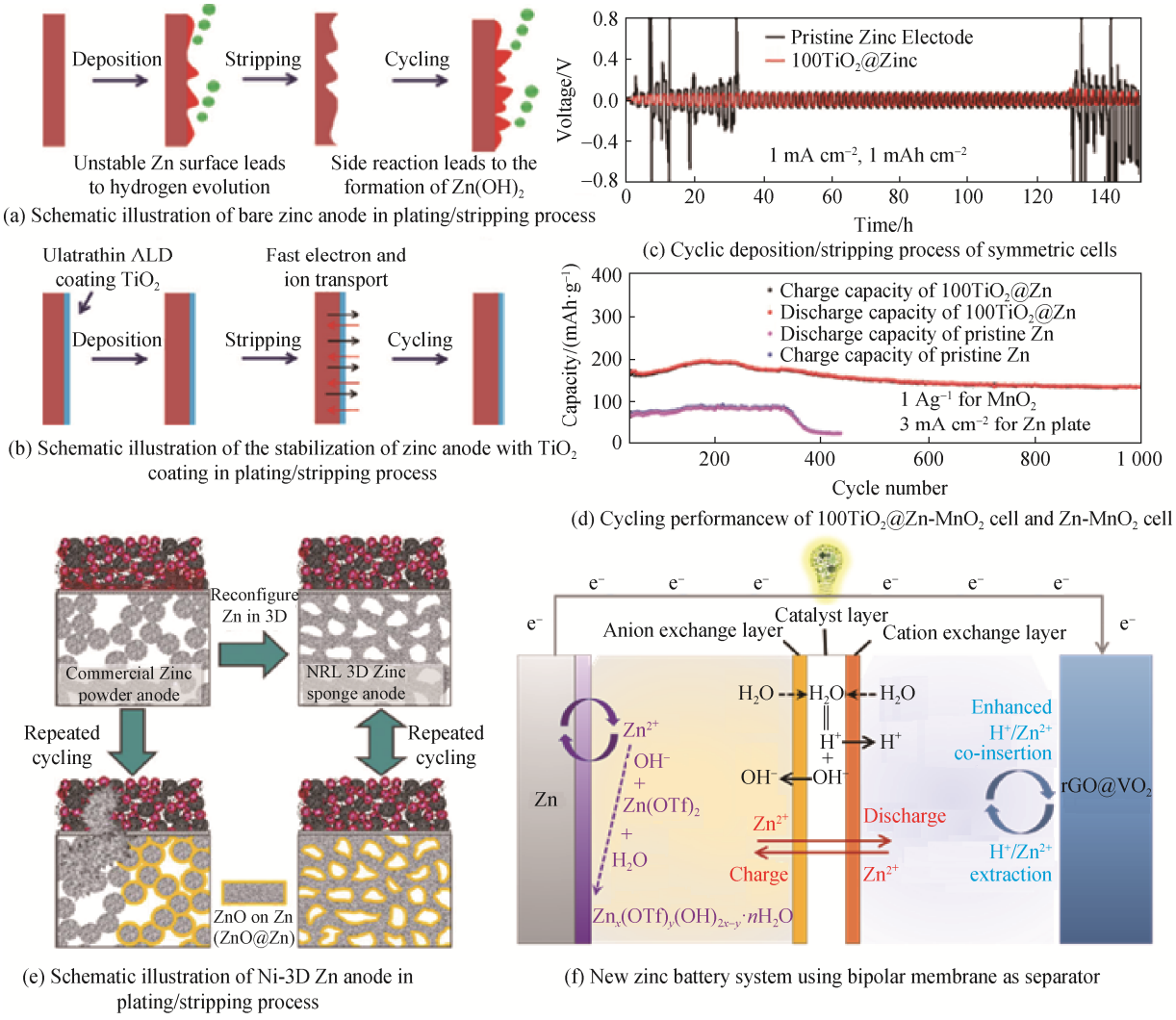
Fig. 8 Voltage plateau-specific capacity diagram of representative cathode materials (including manganese-based, vanadium-based, PBA-based and organic-based materials) for aqueous zinc ion batteries in recent years

对锌片表面进行修饰能一定程度上降低锌枝晶的产生，提高析氢电位，并避免副产物的产生。如图 9a~图 9b 所示，通过原子层沉积方法在锌片表面沉积一层 TiO_2 涂层作为保护层后，锌片的腐蚀被明显抑制，从而减少了气体的产生和 $Zn(OH)_2$ 副产物的生成[34]。锌片外表面气体的减少使得电解液和锌金属负极之间的有效接触面积增大，库仑效率也随之提高。对称电池循环测试中(图 9c)，在 1 mA/cm^2 的电流密度和 1 mAh/cm^2 的循环容量测试条件下，未处理的锌片在初始循环过程中存在较大的过电势，35 h 稳定下来后的过电势约为 72.5 mV。相比之下，涂有 TiO_2 保护层的 100TiO_2@Zn 锌片在稳定循环 150 h 后，过电势仅为 57.2 mV 左右。此外在全电池测试中(图 9d)，在 1 A/g 下，100TiO_2@Zn–MnO_2 相较 Zn–MnO_2 全电池循环性能得到显著提升。

另一方面，增加锌负极的比表面积可减少锌沉积的过电势，从而使锌枝晶形成和钝化的电势最小

化。Parker 等[35]设计了 3D 多孔海绵状结构的锌负极，如图 9e 所示，均匀的 3D 多孔结构具有高的比表面积，能够有效增加锌负极与电解液之间的界面接触，缩短离子扩散路径，进而提高了金属锌负极的利用率。在 40%放电深度条件下，循环 54 000 圈仍无明显锌枝晶的生成。

除了直接对负极进行修饰来改善锌负极的循环性能，设计合理的电池反应体系也有助于抑制锌枝晶的产生。本课题组[36]结合 H^+嵌入对正极材料的稳固作用和锌负极表面原位涂层生长抑制锌枝晶的作用，创新性提出利用双极膜直接作为水系锌离子电池隔膜的思路，如图 9f 所示，双极膜中的催化层可将水系电解液解离生成 H^+和 OH^-，分别选择性地迁移到正极腔和负极腔。一方面正极腔中 H^+浓度的增加增强了正极材料中 H^+的嵌入，电池比容量提升 77%(从 305 mAh/g 提升至 540 mAh/g)，并有效缓冲 Zn^{2+}嵌入引起的晶格收缩，大幅提升反应可逆性。另一方面负极腔中 OH^-浓度的增加，在锌负极表面原位生成 $Zn_x(OTf)_y(OH)_{2x-y}\cdot nH_2O$ 保护层，显著抑制锌枝晶的生长，实现自光滑锌金属负极。与传统玻璃纤维隔膜相比，运用双极膜作为隔膜的电池运行时间从 650 h 提升至 4 440 h，为新型高稳定水系锌离子电池体系的开发提供了新思路。



(a) Schematic illustration of bare zinc anode in plating/stripping process

(b) Schematic illustration of the stabilization of zinc anode with TiO_2 coating in plating/stripping process

(c) Cyclic deposition/stripping process of symmetric cells

(d) Cycling performancew of $100TiO_2$@Zn-MnO_2 cell and Zn-MnO_2 cell

(e) Schematic illustration of Ni-3D Zn anode in plating/stripping process

(f) New zinc battery system using bipolar membrane as separator

图 9　未处理的锌负极示意图、有涂层的锌负极示意图、对称电池性能、全电池循环性能[34]、修饰后的锌负极的反应示意图[35]、利用双极膜隔膜组装电池工作原理图[36]

Fig. 9　Schematic illustration of bare zinc anode and coated zinc anode, performance of the symmetric battery, performance of the full battery[34], schematic illustration of the reaction of the modified zinc anode[35], diagram of the battery assembled using bipolar membrane as separator[36]

从调控锌的沉积溶解行为出发，Zheng 等[37]提出了一种调节金属负极成核、生长和可逆性的取向外延电沉积机制，开发了一种在石墨烯涂层的不锈钢电极上电沉积锌的方法。由于石墨烯与锌的晶格失配

度较低，具有固定的晶体取向关系，可有效地促进锌的沉积。由此得到的外延锌负极在 10 000 圈循环后，Coulombic 效率仍保持 99.9%，展现出优异的可逆性。相比之下，没有石墨烯涂层的电极在 8 圈循环后即失效(图 10)。这种金属可逆外延沉积生长的方法为高可逆性的高能量电池提供了一条通用的途径。



(a) Schematic illustration of the electrochemical growth pattern on bare stainless steel (b) Schematic illustration of the electrochemical growth pattern on graphene-coated stainless steel

(c) Scanning electron micrograph after electrodepostion of zinc on bare stainless steel (d) Scanning electron micrograph after electrodeposition of zinc on graphene-coated stainless steel

(e) Coulombic effciency of zinc deposition and stripping at a current density of 40 mA/cm on bare stainless steel (f) Coulombic efficiency of zinc deposition and stripping at high current densities on graphene-coated stainless steel

图 10 不同基底上锌的生长方式示意图、SEM 照片、coulombic 效率、循环性能[37]

Fig. 10 Schematic illustration of zinc growth patterns on different substrates, SEM images, coulombic efficiency, cycling performances[37]

3 电解液

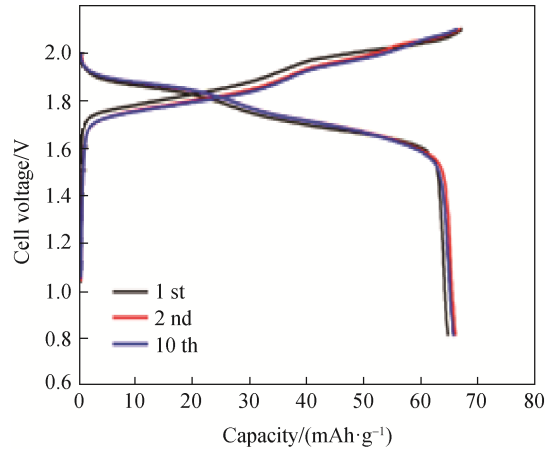
相较于有机电解液，水系电解液具有高安全性、高离子电导、低成本和环境友好等优势，因此开发高性能的水系电解液具有重大意义。通常来说，可充电水系锌离子电池采用中性或弱酸性电解液(强酸

性电解液会导致锌电极的迅速腐蚀，故不予以考虑)。

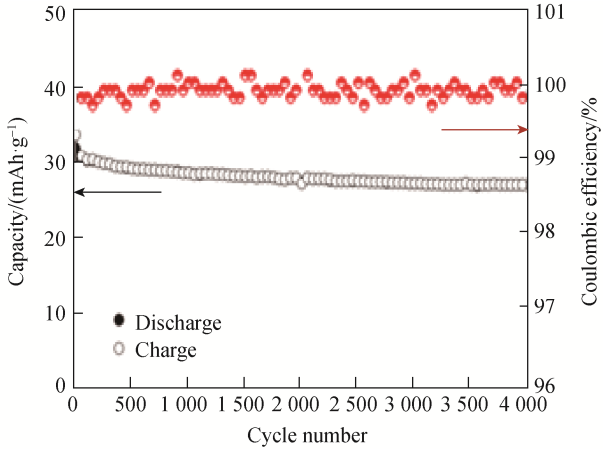
不同电解质中锌离子存在状态的差异，会很大程度上影响电池反应机理和性能。目前水系锌离子电池主要以 $ZnSO_4$、$Zn(CF_3SO_3)_2$、$ZnCl_2$、ZnF_2、$Zn(NO_3)_2$、$Zn(TFSI)_2$、$Zn(CH_3COO)_2$ 和 $Zn(ClO_4)_2$ 等无机锌盐作为电解质[25]。然而上述电解质仍存在很多问题，如 ZnF_2 在水溶液中的溶解度低；$ZnCl_2$ 则因为 Cl^-的不稳定性无法投入大规模生产，且电化学反应窗口较窄；$Zn(NO_3)_2$ 溶液由于 NO_3^-较强的氧化性使锌片容易发生钝化反应。$ZnSO_4$ 因其低廉的价格，较高的溶解性和优异的电化学性能得到了广泛应用，然而在反应过程中会生成副产物 $Zn_4(OH)_6SO_4{\cdot}nH_2O$，导致前几圈循环容量降低，无法投入实际生产。$Zn(CF_3SO_3)_2$ 由于大量的 $CF_3SO_3^-$减少了 Zn^{2+}周围的水分子数量，从而减轻了溶剂化效应，作为水系锌离子电池电解液时可获得高循环可逆性、高容量和高倍率性能。然而 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 也存在类似 $ZnSO_4$ 的副反应机制[38]，且 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解质价格昂贵，极大地限制了其在大规模储能中的应用。

上述不同种电解液面临的共性问题在于：1) 水系电解液较窄的电压窗口限制了其能量密度的提升[39]，亟需开发新型宽电压窗口水系电解液；2) 电解液的性质对电化学储锌反应的可逆性具有重大影响，需针对不同种类正极材料的具体问题开发新型电解液添加剂。

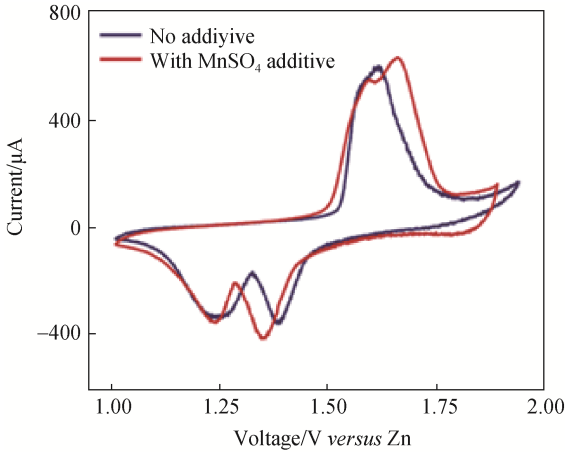
Wang 等[39]提出了一种“盐包水”策略，开发的高浓度电解液拓宽了水系电解液的有效电压区间。如图 11a 所示，1 mol/L $Zn(TFSI)_2$ + 20 mol/L LiTFSI 高浓度电解液可以将电池体系的电压区间拓宽至 2.1 V，同时能够有效抑制锌枝晶的形成。构筑的 $Zn/LiMn_2O_4$ 电池库伦效率接近 100%。如图 11b，在



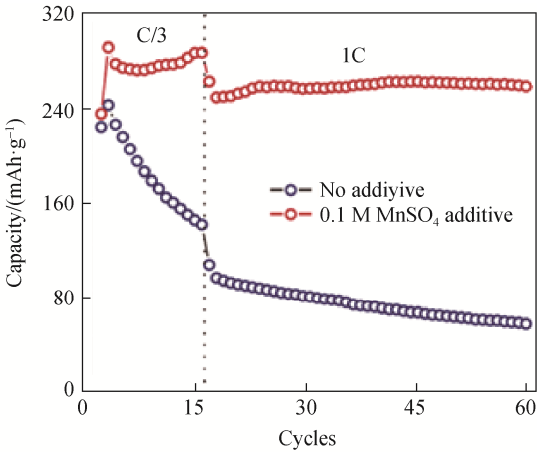
(a) Charge-discharge profile of the $Zn/LiMn_2O_4$ full cell in HCZE(1 mol/L $Zn(TFSI)_2$+20 mol/L LiTFSI) at 0.2 C



(b) Cycling performance of $Zn/LiMn_2O_4$ full cell at 4 C



(c) Comparison of CV scanning at 0.1 mV/s



(d) Comparison of cycling performance at 1 C in $Zn–MnO_2$ batteries

图 11　Zn–$LiMn_2O_4$ 电池的充放电曲线和循环性能[39]、Zn–MnO_2 电池的循环伏安测试曲线和循环性能[40]

Fig. 11　Charge–discharge profile and cycling performance of the $Zn/LiMn_2O_4$ battery[39], CV curves and cycling performance of the Zn–MnO_2 battery[40]

4 C 电流密度下，循环 4 000 圈后仍能保持 80%的容量。另外，特定的添加剂也能够很好的改善电池性能，如 Zn/MnO_2 电池由于存在 John-Teller 效应使得锰离子发生不可逆溶解。Pan 等[40]研究发现，在 Zn-MnO_2 电池体系中，通过在 2 mol/L $ZnSO_4$ 电解液中加入 0.1 mol/L $MnSO_4$ 电解液添加剂，显著地抑制了 John-Teller 效应引起的 Mn^{2+}溶解导致正极材料结构发生不可逆破坏的问题，提升了材料循环性能(与 Zhang 等[23]的策略及结论类似)。如图 11c 中的循环伏安测试所示，加入适量的添加剂后，CV 曲线中的氧化还原峰并没有发生太大变化，说明电池的电化学反应性质没有发生明显改变。但在循环性能测试中(图 11d)，在 1 C 电流密度下，加入 0.1 mol/L $MnSO_4$ 的 Zn-MnO_2 电池循环稳定性明显提升。

4 结论与展望

1) 正极材料

钒基材料的结构稳定性差是其面临的主要问题。在层状结构钒基材料的层间预嵌入离子或结构水作为支撑点可以显著提高层状结构的稳定性。然而，随着反应持续进行，预嵌入的离子可能会阻碍充放电过程中 Zn^{2+}的脱嵌，或与 Zn^{2+}发生转换反应，其取决于预嵌入离子的量。因此揭示预嵌入离子的量与钒基材料结构稳定性间的内在联系尤为重要。针对循环过程中钒溶解造成的材料结构劣化和电池性能衰退问题，可开发新型电解液添加剂以提升电池 Coulombic 效率，实现钒基水系锌离子电池的长循环寿命。针对钒基材料的低工作电压(通常仅有约 0.8 V)问题，一方面，引入电子基团可有效提高电压平台，提升基于钒基材料电池的能量密度；另一方面，若能降低钒基材料的电压平台，有望将其用作负极材料以代替现在广泛使用的锌片负极，从而避免锌片负极在反应中产生枝晶导致电池循环寿命衰减的问题，加速水系锌电的实际应用。

对于锰基材料，锰溶解问题是限制其发展的瓶颈。除了常用的预先在电解液中加入 Mn^{2+}抑制锰溶解的策略，另一种思路是修饰电极表面形貌。如对电极表面进行石墨烯包覆能极大稳定材料晶体结构，缓解锰元素的溶解。针对锰基材料电化学反应动力学的提升，可以合理地设计离子缺陷进行改良，如锰基材料中引入的氧缺陷能同时提高离子输运动力学与结构稳定性。

普鲁士蓝类似物材料比容量和能量密度低是限制其走向应用的门槛。对此，可以考虑在该反应体系中引入其他可脱嵌离子，如以 Na^+部分替代 Zn^{2+}在正极中的存储，而锌负极的反应机制保持不变。这种特殊的混合离子体系能有效提升材料比容量，并提高材料的长循环性能。此外，还可以将普鲁士蓝材料与另一种储锌活性材料进行复合，结合两类材料各自的储锌优势以提升电化学储锌性能，例如 ZnHCF@MnO_2 包覆式结构的设计，可将锰氧化物的电容性和普鲁士蓝材料的嵌入特性相结合，在保持高电压平台的条件下，显著提升比容量与电化学反应速率[41]。

对于有机物正极材料，关键难题在于放电产物的溶解导致正极材料结构劣化和电池性能衰减的问题。同时，溶解的放电产物进一步通过电解液传输到锌负极，产生醌类有毒物质，极大限制了其实际应用。寻找新的有机物正极材料，或开发新型电解液添加剂来抑制有机物正极的溶解和穿梭，是下一步的重点研究方向。

2) 负极材料

锌金属是最常用的水系锌离子电池负极材料，锌枝晶问题是其面临的重大挑战。除了常见的表面修饰策略，调控锌的沉积溶解行为是解决锌枝晶问题最有效的策略之一，后续可开展更系统性的研究。针对锌金属负极的腐蚀问题，将负极材料和添加剂混合的方法操作简单，效果显著：添加剂能对形貌起到稳定作用，并有效抑制锌金属的腐蚀现象。例如金属汞可以抑制电极材料的自腐蚀现象和析氢反应，一些金属化合物(如 BaO，Bi_2O_3，$In(OH)_3$，$Ca(OH)_2$ 等)因具有更高的析氢过电位，同样可以抑制析氢反应，从而稳定电极结构，提升电化学性能。

3) 电解液

电解液的改性应首先考虑电解质和正极、负极材料的兼容性：电解质离子会影响锌离子存储的氧化还原电势和电化学反应速率。混合电解质已被证实可以提高水系锌离子电池正极材料的电化学性能[42]，而引入电解液添加剂有望同时稳定正极和负极的结构，如同时抑制正极溶解、缓解负极腐蚀及枝晶生成。另一方面，超高浓度电解质策略(“盐包水”)可抑制水的电解，显著拓宽电解液的电压区间[43]，为构筑高能量密度水系锌离子电池提供了思路，极具研究前景。然而水系电解液容易受温度影响，后续需要系统地研究温度对水系电解液性质的影响。

4) 水系锌离子电池实际应用

在实际应用方面，钒基和锰基正极材料优势较为明显，其能量密度分别可达 75 Wh/kg 和 85 Wh/kg [25]。

虽与锂离子电池 180~230 Wh/kg 的能量密度仍有较大差距，但低成本、长寿命的优势可以一定程度上弥补能量密度的短板。将水系锌离子电池与其他能量收集装置如太阳能、风能等集成为整套器件具有极大应用潜力。另一方面，目前广泛应用的铅酸蓄电池能量密度仅为 30 Wh/kg 左右，使用的金属铅负极和硫酸电解液对环境污染巨大，因此环保型的水系锌离子电池也可作为铅酸蓄电池的替代选择。此外，将高安全和低毒性的水系锌离子电池应用于可穿戴柔性设备也是该领域潜在的应用方向[44–45]。

参考文献:

[1] KASNATSCHEEW J, RODEHORST U, STREIPERT B, et al. Learning from overpotentials in lithium ion batteries: a case study on the $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM) cathode [J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(14): A2943.

[2] MOHANTY D, DAHLBERG K, KING D M, et al. Modification of Ni-rich FCG NMC and NCA cathodes by atomic layer deposition: preventing surface phase transitions for high-voltage lithium-ion batteries [J]. Sci Rep, 2016, 6(1): 26532.

[3] LI W, DAHN J R, WAINWRIGHT D S J S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes [J]. Science, 1994, 264(5162): 1115–1118.

[4] XU C J, LI B H, DU H D, KANG F Y. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 124(4): 957–959.

[5] CHEN L, RUAN Y, ZHANG G, et al. An ultrastable and high-performance Zn/VO_2 battery based on a reversible single-phase reaction [J]. Chem Mater, 2019, 31(3): 699–706.

[6] 刘佳昊, 何平鸽, 范丽珍. 锌离子二次电池的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 990–1002.
Liu Jiahao, He Pingge, Fan Lizhen. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 990–1002.

[7] 陈加航, 李婷婷, 王久林. 锌金属可充电电池研究现状及展望 [J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1003–1012.
CHEN Jiahang, LI TingTing, AHMAD Naveed, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1003–1012.

[8] DAI Y H, LIAO X B, YU R H, et al. Quicker and more Zn^{2+} storage predominantly from the interface [J]. Adv Mater, 2020. DOI: 10.1002/adma. 202100359.

[9] XU D M, WANG H W, LI F Y, et al. Conformal conducting polymer shells on V_2O_5 nanosheet arrays as a high-rate and stable zinc-ion battery cathode [J]. Adv Mater Interfaces, 2019, 6(2): 1801506.

[10] 魏湫龙, 蒋周阳, 谭双双, 等. 钒氧化物纳米材料在钠离子电池中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 693–706.
WEI Qiulong, JIANG Zhouyang, TAN Shuangshuang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(5): 693–706.

[11] 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.

[12] 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.

[13] YAN M 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.

[14] WANG X, XI B J, MA X J, et al. Boosting zinc-ion storage capability by effectively suppressing vanadium dissolution based on robust layered barium vanadate [J]. Nano Lett, 2020, 20(4): 2899–2906.

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

[16] 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 Int Ed, 2018, 57(15): 3943–3948.

[17] MING F, LIANG H, LEI Y, et al. Layered $Mg_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$ as cathode material for high performance aqueous zinc ion batteries [J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(10): 2602–2609.

[18] WAN F, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Reversible oxygen redox chemistry in aqueous zinc-ion batteries [J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(21): 7062–7067.

[19] DING Y, PENG Y, CHEN S, et al. Hierarchical porous metallic V_2O_3@C for advanced aqueous zinc-ion batteries [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(47): 44109–44117.

[20] DING J, DU Z, LI B, et al. Unlocking the potential of disordered rocksalts for aqueous zinc-ion batteries [J]. Adv Mater, 2019, 31(44): 1904369.

[21] DING J, DU Z, GU L, et al. Ultrafast Zn^{2+} intercalation and deintercalation in vanadium dioxide [J]. Adv Mater, 2018, 30(26): e1800762.

[22] 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.

[23] 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.

[24] 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 [J]. ChemSusChem, 2016, 9(20): 2948–2956.

[25] MING J, GUO J, XIA C, et al. Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications [J]. Mater Sci Eng R, 2019, 135: 58–84.

[26] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery [J]. Sci Rep, 2015, 5(1): 18263.

[27] JIA Z J, WANG B G, 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.

[28] HOU Z, ZHANG X, LI X, et al. Surfactant widens the electrochemical window of aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery [J]. J Mater Chem A, 2017, 5(2): 730–738.

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

[30] RENMAN V, OJWANG D O, VALVO M, et al. Structural-electrochemical relations in the aqueous copper hexacyanoferrate-zinc system examined by synchrotron X-ray diffraction [J]. J Power Sources, 2017, 369: 146–153.

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

eaao1761.

[32] LU W, XIE C, ZHANG H, et al. Inhibition of zinc dendrite growth in zinc-based batteries [J]. ChemSusChem, 2018, 11(23): 3996–4006.

[33] TURNEY D E, GALLAWAY J W, YADAV G G, et al. Rechargeable zinc alkaline anodes for long-cycle energy storage [J]. Chem Mater, 2017, 29(11): 4819–4832.

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

[35] 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.

[36] DAI Y H, LI J H, CHEN L N, et al. Generating H^+ in catholyte and OH^- in anolyte: An approach to improve the stability of aqueous zinc-ion batteries [J]. ACS Energy Lett, 2021, 6: 684–686.

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

[38] SAMBANDAM B, SOUNDHARRAJAN V, KIM S, et al. Aqueous rechargeable Zn-ion batteries: an imperishable and high-energy $Zn_2V_2O_7$ nanowire cathode through intercalation regulation [J]. J Mater Chem A, 2018, 6(9): 3850–3856.

[39] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. Nat Mater, 2018, 17(6): 543–549.

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

[41] 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]. J Mater Chem A, 2017, 5(45): 23628–23633.

[42] WANG F, SUN W, SHADIKE Z, et al. How water accelerates bivalent ion diffusion at the electrolyte/electrode interface [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(37): 11978–11981.

[43] ZHAO J, LI Y, PENG X, et al. High-voltage $Zn/LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ aqueous rechargeable battery by virtue of “water-in-salt” electrolyte [J]. Electrochem Commun, 2016, 69: 6–10.

[44] LI H F, HAN C P, 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.

[45] ZHANG Q, LI C, LI Q, et al. Flexible and high-voltage coaxial-fiber aqueous rechargeable zinc-ion battery [J]. Nano Lett, 2019, 19(6): 4035–4042.