

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20251206

# 水系锌离子电池 Zn 负极优化策略： 从电极优化到电解质设计

渠广猛<sup>1,2</sup>, 赵浩宇<sup>2</sup>, 周麒<sup>2</sup>, 杜俊成<sup>2</sup>, 徐立强<sup>1,2\*</sup>

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100)

**摘要:**水系锌离子电池(AZIBs)具有本征安全性、环境友好性和低成本等优势,在大规模储能和柔性电子等领域展现出广阔的应用前景。然而,在实际应用中AZIBs的Zn负极存在枝晶生长、析氢副反应和界面腐蚀等问题,严重制约了其循环寿命和可逆性。首先,系统综述水系电解质中Zn负极面临的主要挑战,并从人工界面工程(界面涂层与合金化设计)、电极结构设计、电解质优化及多策略协同设计等多维度,以及近年来对Zn负极进行优化的改性策略与研究进展。然后,对不同改性策略的优势和局限性进行讨论,重点阐述电极本体设计、界面调控与电解质优化,对晶体取向、离子通量及脱溶剂化等锌沉积-剥离过程中关键因素的影响机制。最后,针对弱酸性电解质体系中Zn负极改性及其产业化应用,提出未来的研究方向,包括环保和成本控制、规模化制备、标准化评价体系构建及人工智能辅助材料设计等。

**关键词:**水系锌离子电池;Zn负极;界面改性;合金负极;电解质优化

**分类号:**(中图)TM912.9

**文献标志码:**A

在全球能源结构转型的迫切需求下,风能、太阳能等可再生能源的使用量持续攀升,然而其间歇性与波动性特征,对电能存储体系提出了更高要求。可充电二次电池作为高效能量转换载体,凭借其可循环特性与灵活的部署能力,已成为连接可再生能源生产与利用的枢纽<sup>[1-2]</sup>。从便携式电子产品到电网级储能设备,锂离子电池应用领域广泛,但由使用有机电解液带来的安全隐患、锂资源短缺及电池的回收利用等难题,制约了其可持续发展。而新型近中性(弱酸性)水系锌离子电池(aqueous zinc-ion batteries, AZIBs),具有本征安全性、环境友好性和经济性,成为未来新型储能系统的候选者之一<sup>[3-4]</sup>。相较于依赖易燃有机电解液的传统锂离子电池,AZIBs采用水系电解液体系,从根本上避免了有机电解质体系中存在的电池热失控与易燃易爆风险<sup>[5]</sup>。同时,金属Zn安全无毒、成本低廉,理论容量密度达820(mA·h)/g。另外,与标准氢电极相

比,金属Zn具有较低的氧化还原电位(-0.76 V)和析氢过电势,这使得采用Zn直接作为负极的AZIB,具有良好的工作电压和能量密度<sup>[6]</sup>,也使其在大规模储能、柔性电子及可穿戴设备等领域展现出独特竞争力。

然而,在实用化进程中,Zn负极正面临着多重界面科学难题的严峻挑战。如在电化学沉积过程中,Zn<sup>2+</sup>的局部热点沉积,容易导致枝晶生长,进而刺穿隔膜引发电池内部短路等<sup>[7]</sup>。虽然Zn具有较高的析氢过电势,但由于受到沉积过程中界面局部pH值变化和电场波动等影响,在实际工作条件下,Zn负极的析氢副反应会导致电解液不可逆消耗与电池膨胀失效<sup>[8]</sup>。同时,由弱酸性环境与溶解氧导致的界面腐蚀反应,也会消耗Zn负极。此外,产生的副产物钝化层,增加了界面阻抗,造成Zn负极的库伦效率降低。上述界面副反应,在电场工作过程中相互影响、相互促进,并形成恶性循环。这种多场耦

收稿日期:2025-08-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22071135,22371167)

作者简介:渠广猛(1994—),男,博士研究生,主要从事水系锌基电池研究,(电子信箱)qgm3264@163.com。

\*通信联系人:徐立强(1977—),男,教授,博士研究生导师,主要从事无机化学合成与高比能二次电池研究,(电子信箱)xulq@sdu.edu.cn。

引用格式:渠广猛,赵浩宇,周麒,等.水系锌离子电池Zn负极优化策略:从电极优化到电解质设计[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(4):385-404.

合的复杂退化机制,导致 AZIBs 的库仑效率持续降低,循环寿命缩短,严重制约了 AZIBs 的实际应用。

理想的 Zn 负极,能够实现锌的均匀致密电镀沉积与高度可逆剥离过程,并抑制寄生副反应,从而保证其高库仑效率和长循环稳定性。因此,围绕 Zn 负极的界面保护设计研究,是近年来 AZIBs 研究的焦点问题<sup>[9-11]</sup>。文中系统讨论 AZIBs 中 Zn 负极面临的枝晶生长、析氢副反应及界面腐蚀等关键问题,重点梳理近年来在电极结构设计、界面工程及电解质优化等方面实施的改性策略及其研究进展(图 1)。通过分析不同策略的设计原理与协同机

制,揭示晶体取向调控、离子通量均化及脱溶剂化加速等核心科学问题的解决路径。最后,总结并展望 AZIBs 中 Zn 负极优化面临的产业化挑战,人工智能辅助材料设计与多策略协同集成研究的方向。

## 1 AZIBs 中 Zn 负极面临的问题及挑战

### 1.1 锌沉积过程与枝晶生长

Zn 负极的电化学可逆性是决定 AZIBs 性能的核心。在近中性电解液环境中,锌的沉积-剥离过程遵循典型的双电子转移反应路径:放电时,Zn 被氧化为  $Zn^{2+}$  并释放电子;充电时, $Zn^{2+}$  在负极表面被还原沉积为 Zn<sup>[12]</sup>。上述反应过程的化学方程式为



与大多数金属电沉积机制相似,锌沉积过程可分为成核与生长两个阶段(图 2(a))<sup>[13]</sup>:初始阶段, $Zn^{2+}$  在电场驱动下向电极表面迁移,克服能垒后形成稳定的晶核,该过程的热力学势垒体现为成核过电位。随后, $Zn^{2+}$  在晶核上持续生长、沉积并扩展为宏观镀层,该过程的动力学阻力表现为平台过电位,二者共同决定了 Zn 负极的沉积形貌。

锌的均匀沉积,本质上受电极-电解质界面微环境支配<sup>[8]</sup>。理想状态下,锌的成核位点应该随机分布于电极表面。但实际情况下,电极的微观粗糙度(如晶界、划痕或杂质造成的)会打破这种属性,特别是在曲率半径较小的表面突起处,使局域电场



图 1 AZIBs 中 Zn 负极改性策略与研究展望

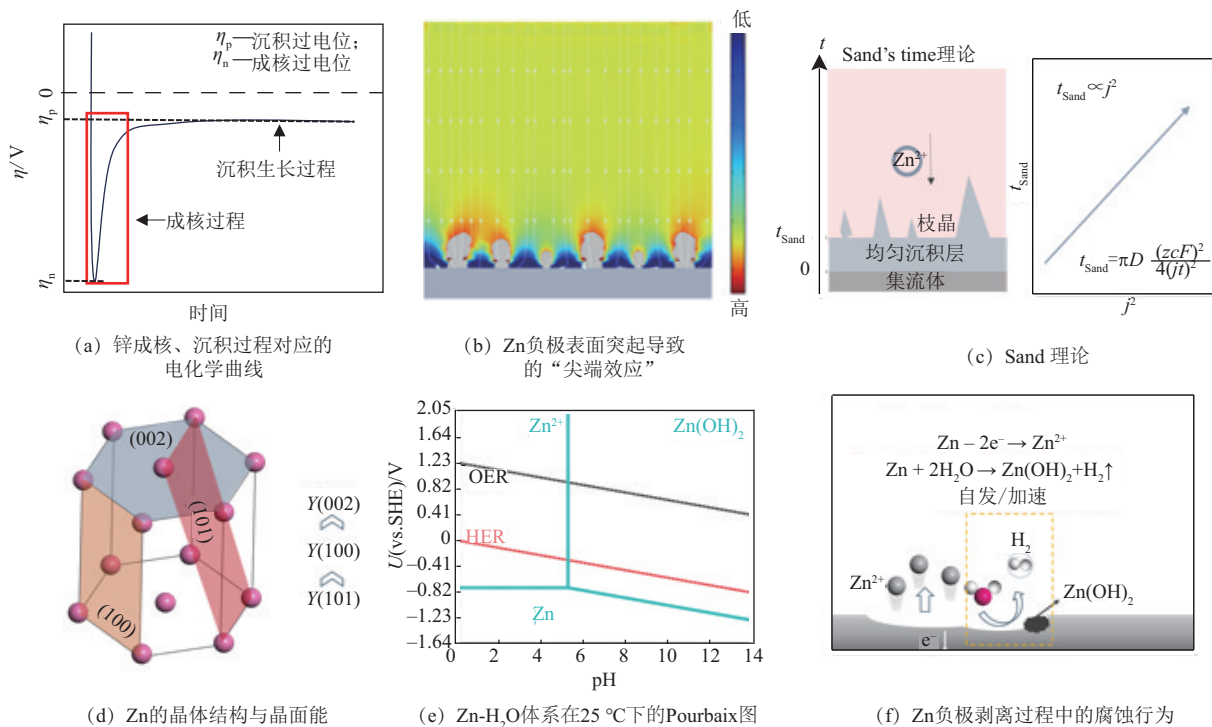


图 2 Zn 负极沉积与界面副反应机制

强度因“尖端效应”呈指数级增大( $E \propto 1/r$ ),导致  $Zn^{2+}$  优先向这些“热点”区域富集并快速被耗尽(图 2(b))。这种自增强的择优生长模式,迅速引发枝晶结构形成,且当枝晶尖端穿透隔膜引发内部短路时,电池因短路失效。

值得注意的是,枝晶生长并非单纯由界面电场畸变引起,其本质是电化学极化与浓度差极化耦合作用的结果。在恒定电流工况下,电解液中的  $Zn^{2+}$  持续向电极表面迁移并被消耗,而本体溶液中  $Zn^{2+}$  的扩散速率受限于其浓度梯度,导致在电极表面附近形成离子耗尽层。这种浓度差极化现象,不仅抬高了沉积过电位,还扭曲了界面处的离子通量分布:枝晶尖端因突出的曲率成为低阻抗通道,吸引更多的  $Zn^{2+}$  向其聚集,而平坦区域则因离子供应不足,被动态抑制。这种正反馈机制,使枝晶在循环过程中不断分叉、延伸,最终形成复杂的枝晶网络。电流密度对该过程尤为敏感,高电流密度会加大离子浓度梯度,缩短枝晶生长的临界时间,进而加速枝晶不可控生长;而适度降低电流密度,或通过电极结构设计,增加有效反应面积,则可缓解电极局部极化,抑制枝晶在早期形成(图 2(c))<sup>[14]</sup>。

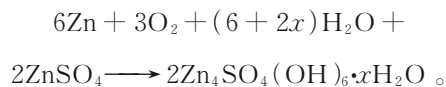
Zn 的晶体学特性对枝晶生长有显著影响,如 Zn 的六方密堆型结构具有各向异性,这也是枝晶生长的核心影响因素,其作用机制见图 2(d)。Zn 的晶面能差异,导致(002)晶面(表面能最低)倾向于平行电极呈水平生长,进而形成致密层状结构;而高表面能晶面(100)、(101),则易引发垂直取向的疏松沉积,暴露高活性位点,进而诱发析氢副反应和腐蚀现象<sup>[15]</sup>。通过对异质界面(如石墨烯基底)外延调控,可诱导 Zn 沿(002)晶面水平成核扩展,进而抑制枝晶尖端电场集中。在电沉积动力学方面,中高电流密度可增强成核过电势,促进锌在(002)晶面择优生长;而电解质添加剂选择性锚定高表面能晶面,可减缓锌的生长速率。平行沉积形成的致密结构,协同降低电极暴露面积及(002)晶面低活性 Zn 原子的反应性,能够显著抑制电极上的副反应并提升电极的库伦效率。因此,晶体学特性通过热力学稳定性和动力学调控,主导锌水平取向沉积,这也是抑制 Zn 负极枝晶生长的关键。

## 1.2 水致界面副反应

除了 Zn 的枝晶生长问题,由电解液中水引起的界面副反应(析氢副反应和界面腐蚀),也会降低锌离子电池的性能。与碱性电解质 Zn 基电池相比,目前被广泛使用的弱酸性电解质,由于  $H^+$  活性较高而

表现出较高的析氢副反应热力学倾向。基于 Nernst 方程的  $Zn^{2+}/Zn$  的电位( $U$ )与 pH 值的关系显示(图 2(e)),在热力学条件下、整个 pH 值范围内, $U$  低于标准氢电位<sup>[16]</sup>。即使考虑 Zn 对于析氢副反应具有较高的过电位,但由于界面局部微环境(如局部 pH 值、电流密度)的不可控变化,析氢副反应仍然可与 Zn 电镀形成不可忽略的竞争反应。析氢副反应的演化从多方面加速了电池失效:一是产生的大量气体导致电池鼓包、电极与隔膜分离;二是大量电解质分解会快速消耗电解质,降低电极反应动力学;三是大量质子消耗会导致界面局部 pH 值急剧升高,进而在 Zn 负极表面形成松散、绝缘的副产物(一般为  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$  或 ZnO)界面层(图 2(f)),从而使 Zn 电极-电解质界面的性能恶化,Zn 的可逆性降低,并加剧枝晶生长<sup>[17]</sup>。

除沉积过程副反应外,在电池静置和 Zn 负极氧化剥离过程中存在的副反应,也严重影响 Zn 负极的可逆性,特别是在水系电解质中有溶解氧参与的情况下<sup>[18]</sup>。电池静置时,电解质中的水分子和溶解氧会对 Zn 产生化学腐蚀。以  $ZnSO_4$  电解质为例,溶解氧参与的腐蚀机制为



由于  $O_2$  的氧化能力显著高于电解质中的  $H_2O$  和质子,在大量溶解氧存在的环境下,腐蚀副产物产生的速率和质量均大幅度增加。

此外,在 Zn 负极剥离过程中,也伴随着大量副产物和  $H_2$  析出。副产物的产生,主要是在锌剥离过程中,Zn 负极表面存在的大量净正电荷,吸引电解质中的  $SO_4^{2-}$ 、 $OH^-$  在界面处富集,使电解质的 pH 值降低,并发生络合反应,最终形成碱式硫酸锌。同时,不断暴露的 Zn,由于其表面具有较高的反应活性,加速了界面的化学腐蚀过程,产生了不可忽视的  $H_2$  和副产物<sup>[19]</sup>。因此,静置和剥离过程中产生的副产物,同样降低了 Zn 负极上锌沉积-剥离过程的可逆性,同时也消耗 Zn,降低了 Zn 负极的利用率。

## 2 Zn 负极保护策略

鉴于上述讨论,由枝晶和界面副反应导致的可逆性较差问题,是限制 Zn 负极实际应用的主要因素。而上述问题的关键诱因源于金属电镀过程中的局部热点沉积、活性较高的 Zn 与弱酸性电解质中各组分之间的本征反应。因此需要综合调控界面电荷转移动力学、离子扩散模式及有效隔绝活性 Zn

与水系电解质的直接接触。目前,已报道的改性策略集中在平面 Zn 电极的表面涂层、3D 结构设计、合金化设计及电解质改性方面。文中结合近年来各改性策略的最新研究进展,深入剖析各类改性策略的作用机制,系统评估其技术优势与局限性,为高稳定性 Zn 负极的理性设计,提供理论指导与实用化启示。

## 2.1 Zn 负极的表面涂层改性

平面 Zn 负极,例如 Zn 箔,因易于加工,可经过简单裁剪直接作为负极。从工业角度看,Zn 箔具有的这些优点,使其成为最广泛使用的 Zn 负极材料<sup>[12]</sup>。但是,纯 Zn 箔也存在一定的缺点:平面 Zn 负极的有限比面积,不利于实现均匀的电场分布,导致 Zn 原子在其表面非均匀成核,进而引发枝晶。对于简单的平面锌电极结构,一旦在其表面形成钝化层,该钝化层就易成为电绝缘体,且过厚的绝缘体会增加离子扩散能垒,导致严重的电化学极化。克服上述缺点的一种有前景的方法是,在 Zn 负极表面制造一层人工界面层,以均匀化表面电场、诱导锌均匀沉积。目前,已开发出多种先进材料,并将其作为涂层材料,包括碳基材料、金属氧化物(硫化物)纳米材料、高分子聚合物和多孔聚合物(MOF-COF 基材料)材料等<sup>[20-22]</sup>。通常,表面涂层的作用机制主要:(1)物理隔绝 Zn 负极与电解质接触。界面副反应的本征诱因是,裸露的金属 Zn 与水系电解质的高反应活性。因此,通过设计界面涂层隔绝二者,可有效抑制界面副反应。(2)增加成核位点。均匀、高密度的成核位点,可促进锌在电极表面均匀成核、沉积,进而降低成核过电势,提高反应动力学。(3)调控晶体取向。特定涂层通过晶格匹配或配位作用,提升(002)晶面的沉积锌占比,抑制锌在(100)、(101)等高反应活性晶面上生长,进而有效抑制副反应和枝晶生长。(4)均匀离子通量。Zn<sup>2+</sup>在电极-电解质界面的无序扩散,是锌枝晶形成的主要原因之一。具有良好 Zn<sup>2+</sup>导电能力或者载流子动态响应的表面涂层,可空间约束 Zn<sup>2+</sup>的扩散行为。(5)促进 Zn<sup>2+</sup>脱溶剂化。(6)提高界面机械稳定性。高杨氏模量表面涂层,可有效避免锌沉积-剥离过程中的体积膨胀、收缩问题,同时物理避免枝晶生长。

**2.1.1 碳材料** 碳材料具有机械性能优异、化学稳定性好、导电性高及孔隙率可调等特点,是一种理想的金属负极涂层材料<sup>[23]</sup>。因此,为提高 Zn 负极的可逆性,一个可行的策略是在 Zn 负极上采用碳基材料作为 Zn 负极的保护层。碳基保护层既可作为成核向导,保证锌均匀沉积,又能起到物理屏障作

用,防止水与 Zn 直接接触,从而有效防止 Zn 负极腐蚀。文中详细介绍作为 Zn 负极保护层、基底涂层的碳基材料,在诱导锌沉积中发挥的重要作用。

传统碳材料,如乙炔黑、多孔碳、活性炭及石墨等,因成本低、导电性好,被广泛用于 Zn 负极涂层材料。在典型工序中,需将碳材料与黏结剂(如聚偏氟乙烯)混合并涂覆在平面 Zn 负极上,进而方便、高效地制备无枝晶的 Zn@C 负极。这种方法具有良好的可扩展性,为锌沉积提供了合适的成核位置和储层空间,并引导锌均匀沉积。实验结果显示,Zn@C 负极可在水电解质中循环数千次且不产生锌枝晶<sup>[24]</sup>。

为简化涂层工艺,研究者通过铅笔直接涂绘和 3D 打印等方法,在避免黏结剂导致的不良导电能力的同时,得到较均匀涂层。Li 等<sup>[25]</sup>使用铅笔绘图方法改善 Zn 负极界面,实验结果显示,涂绘的功能石墨层,不仅发挥了离子缓冲作用,还引导锌在石墨空隙中均匀成核。在这种协同效应下,石墨包覆的 Zn 负极(Zn-G)与原始 Zn 相比,表现出低过电位、高可逆性、无枝晶和耐久性,可实现低至 28 mV 的低电压滞后,并保持 200 h 以上。Zeng 等<sup>[26]</sup>通过 3D 打印集成的 N 掺杂碳宿主(3DP-NC)重塑电场-离子场,实验结果显示,特制的 3D 打印结构,具有规则的微米级孔隙,可降低局部电流密度、均匀电流分布。同时,微米大小的孔隙被用作宿主,可确保离子扩散畅通和准稳态离子补充。

作为最常用的金属电极修饰材料,石墨烯基涂层具有导电性好、可加工性强、机械稳定性高及诱导金属有序外延沉积等优势。在 Zn 负极保护研究领域,石墨烯基保护层的作用机制是,石墨烯基保护层构建的二维平整表面,为锌沉积提供了均匀电场,并且通过晶格适配,诱导锌沿表面能较低的(002)晶面择优取向生长、外延沉积。Zheng 等<sup>[27]</sup>提出石墨烯诱导锌沿(002)晶面外延沉积的机制,实现了锌沿(002)晶面定向沉积(图 3(a))。并且,在 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 溶液中,Zn 负极实现了 99.9% 超高库仑效率,为后续 Zn 负极界面研究奠定了理论基础。后来,研究者不断优化石墨烯保护层在 Zn 负极表面的构建工艺,采用固相化学沉积(图 3(b))和液相诱导(图 3(c))等方法,逐步摒弃了传统的黏结剂涂覆方式。例如,采用化学气相沉积方法,在 Zn 箔上直接原位生长出类皮肤层结构的石墨烯(厚度仅为 20 nm),这在诱导锌致密平面沉积的同时,有效降低了界面电阻<sup>[28]</sup>。Xi 等<sup>[29]</sup>开发的液相剪切流诱导工艺,可连续制备纳米级石墨烯改性铜集流体

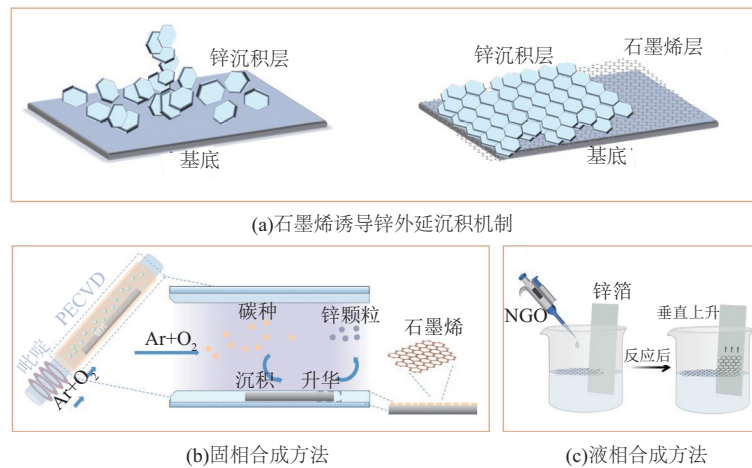


图3 石墨烯涂层用于 Zn 负极保护

(Cu@G), 并选择性地锁定 Zn 沉积物的晶格取向。Zou 等<sup>[30]</sup>采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方法,在原始稳定载体表面生长石墨烯薄膜。然后,通过液相诱导方式,将薄膜转移到 Zn 箔上,确保了高品质石墨烯界面层在 Zn 负极表面的有效构建及其精确层数的调控。另外,石墨烯基保护层的功能化设计,如杂原子掺杂等策略,也被开发以进一步抑制 Zn 负极的表面副反应并优化锌沉积动力学。研究结果显示,在原位制备石墨烯涂层时,引入 N、O 等亲锌元素,可有效促进  $Zn^{2+}$  的去溶剂化过程,加速界面反应动力学<sup>[31]</sup>。

除石墨烯基材料外,石墨炔(GDY)在 Zn 负极界面改性领域也被广泛应用。GDY 是一种新型的  $sp$ 、 $sp^2$  杂化 C 原子共存的碳基 2D 材料,其中,  $sp^2$  杂化 C 原子在 2D 平面上保持  $\pi$  共轭,有利于促进电子迁移。此外,在 GDY 骨架中,由  $sp$ 、 $sp^2$  杂化 C 原子形成的天然孔道,可作为金属离子载流子的定向传输通道,起到离子整流作用。实验结果显示,具有垂直堆叠多孔结构的石墨炔纳米壁(VSGDY),通过在 Zn 负极表面原位生长并形成纳米网格界面,构建  $Zn^{2+}$  取向通道,从而在微观区域内限制锌的分段生长。与表面积大界面的改性相比,VSGDY 可在微观区域内调控局域电流密度,从而有效抑制锌枝晶在宏观区域形成<sup>[32-34]</sup>。此外,通过 N 原子掺杂的 GDY,还起到促进  $Zn^{2+}$  脱溶剂化和稳定 Zn 负极界面 pH 值的作用。研究结果显示,掺杂的 N 原子,可吸引与  $Zn^{2+}$  配位的水分子,而外部电子可直接从基底转移到  $Zn^{2+}$  的未占据轨道,进而避免 O—H 键断裂,并稳定 Zn 负极界面的 pH 值。原位 pH 值检测结果显示,常规体系下,Zn 负极界面处的局部 pH 值为 3.94~5.53,在引入 N 掺杂的 GDY 涂层后,Zn 负极界面处的 pH 值稳定在 3.94~4.22。稳定的 Zn 负极

界面 pH 值,可有效抑制 Zn 负极腐蚀与析氢副反应,从而提高锌的利用率<sup>[35]</sup>。

**2.1.2 金属化合物** 除碳材料外,一些过渡金属氧化物<sup>[36]</sup>、氢氧化物<sup>[37]</sup>、硫族化合物<sup>[38]</sup>、氟化物<sup>[39]</sup>及不溶性含氧酸盐<sup>[38]</sup>等,也常被用作功能性涂层,以提高 Zn 负极的可逆性。一般地,该类材料具有较低的  $Zn^{2+}$  迁移势垒或良好的介电性能,可均匀化 Zn 负极界面处离子浓度场和电场,并通过促进  $Zn^{2+}$  脱溶剂化或者加速  $Zn^{2+}$  扩散,提高 Zn 负极界面动力学,从而抑制锌枝晶生长与界面副反应的发生。另外,晶面取向高度可调的  $TiO_2$ ,在 Zn 负极改性领域也展现出巨大潜力。Zhang 等<sup>[40]</sup>开发了基于高暴露(001)晶面且涂覆  $TiO_2$  涂层的无枝晶高性能 Zn 负极,理论模拟结果显示,(001)晶面对 Zn 原子的结合能(-0.63 eV)显著低于高亲和性的(100)晶面(-0.95 eV)(图 4(a)~图 4(b)),这种本征排斥效应源于(001)晶面上三配位 Ti 原子的独特电子云排布。当以该涂层为保护层时,低亲和性界面虽排斥  $Zn^{2+}$  在涂层表面直接沉积,但促使  $Zn^{2+}$  在下方电极-电解质界面富集。由此产生的局部高离子浓度带来双重益处:一方面,保证锌沉积位点的空间均匀性,降低锌的成核势垒;另一方面,诱导锌沿着平行于电极表面的(002)晶面优先外延生长,从热力学上有效抑制锌枝晶无序扩展。

与有机电解质体系不同,在常规水系电解质中,在 Zn 负极表面很难原位形成理想的固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)。因此,在 Zn 负极表面人工构筑具有  $Zn^{2+}$  传导能力的类 SEI 膜,一直被认为是提升 Zn 负极稳定性的可行性策略。人工 SEI 膜主要包括  $ZnS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnF_2$  和  $Zn_3(PO_4)_2$  等材料,一般具有宽带隙和选择性  $Zn^{2+}$  传输通道等特点,发挥电子绝缘与阻隔溶剂水分子功能<sup>[41]</sup>。该

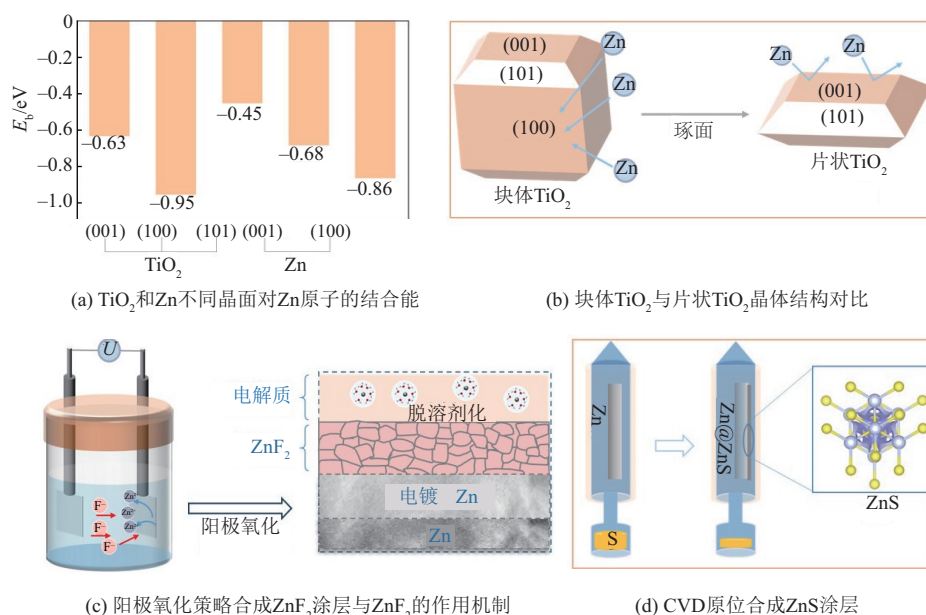


图4 金属化合物涂层用于Zn负极保护

类涂层的一个显著优势是在平面Zn表面原位构筑,避免了涂覆过程中使用大量黏结剂造成的“死体积”问题。比如,通过阳极氧化或腐蚀溶解策略,在含有目标阴离子的溶液中对Zn表面进行处理,再结合界面处局部浓度升高的 $\text{Zn}^{2+}$ 和pH值条件,使目标涂层在Zn负极表面原位形成。Yang等<sup>[42]</sup>通过阳极氧化策略,在Zn负极表面构建具有梯度功能结构的 $\text{ZnF}_2$ 表面涂层(图4(c)),使 $\text{Zn}^{2+}$ 通量被重新分布。F原子的高电负性,弱化了水合 $\text{Zn}^{2+}$ 的溶剂化鞘结构,显著降低了 $\text{Zn}^{2+}$ 脱溶剂化过程所需的活化能。Kim等<sup>[43]</sup>采用酸浸泡方法,向Zn负极引入 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 镀膜层,使其具有离子导电性和粗糙的亲水表面,并通过电化学原位重组消除锌枝晶。在电化学还原过程中, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解为 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;生成的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 清除了Zn负极表面的 $\text{Zn}^{2+}$ ,使 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 重组。

对于 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 等硫族Zn基化合物,主要通过气相-固相反应策略,在Zn负极表面原位构筑均匀界面层。例如,Hao等<sup>[44]</sup>在高温惰性气氛中使用S粉对Zn表面进行处理,进而构建坚固的 $\text{ZnS}$ 层,以增强Zn的可逆性。通过调控处理温度,实现了对 $\text{ZnS}$ 薄膜厚度的控制,并优化了保护后Zn电极的性能(图4(d))。实验结果显示,在 $350^\circ\text{C}$ 下获得的致密 $\text{ZnS}$ 层,不仅通过在Zn负极表面形成物理屏障来抑制Zn腐蚀,而且还通过调控 $\text{ZnS}$ 层下方的锌沉积-剥离过程,抑制枝晶生长。Yang等<sup>[45]</sup>通过可扩展的化学气相沉积方法,在Zn箔的一侧原位生长

$\text{ZnSe}$ 层。衍生的 $\text{ZnSe}$ 涂层,在剥离-电镀过程循环的初始阶段起到锌核培养剂作用,可引导锌沿(002)晶面定向生长,进而抑制枝晶生长和副反应。

**2.1.3 聚合物材料** 相比于无机材料涂层,有机聚合物涂层具有结构可调、轻量化及界面兼容性好等优势。常见用于Zn负极表面改性的有机材料,主要包括传统有机聚合物和新型多孔聚合物材料(MOFs、COFs、HOFs)等<sup>[46-48]</sup>。传统聚合物材料作为表面涂层,其主要作用机制是,通过丰富功能官能团与电解质中各组分的相互作用,诱导 $\text{Zn}^{2+}$ 迁移、沉积,进而抑制Zn负极界面发生副反应<sup>[49]</sup>。同时,该类材料具有良好的成膜效果和温和的合成工艺,在Zn负极界面保护设计中往往具有可拓展优势。例如,Xue等<sup>[49]</sup>使用聚(苯并噻-交替-均苯四酸酐)(PPPA)材料,构建多功能聚合物界面层,实验结果显示,PPPA中的羰基( $\text{C}=\text{O}$ )通过可逆的离子化作用与 $\text{Zn}^{2+}$ 配位,破坏了Zn负极界面处 $\text{H}_2\text{O}$ 的分子内和分子间氢键,加速了 $\text{Zn}^{2+}$ 的去溶剂化;同时,扩展的 $\pi$ 共轭结构,提供了丰富的二维开放通道,可快速传输 $\text{Zn}^{2+}$ 。

Zhao等<sup>[50]</sup>基于复杂表面电镀技术中的光亮剂原理,通过表面浇筑方式,在Zn负极表面制备聚酰胺(PA)表面涂层。PA分子中的极性酰胺基团,提供了形成氢键的条件和配位点,使PA涂层不仅能够防止水与氧气渗透,还利用氢键功能降低了Zn表面自由 $\text{H}_2\text{O}$ 的含量,从而抑制Zn负极发生化学腐蚀。另一方面,PA分子中的众多酰胺配位点,通过配位作用增强与 $\text{Zn}^{2+}$ 的相互作用,从而改变Zn负极

界面中  $Zn^{2+}$  的分布和传输。Zn 负极界面中  $Zn^{2+}$  均匀分布,对锌均匀沉积至关重要。电化学测试结果显示,PA 与  $Zn^{2+}$  之间的强相互作用,增大了电极化程度和锌成核过电位,使晶粒尺寸趋于均匀。此外,Wang 等<sup>[51]</sup>发现,在 Zn 沉积过程中,导电聚合物(PEDOT、PANI、PPy)中的共轭  $\pi$  键能够富集电子,使其界面呈电负性,这有助于  $Zn^{2+}$  的迁移和还原反应。在锌剥离过程中,缺电子状态的共轭  $\pi$  键,导致聚合物界面呈电正性,有助于 Zn 原子的氧化反应并加速  $Zn^{2+}$  迁移。该过程类似于外力作用下水被海绵吸入和排出的过程,因此,被命名为电场海绵效应。由于电场海绵效应的助力,Zn 负极表面不仅实现了超高的充放电速率,还促进了 Zn 均匀沉积,并在  $80\text{ mA/cm}^2$  电流密度下实现无枝晶生长。

与传统聚合物相比,以 MOFs、COFs 为代表的多孔有机聚合物,不仅具有丰富的功能基团,还提供了丰富且可调的  $Zn^{2+}$  扩散通道,这保证了  $Zn^{2+}$  的快速传输,并通过孔的尺寸效应实现  $Zn^{2+}$  的选择性传输<sup>[52]</sup>。得益于这种化学组分和多孔结构的协同作用,多孔聚合物在 Zn 负极表面能够实现  $Zn^{2+}$  的快速均匀传输、介质的选择性渗透和加速去溶剂化,从而有效抑制裸 Zn 负极表面的枝晶生长和副反应,改善传统聚合物中  $Zn^{2+}$  迁移动力学缓慢等问题。Zhang 等<sup>[53]</sup>对比不同 MOF 材料的内部通道尺寸、不同结合水数量的水合  $Zn^{2+}$  尺寸,并结合实验测试、理论计算,验证不同内部通道尺寸 MOF 材料(ZIF-7、MOF-5W 和 MOF-808),对水合  $Zn^{2+}$  的尺寸限制效应和离子迁移机制。研究结果显示,由于 MOF 材料的内部通道尺寸不同,水合  $Zn^{2+}$  在 MOF 涂层中的迁移路径存在差异。例如,MOF-5W 颗粒表面的游离羧基起到捕获  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  的作用,而其中相近并略大于一个  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  的分子内部通道,可有效传输水合  $Zn^{2+}$ ,并使其在通道内发生脱溶剂化过程。相比无序颗粒迁移模式,通过分子内部传输形式,可抑制 Zn 负极表面发生副反应,显著延长电池寿命。得益于 MOFs 材料的合成条件温和、开放,采用原位化学配位方法,在 Zn 负极表面直接生长多功能 MOFs 界面层策略,被广泛应用。原位配位 MOFs,避免了使用大量黏结剂对开放 3D 离子通道造成的影响,同时,也通过与 Zn 基底形成更致密的接触和更强的相互作用,提升  $Zn^{2+}$  转移动力学性能,从而起到保持界面环境稳定的作用<sup>[48, 54]</sup>。

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)作为通过强共价键连接有机分子单元形成的新型多孔晶体材料,凭借高度有序的孔道结构和

可调的化学性质,在调控离子传输效率及稳定电极-电解质界面方面展现出显著潜力。对于该类材料的原子级精准分子设计,研究者选择含多种基团(如亚胺基、酸酐基团)的特定有机单体,构建具有规则孔径的二维或三维框架结构。在 Zn 负极保护的具体应用中,对 COFs 孔道内壁进行化学修饰,被证明是有效的方法。例如,引入强电负性 F 原子,可诱导锌沿(002)晶面择优取向沉积。设计出的含亲锌位点、惰性金属中心的铜酞菁 COFs,通过定制  $Zn^{2+}$  迁移通道,促进水合  $Zn^{2+}$  脱溶剂化并抑制析氢副反应<sup>[55]</sup>。Guo 等<sup>[56]</sup>开发了基于酸酐基团的 COFs 材料(如 PI-DT-COF),通过 Z 字形跳跃位点优化  $Zn^{2+}$  传输行为,研究结果显示,最优体系在对称电池中实现了  $60\text{ mA/cm}^2$  电流密度下循环 2 000 次,在全电池中实现了  $2\text{ A/g}$  电流密度下循环 1 600 次的“优异寿命”。相较中性 COFs 材料,离子型 COFs(iCOFs)材料利用骨架带电特性,强化静电相互作用,其层间的静电排斥力能驱动材料自发剥离,进而加速离子传输<sup>[57]</sup>。采用低结晶度 iCOF 界面膜时,骨架中的胍基通过氢键固定  $H_2O$ ,进而抑制副反应;而带正电荷骨架与  $SO_4^{2-}$  的库仑作用促进  $Zn^{2+}$  脱溶剂化,最终实现锌均匀沉积。实验结果显示,基于该材料改性的 Zn 负极组装的软包电池,具有  $0.35\text{ (A}\cdot\text{h)/g}$  的可逆容量及 98.72% 的容量保持率<sup>[58]</sup>。

## 2.2 三维结构设计

平面 Zn 负极,因较低的设计成本和简化的电池组装工艺,在 AZIBs 中展现出较高经济性,但其电化学性能在高倍率工况下仍面临挑战,这主要源于表面局部电荷积累促进了枝晶生长与寄生副反应。此外,当提升 Zn 负极利用率时,无支撑结构的 Zn 负极在充放电过程中易发生局部锌被过度消耗的现象,导致 Zn 负极出现不可逆容量损失和库仑效率显著下降问题。为解决上述问题,构建 3D 结构 Zn 负极或设计支撑活性锌的 3D 集流体,是最有效的策略。对 Zn 负极采用 3D 结构设计,不仅使其具有较大的比表面积和丰富成核位点优势,还能进而形成更均匀的表面电场,从而提升 Zn 负极的倍率性能和放电深度。

Zn 具有熔点低、可铸造性高及电镀电位适中的特点,因此可以通过金属再塑、电化学沉积或 3D 打印等方式,构建目标 3D 结构。但是由于纯 Zn 的机械强度不高,一般在铸造工艺中需引入合金或碳材料,或者选择高机械强度的 3D 结构集流体(如泡沫镍、碳纤维),进行电镀,进而设计理想的 3D 结构 Zn

负极材料。例如, Wang 等<sup>[59]</sup>通过在锌粉表面原位生长碳层,再结合粉末冶金烧结工艺,在块体中构建连续的三维碳网络(图 5(a))。这种互穿式 3D 碳网络,缓解了 Zn 颗粒间点接触导致的电子传输阻抗,从而促进电子传导并提升 Zn 负极的导电性。同时,分散的 3D 连续碳网络,提供了更多亲锌位点,诱导锌在电极表面均匀沉积,进而有效抑制“尖端效应”。Mu 等<sup>[60]</sup>设计的具有高孔隙率和径向-纵向多尺度离子传输通道的石墨烯基体,显著降低了电极局部电流密度,进而调控  $Zn^{2+}$  浓度梯度,诱导  $Zn^{2+}$  发生 3D 沉积,使 Zn 负极在  $80\text{ (mA}\cdot\text{h)/cm}^2$  的

超高面容量( $> 66.7\%$ )下稳定运行 2 000 h 以上。Wang 等<sup>[61]</sup>通过简单策略,构建一种轻质、柔性及可规模化生产的三维结构嵌锌碳纳米纤维(CNF-Zn),并将其成功用于柔性 Zn 负极基底。CNF-Zn 作为 AZIBs 负极基底,不仅降低了电极局部电流密度,还避免了镀锌-脱锌过程中产生的机械应力与应变。同时,其中均匀分布的功能性锌种子,还可引导锌均匀沉积。此外,CNF 纤维的引入,显著提高了 Zn 负极和全电池的抗机械形变能力,使采用 CNF-Zn@Zn 负极构筑的软包电池,在不同弯曲( $0^\circ\sim 180^\circ$ )工况下显示出良好的储能效果。

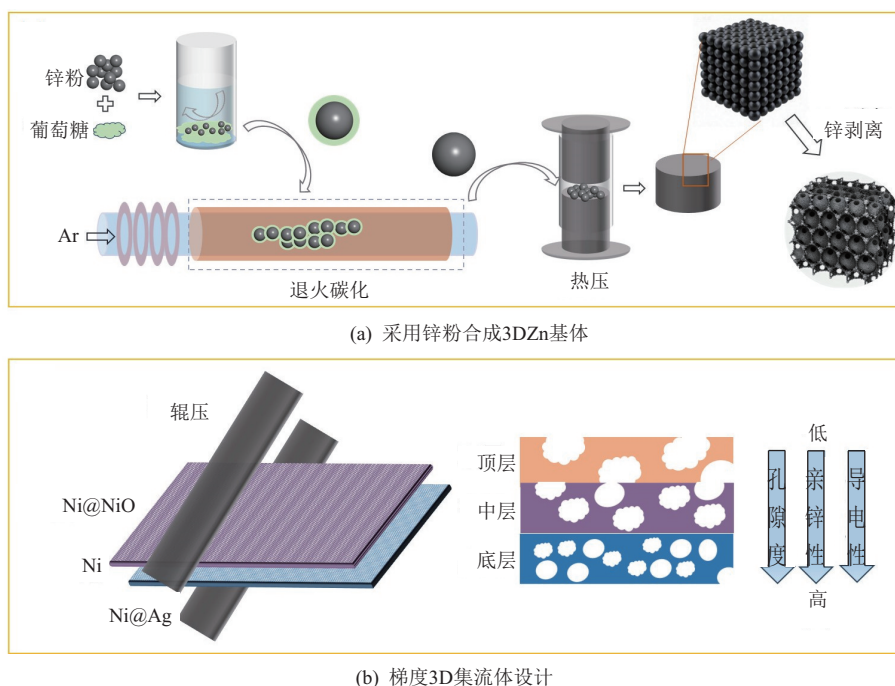


图 5 3D Zn 电极的设计工艺

虽然 3D 结构电极能有效降低其局部电流密度,但锌成核活性位点的纵向分布,导致  $Zn^{2+}$  优先在电极顶部沉积,进而诱发枝晶生长,而在 3D 结构电极中引入梯度亲锌位点可缓解该问题。例如, Zhang 等<sup>[62]</sup>采用跨尺度高精度 3D 打印、化学沉积-电沉积技术,成功实现结构功能一体化锌负极的可靠制备。多级金属点阵结构的 3D 孔道和超亲水表面,能够有效调控电极电场分布,诱导锌优先沉积于点阵通孔结构内侧,并保证点阵电极表面锌均匀沉积。Gao 等<sup>[63]</sup>基于理论模拟与实验方法,以泡沫镍为基底,采用简单的辊压技术,制备出三梯度(亲锌性、导电性及孔隙率)Zn 负极(图 5(b))。三梯度设计优化了电极电场分布,调节了  $Zn^{2+}$  通量和沉积路径,诱导锌自下而上沉积,有效避免因枝晶在电极顶端垂直生长而引起的短路问题。多梯度 3D 结构电极设计策略,展现出显著普适性,可为其他金

属电极的多维构建提供参考。

此外,在平面 Zn 箔表面构筑 3D 结构,并将其作为  $Zn^{2+}$  迁移和沉积的多功能载体,既有效降低了局部电流密度,又减小了  $Zn^{2+}$  的浓度梯度。Xin 等<sup>[64]</sup>通过经济、简便及通用的合金电沉积方法,在 Zn 箔表面制备 3D 结构 Zn-Sn-Bi 三元合金人工界面层。实验结果显示, Zn-Sn-Bi@Zn 负极通过 Sn 与 Bi 的协同效应,有效调节了锌的成核及其生长动力学过程。密度泛函理论(density functional theory, DFT)分析结果显示,亲锌性 Zn-Sn-Bi@Zn 三元合金负极,具有较低的迁移能垒和弱的氢吸附位点,促进了  $Zn^{2+}$  均匀沉积并抑制了析氢副反应。Wang 等<sup>[65]</sup>通过三步离子交换反应,在 Zn 箔表面构筑螺旋生长的 Zn-Co 合金层。研究结果显示, Zn-Co 合金层具有独特的 3D 结构,通过调节  $Zn^{2+}$  的扩散行为,促进  $Zn^{2+}$  均匀沉积。同时,亲锌性 Co 位点主要集中在

3D结构的边缘区域,促进了 $Zn^{2+}$ 通量重新分布和锌自下而上均匀生长。

### 2.3 合金化设计

针对Zn负极固有的热力学不稳定性 and 枝晶生长倾向,合金化策略是从体相调控出发的本质性解决方案。该策略通过向Zn基体中引入微量或一定质量比例的异质金属元素(如Cu、In、Sn、Bi等),调控锌的本征物理化学性质。合金化界面具有显著优势,通过改变局域电子结构、调整表面能分布以及修饰晶格特性(如晶格常数、晶面能),不仅能够提供丰富且能垒更低的 $Zn^{2+}$ 成核位点,还有效削弱了锌原子的各向异性扩散倾向,从而优化锌的成核、沉积行为。同时,合金化设计,还提升了Zn的耐腐蚀性,降低了析氢过电势。文中深入探讨不同合金体系的构建原理、改性机制及其对Zn负极保护性能的影响。

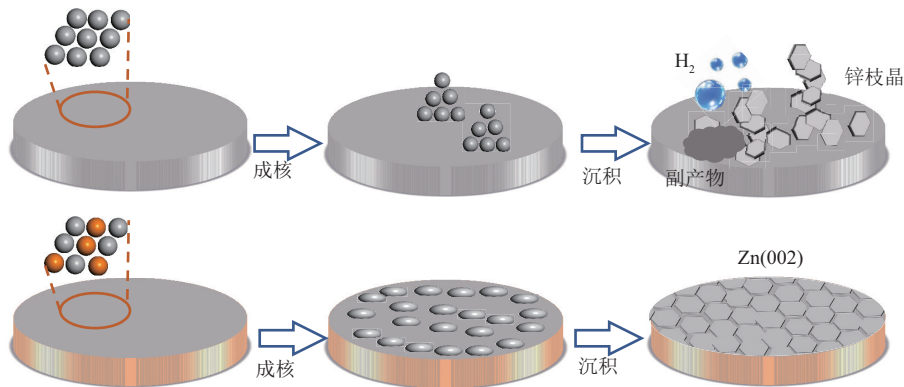


图6 Cu-Zn合金负极的设计

抑制腐蚀副反应,是提升Zn电极可逆性的核心问题。合金元素的选择需平衡促进成核与抑制副反应。Zn-Sn合金通过其中均匀分布的Sn第二相的电子限域效应和空间位阻效应,有效阻碍 $H^+$ 被还原为 $H$ 自由基并抑制其自由扩散,进而抑制析氢副反应。Zn-Bi合金界面,同时兼顾热力学惰性(抗腐蚀和析氢副反应)和动力学亲锌性,在 $10\text{ mA/cm}^2$ 下具有 $55\text{ mV}$ 的低过电位和4700次的循环寿命<sup>[68]</sup>。此外,为避免合金异质界面间的晶界腐蚀问题,Zhao等<sup>[69]</sup>设计了一种锌钛双相合金( $TiZn_{16}$ ),其中,含Ti的金属间化合物 $TiZn_{16}$ 择优分布在晶界处。电化学测试和浸泡实验结果显示,在老化和长时间循环过程中, $TiZn_{16}$ 的晶界处具有较高的热力学稳定性,显著抑制了由析氢副反应诱导的晶间腐蚀。此外,高亲锌性的 $TiZn_{16}$ ,赋予Ti-Zn合金较低的锌沉积形核能量势垒,促进了混合模式形核。

**2.3.2 多元合金策略** 多元Zn合金通过多组分协同效应,抑制Zn负极上的枝晶生长和副反应。与二

**2.3.1 二元合金** 基于成本优势,设计Zn-Cu合金是Zn负极保护策略中最常见的合金化策略。熔融法合成的Zn-Cu合金,不仅保持了Cu的良好耐腐蚀性,更凭借高比例暴露的Zn(002)晶面及Zn、Cu之间的高结合能,提供了丰富的 $Zn^{2+}$ 成核位点,有效限制锌无序扩散,并引导锌沿(002)晶面均匀沉积,从而抑制枝晶生长(图6)<sup>[66]</sup>。在此基础上,通过激光织构与表面合金化协同策略构筑的LT-Zn@CuZn<sub>5</sub>复合结构,具有有序的微结构阵列,能够有效消除表面缺陷诱导的电场畸变,均匀电荷-离子分布,从而抑制“尖端效应”。同时,原位生长的CuZn<sub>5</sub>合金层,同步提升了Zn负极的电导率、耐腐蚀性,进而抑制了析氢副反应。同时,形成的强韧界面保护层,显著提升了Zn负极的界面电化学稳定性和循环寿命<sup>[67]</sup>。

元合金相比,多元Zn合金具有更好的离子导电性、更低的表面能、更好的润湿性以及更强的抗腐蚀能力。Li等<sup>[70]</sup>使用液态金属Ga、In设计一种Ga-In-Zn三元合金包覆的Zn负极。研究结果显示,Ga-In-Zn合金表面具有较低的 $Zn^{2+}$ 成核势垒,在促进 $Zn^{2+}$ 均匀吸附与成核的同时,使Zn原子在Ga-In-Zn合金相中的迁移能垒较纯Zn显著降低,表明Ga-In-Zn合金表面有效优化了合金相内部Zn原子的扩散动力学。这种协同作用,不仅实现了锌的均匀稳定沉积,还抑制了枝晶生长,并提升了材料的循环稳定性。Xin等<sup>[67]</sup>采用一种高效且具有普适性的电沉积技术,在Zn箔负极成功构建3D结构Zn-Sn-Bi三元合金界面层,通过Sn与Bi的协同效应,有效调控锌沉积-剥离过程的成核和生长动力学,从而抑制析氢副反应。原位光学可视化观察及暗场分析结果显示,Zn-Sn-Bi@Zn三元合金负极具有较好的亲锌性、较低的迁移能垒和弱的氢吸附位点,有助于锌均匀沉积并抑制析氢副反应。Liu等<sup>[71]</sup>通过不同的理论计算,包括晶格错配、迁移能垒、结合能

和差分电荷等,筛选出可用于界面设计的功能性材料(图 7)。例如,  $\text{AgZn}_3$  可诱导锌沿(002)晶面择优取向沉积,而 In 可显著降低锌的迁移能垒。进一步的计算结果显示,  $\text{AgZn}_3$ 、In 结合,兼具两者优点,实现了对锌迁移、沉积的协同调控。该界面层最初以 Ag、In 薄膜的形式沉积在 Zn 表面,但在电化学反应

过程中,合金化使 Zn 负极表面原位形成一层  $\text{Ag}_x\text{Zn}_y\text{-In}$  合金界面相。研究结果显示,  $\text{Ag}_x\text{Zn}_y\text{-In}$  上有类似于 Li 负极上的 SEI 膜,不但能够促进锌沿(002)晶面均匀定向沉积,加速  $\text{Zn}^{2+}$  迁移,还实现了对 Zn 负极的原位保护,起到抑制枝晶生长和降低析氢副反应倾向等作用。

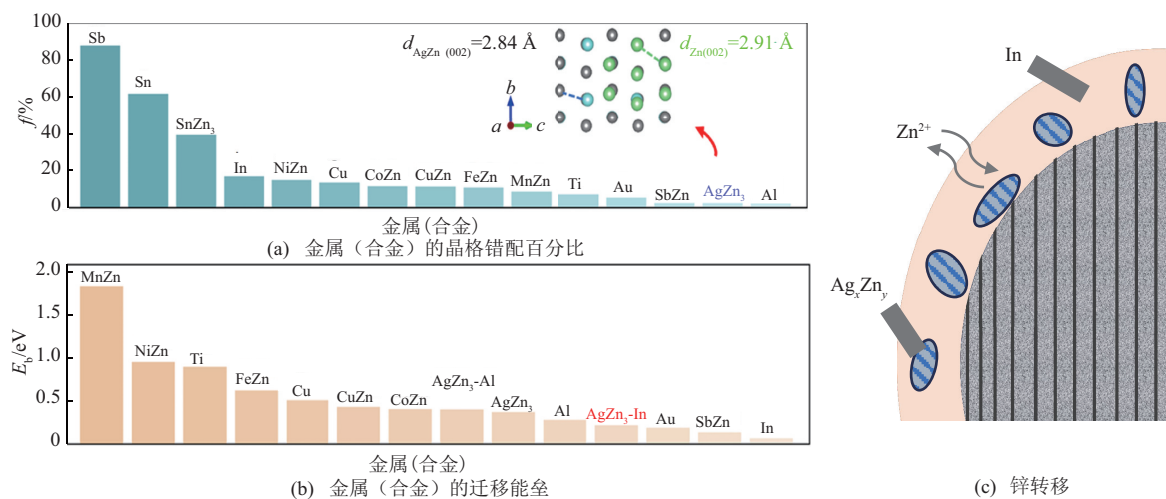


图 7 Ag-Zn-In 三元合金的设计原理

## 2.4 电解质工程

电解液是 AZIBs 的核心组成部分,其中,溶剂组成、锌盐种类和添加剂与 Zn 负极的电化学性能密切相关。近年来,电解质工程已成为调控 Zn 负极界面化学的关键手段,通过对电解液的组分、微观结构和物理化学性质进行系统优化,可为避免枝晶生长、析氢副反应和界面腐蚀等问题提供新的解决方案。与传统电极表面改性方法相比,电解质调控具有独特的“非接触式干预”优势,在保持电极本征特性的前提下,通过重构  $\text{Zn}^{2+}$  溶剂化鞘层结构、优化界面双电层组成及改善离子传输动力学等途径,从根本上提升锌沉积-剥离过程的可逆性。文中重点讨论近年来在 Zn 负极界面调控研究中取得突破进展的 5 类电解质体系,即高浓度电解质(high concentration electrolyte, HCE)、共溶剂电解质、水合深共晶电解质(hydrated deep eutectic electrolytes, HEEs)、水-离子液体基电解质以及水凝胶电解质,系统分析各类电解质的设计原理、作用机制,并客观评价它们在实际应用中的优势与局限性。

**2.4.1 高浓度电解质(HCE)** HCE 是最早被提出的创新性电解质设计方案之一。在传统水系电解液中,大幅度提高盐浓度( $c > 3 \text{ mol/L}$ ),可有效改变  $\text{Zn}^{2+}$  的溶剂化环境。在 HCE 体系中,溶剂化  $\text{H}_2\text{O}$  和自由  $\text{H}_2\text{O}$  的数量均显著降低,  $\text{H}_2\text{O}$  之间的氢键作用被削弱,拓宽了电解质的电压窗口,从而抑制 Zn 负

极上的析氢副反应。同时,大量阴离子参与  $\text{Zn}^{2+}$  溶剂化结构,会衍生固态电解质界面,提高  $\text{Zn}^{2+}$  迁移数,从而促进锌均匀沉积。由于大部分锌盐的溶解度有限,报道的 HCE 多以混合盐体系为主,如高度浓缩的 AZIBs 电解质 ( $21.0 \text{ mol/L LiTFSI-0.5 mol/L ZnSO}_4$ ),表现出超过  $3.5 \text{ V}$  的宽电化学窗口(图 8(a))<sup>[72]</sup>;在  $1.0 \text{ mol/L Zn(TFSI)}_2\text{-20 mol/L LiTFSI}$  电解质中,所有溶剂化配位  $\text{H}_2\text{O}$  都被 TFSI<sup>-</sup> 阴离子取代(图 8(b)),进而通过抑制析氢副反应和衍生有利的 SEI 膜,实现 Zn 负极的高可逆锌沉积-剥离过程,使电极的库仑效率近  $100\%$ <sup>[73]</sup>。然而,这种 HCE 策略在实际应用中面临诸多挑战:高浓度带来的高黏度( $> 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ),严重影响了离子电导率;大量使用昂贵锌盐(如  $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{Zn(TFSI)}_2$ ),导致成本急剧上升;低温条件下 HCE 容易形成高黏度凝胶状甚至溶质盐结晶,大大限制了 AZIBs 的工作温度范围。

**2.4.2 共溶剂电解质** Zn 负极与水系电解质的主要矛盾由  $\text{H}_2\text{O}$  的高反应活性导致,因此,通过引入有机共溶剂设计混合溶剂,以降低  $\text{H}_2\text{O}$  的活性,是目前改性 Zn 负极广泛应用的策略之一。低成本共溶剂,不仅使电解质的成本、黏度增加处于合理范围内,还实现了与高浓度电解质相媲美的金属负极-电解质界面的兼容性。一般,常用共溶剂为可与  $\text{H}_2\text{O}$  混溶的醇类、酯类、醚类、酰胺和脲等<sup>[74-77]</sup>。

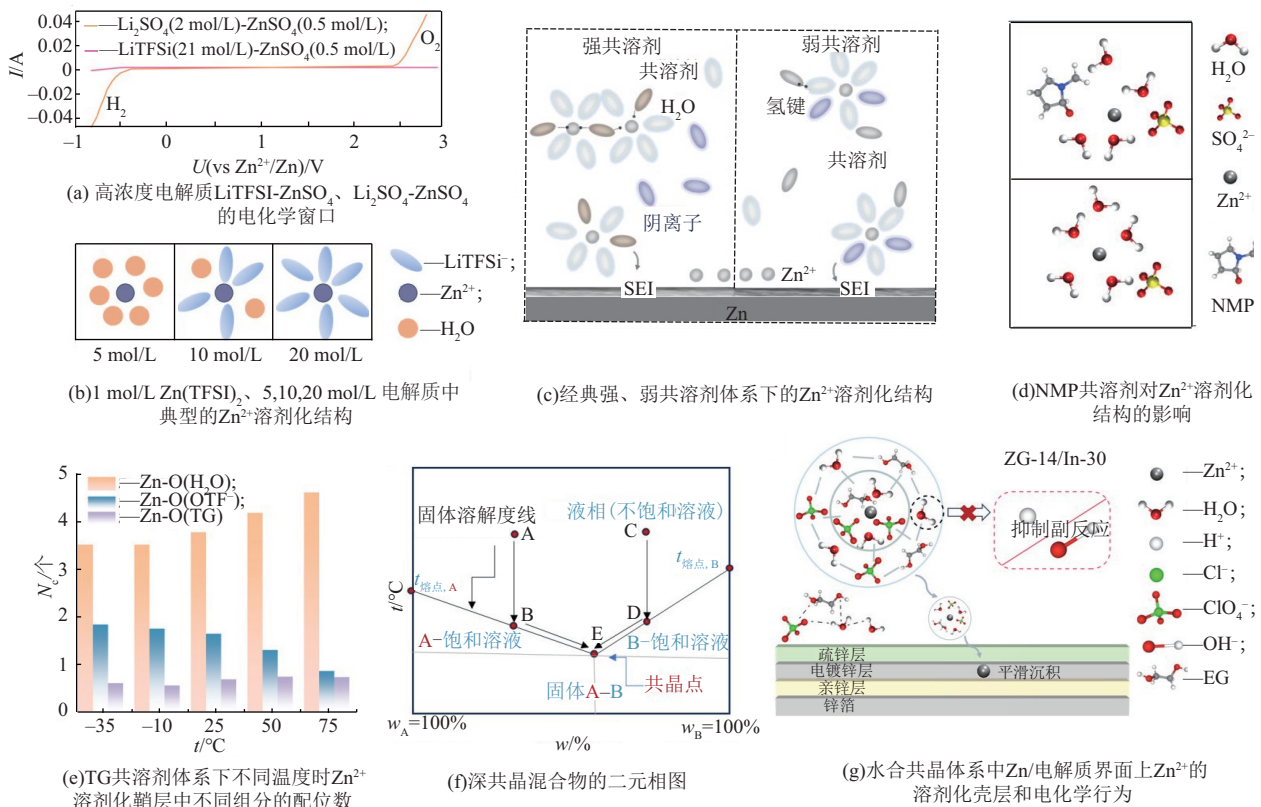


图 8 高浓度、共溶剂及深共晶电解质的设计

在有机阴离子锌盐的介导下,一些不可混溶的共溶剂体系也被用于 AZIBs<sup>[78]</sup>,其中,锌盐阴离子和共溶剂中有机分子的性质和大小,直接影响电解质的物理化学特性。

以高介电常数、供体数和较小相对分子质量的有机分子为共溶剂,取代H<sub>2</sub>O参与的溶剂化结构,可降低溶剂化H<sub>2</sub>O的析氢副反应倾向,进而显著降低溶剂的黏度并提高离子电导率。常见的强共溶剂包括二甲基亚砜(DMSO)<sup>[79]</sup>、N,N'-二甲基亚丙基脒(DMPU)<sup>[80]</sup>、N-甲基吡咯烷酮(NMP)<sup>[81]</sup>、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)<sup>[82]</sup>等,经典的强共溶剂体系溶剂化结构见图8(c)。Wang等<sup>[81]</sup>以NMP为共溶剂,设计AZIBs混合电解质。研究结果显示,强极性NMP不仅改变了Zn<sup>2+</sup>的溶剂化结构(图8(d)),还使其在Zn箔表面原位生成致密的富氮SEI层。富氮SEI层在保护Zn箔免受腐蚀性电解质侵蚀的同时,也有利于锌的均匀电镀、剥离,因此,基于NMP共溶剂电解质的非对称电池,在1000次循环中保持99.8%的高库仑效率;而对称电池在10(mA·h)/cm<sup>2</sup>下可稳定运行约200h,其放电深度高达85.6%。He等<sup>[82]</sup>通过向ZnSO<sub>4</sub>电解液中引入DMF共溶剂,调节水合Zn<sup>2+</sup>的溶剂化结构,利用DMF的供体数(26.6)大于H<sub>2</sub>O的供体数(18.0)这

一差异,改变了阳离子-H<sub>2</sub>O体系的相互作用机制。分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟和核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)光谱分析结果显示,溶剂化结构从ZnSO<sub>4</sub>(2 mol/L)电解液中的[Zn<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>转变为ZnSO<sub>4</sub>(2 mol/L)-DMF(φ=15%)混合电解液中的[Zn<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(DMF)]·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。该溶剂化鞘中结合的H<sub>2</sub>O,表现出更高的最低未占据分子轨道(LUMO)能级和稳定性,甚至比自由H<sub>2</sub>O更好。因此,这种变化显著抑制了O-H键断裂,降低了副反应的动力学活性。

引入低极性、供体数小的共溶剂,促进了阴离子参与Zn<sup>2+</sup>的溶剂化反应,提高了Zn<sup>2+</sup>迁移数和Zn负极的界面稳定性。Qu等<sup>[77]</sup>提出一种基于四乙二醇二甲醚(TG)类助溶剂与阴离子竞争配位原理的温度自适应电解质(TSAE),该电解质通过阴离子与助溶剂的竞争配位效应,在不同温度下表现出动态溶剂化特性(图8(e))。研究结果显示,低温下阴离子参与溶剂化结构形成的接触离子对-离子聚集体(CIP-AGG)的占比显著提高,高温下共溶剂TG分子参与溶剂化结构的占比增加;电解质的自适应性,显著提高了Zn负极在较宽温度范围内的可逆性;基于TSAE的AZIBs可在-35~75℃下工作。

2.4.3 水合深共晶电解质(HEEs) 水合深共晶电

解质(hydrated deep eutectic electrolytes, HEEs)是 AZIBs 电解质工程的重要创新策略。将深共晶溶剂(deep eutectic solvents, DESs)与  $\text{H}_2\text{O}$  有机结合,可为 AZIBs 的 Zn 负极界面调控提供独特解决方案。通常,DESs 体系由按一定物质的量比混合的氢键受体(如季铵盐)与氢键供体(如尿素、乙酰胺)组成,其核心是通过路易斯酸碱作用或氢键相互作用,重构溶剂化结构与  $\text{H}_2\text{O}$  之间氢键网络,进而显著降低 DESs 体系的凝固点,从而抑制自由  $\text{H}_2\text{O}$  的活性(图 8(f))<sup>[83]</sup>。一般,在 AZIBs 中 HEEs 具有宽电化学窗口、较高的离子迁移数和优异的热稳定性等优势,通过重构独特的溶剂化结构和双电层结构,优化 Zn 负极-电解质界面微环境,从而实现 Zn 负板上锌的均匀可逆电镀-剥离过程。最新的研究结果显示,HEEs 在 Zn 负极保护方面展现出多重优势。Wan 等<sup>[84]</sup>开发了由  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇(EG)和添加剂  $\text{InCl}_3$  组成的 HEEs,通过 EG 分子重构  $\text{Zn}^{2+}$  的溶剂化环境和与  $\text{H}_2\text{O}$  之间的氢键网络,并结合 EG 分子和  $\text{In}^{3+}$  在 Zn 负极表面的梯度还原过程,构筑由疏锌-锌层组成的双层 SEI 相(图 8(g))。实验结果显示,该电解质显示出 3.3 V 的宽电压窗口与  $-50 \sim 50^\circ\text{C}$  的宽温度范围。Han 等<sup>[85]</sup>研究一种由  $\text{ZnCl}_2$ 、TMU 和  $\text{H}_2\text{O}$  组成(它们的最佳物质的量比为 1:3:1)的新型 DESs,实验结果显示,TMU 破坏了  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的溶剂化结构,直接参与  $\text{Zn}^{2+}$  的配位,而  $\text{H}_2\text{O}$  分子被  $\text{Zn}^{2+}$  溶解层、与 TMU 形成的氢键网络牢牢结合,因此,在 DESs 中几乎没有自由  $\text{H}_2\text{O}$ ,这大大抑制了析氢副反应,扩大了电化学窗口。Yang 等<sup>[86]</sup>受到工业氰化镀锌工艺启发,开发了  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -琥珀腈(SN)的 HEEs 体系,研究结果显示,SN 属于中性配体,可与电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  配位,形成缺水型  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{SN})_y]^{2+}$  溶剂化结构,显著提高锌沉积的过电位,得到致密的锌沉积形貌,实现 98.4% 的高库伦效率。得益于 DESs 的绿色特性,DESs 体系在环境友好性方面,与 AZIBs 的可持续发展前景高度契合。然而,较高黏度导致离子电导率降低,目前 DESs 类电解质仅适用于低倍率工况。同时,锌沉积-剥离过程的库伦效率,与该领域的先进水平仍存在一定的差距。

**2.4.4 水-离子液体基电解质** 离子液体(ionic liquids, ILs)是由有机阳离子(如咪唑类、季铵盐)和阴离子(如  $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{TFSI}]^-$ )组成的熔融盐,具有低挥发性、宽电化学窗口( $>3\text{ V}$ )和优异的化学与热稳定性;ILs 中阳离子、阴离子的大小不对称,使它们的相互作用相对较弱。这些特征表明,ILs 中

的阳离子、阴离子可以独立参与溶剂化、传质和氧化还原过程;通过定制的阴离子、阳离子,可调节 ILs 的物理和化学性质,进而提高 Zn 负极的可逆性。在水系电解质中,引入 ILs 调控电解质的溶剂化结构和 Zn 负极的界面特性,显著抑制了 Zn 负极界面处自由  $\text{H}_2\text{O}$  的活性,从而拓宽了电化学稳定性窗口并抑制了副反应。此外,与深共晶基、共溶剂体系的电解质相比,在水系电解质中引入 ILs,使水系电解质的本征高离子电导率损失减小,进而提高了 Zn 负极的倍率性能。

Lü 等<sup>[87]</sup>提出一种多功能 ILs,即 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸酯( $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$ , EAc),并使用它来提高水系锌碘电池的长周期耐久性。在该 ILs 中,EAc 中阴离子、阳离子的不对称性,削弱了它们的结合,使它们同时作用于电池的正负极,进而拓宽了电池的电压窗口。而且,EAc 由弱溶剂化能力的  $\text{EMIM}^+$  和可与  $\text{Zn}^{2+}$  配位、有亲和力的  $\text{OAc}^-$  组成,使其具有调节内亥姆霍兹层(inner Helmholtz plane, IHP)和溶剂化结构的能力(图 9(a))。具体说,含  $\text{OAc}^-$  的  $\text{Zn}^{2+}$  溶剂化结构和  $\text{EMIM}^+$  诱导的贫水 IHP,协同抑制 Zn 负极界面处  $\text{H}_2\text{O}$  的数量和活性,从而减少了 Zn 负极与  $\text{H}_2\text{O}$  参与的不利反应,延长了 Zn 负极的循环寿命。

此外,ILs 中存在的独特离子间相互作用,强化了 Zn 负极的耐腐蚀性能。例如,Xiao 等<sup>[88]</sup>基于卤素基 ILs 中阴离子-阳离子的协同作用<sup>[92]</sup>,实现卤素阴离子优先吸附在界面处,进而引导咪唑基阳离子有序排列(图 9(b)),形成贫水电双层结构,最终形成富含卤化物的无机中间相。这种协同作用,显著抑制了负极-电解质界面处的 Zn 负极腐蚀,而富含卤化物的中间相促进了高深度放电下锌的致密沉积。因此,ILs 形成的电池表现出卓越的性能,包括高可逆性(99.74%)和超长循环寿命(20 000 次)。虽然水-离子液体混合电解质的黏度适当,离子电导率也较共溶剂和深共晶体系大幅提高,但是由于目前 ILs 仍面临成本较高、大规模纯化与回收技术尚不成熟的问题,水-离子液体电解质的实际应用受到限制。未来 ILs 的低成本、规模化绿色合成,将对 AZIBs 的实用性发展有重要意义。

**2.4.5 添加剂** 为降低对高成本盐类的依赖,引入添加剂,成为提升 Zn 负极性能的有效策略。添加剂按作用机制可分为牺牲型添加剂与非牺牲型添加剂两类,其中,牺牲型添加剂在电化学循环过程中原位分解并与  $\text{Zn}^{2+}$  反应生成 SEI 层。SEI 层相较于人工 SEI 层具有更薄、更均匀的特性,显著提升了 Zn 负

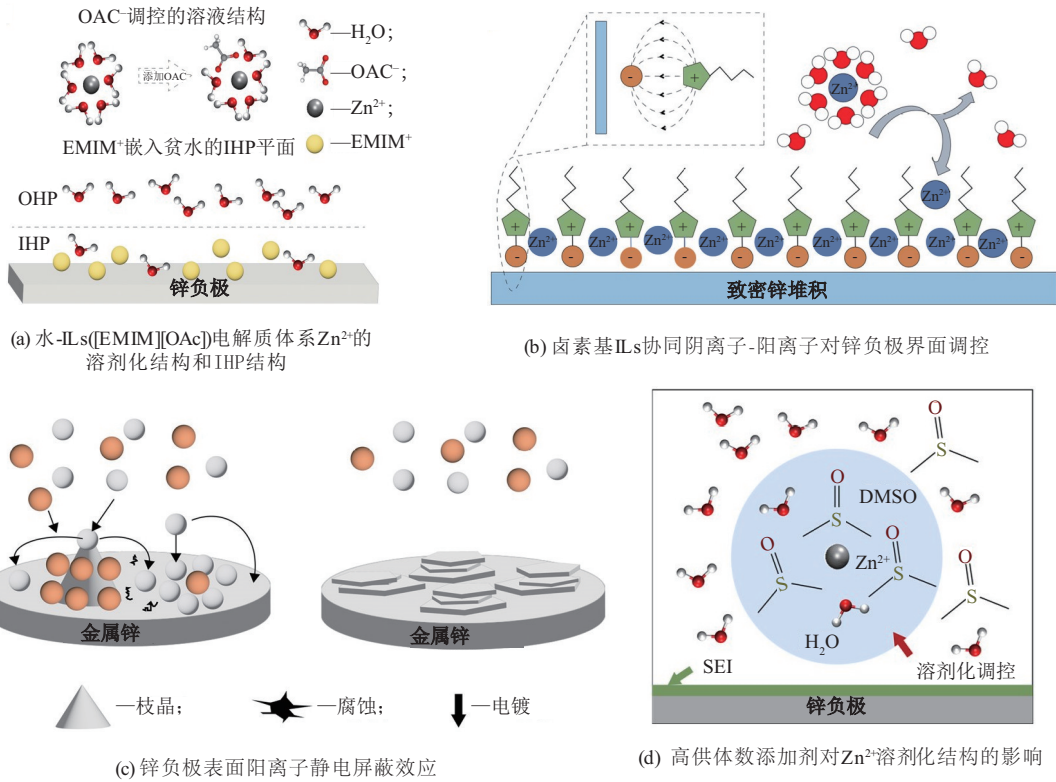


图 9 离子液体基电解质和电解质添加剂的设计

极-电解质界面的兼容性。例如,Zhao等<sup>[89]</sup>提出的三(2-氰乙基)硼酸盐(TCB)添加剂,不仅重构 $Zn^{2+}$ 溶剂化壳层,进而降低 $H_2O$ 的活性、促进 $Zn^{2+}$ 的脱溶剂化过程,还可在Zn负极表面原位衍生富含B-O/C的梯度SEI层,从而实现均匀的 $Zn^{2+}$ 通量与电场分布。同时,该添加剂具有优异的力学特性,大幅度提升了Zn负极的结构稳定性。Li等<sup>[90]</sup>在常规电解质中引入4-氨基丁基磷酸(ABPA)添加剂,由于该添加剂的LUMO能级(-4.01 eV)显著低于 $H_2O$ 与 $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 的LUMO能级,该添加剂在Zn负极表面优先分解,形成由含氨基基团、疏水碳链与磷酸锌3组分组成的SEI层。在SEI层中,含氨基基团可调控 $Zn^{2+}$ 通量均匀化;疏水碳链可加速 $Zn^{2+}$ 的脱溶剂化过程;磷酸锌作为超离子导体,可促进 $Zn^{2+}$ 迁移,3者的协同作用使Zn负极在50 mA/cm<sup>2</sup>超高电流密度下保持循环稳定性。然而由牺牲型添加剂衍生的SEI层,在持续的体积变化下易失稳,且随着循环过程添加剂不断被消耗,Zn负极-电解质界面难以维持长效稳定。

相较之下,非牺牲型添加剂,通过物理化学作用持续调控界面,在电极的长效保护方面更具优势,其作用机制涵盖双电层重构、静电屏蔽、溶剂化结构调控、氢键网络重构及局部pH值调控等。双电层重构型添加剂,通过特异性吸附重构亥姆霍兹层(OHP、IHP),借用自身的疏水作用或分子竞争机

制置换界面处与阴离子结合的 $H_2O$ ,形成贫水界面微环境<sup>[90]</sup>。对于静电屏蔽型添加剂,其还原电位正值大于 $Zn^{2+}/Zn$ 的阳离子(如 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ -季铵盐阳离子),优先吸附于锌沉积的尖端位置(图9(c))。然后,在静电斥力作用下, $Zn^{2+}$ 优先向平坦区域沉积<sup>[91]</sup>。高供体数( $N_c$ )分子,可取代 $Zn^{2+}$ 初级溶剂鞘中的 $H_2O$ ,降低 $Zn^{2+}$ 的脱溶剂化能垒与 $H_2O$ 的活化能(图9(d))<sup>[92]</sup>。而富含亲水官能团和氢键受体-供体的添加剂,可破坏 $H_2O$ 的氢键网络,从而抑制析氢副反应并拓宽低温工作窗口<sup>[96]</sup>。此外,具有质子缓冲能力的添加剂,可吸附于电极界面,进而动态调节并稳定局部pH值,有效抑制由 $OH^-$ 积累引发的副反应<sup>[93]</sup>。

**2.4.6 凝胶电解质** 准固态凝胶电解质,通过交联网络锁住 $H_2O$ ,显著降低 $H_2O$ 的流动性,进而限制 $H_2O$ 与Zn负极直接接触,抑制析氢副反应,并阻隔Zn与电解质之间的界面化学反应。制备水凝胶常用的聚合物基质有聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇和纤维素等<sup>[94-96]</sup>。聚合物基质水凝胶的制备方法主要有:涉及氢键形成和离子键相互作用的物理交联<sup>[95]</sup>,涉及新共价键形成的化学交联<sup>[97]</sup>。理想的凝胶电解质应具有高离子电导率、优异的电化学稳定性、较宽的电化学窗口以及与电极的强界面黏附力。研究结果显示,共聚物框架设计、聚合物链改性和纳

米凝胶填充,是保护 Zn 负极最简单、有效的方法。

Lin 等<sup>[98]</sup>利用 F 原子的强电负性,通过 O—H—F 与 H<sub>2</sub>O 的相互作用,取代 Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PAM 中 H<sub>2</sub>O 之间传统的 O—H—O 相互作用。这种改变抑制了低温水凝胶电解质(hydrogen electrolytes, HGEs)内部冰核形成。研究结果显示,即使暴露在-70 °C 的极冷环境中,Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PAM 水凝胶仍保持非冻结状态,具有优异的柔韧性和高离子电导率。Wang 等<sup>[99]</sup>开发的稀水水凝胶电解质,解决了传统凝胶电解质电导率较低的问题。该电解质以聚两性离子(PZI)为聚合物骨架,使磺酸盐末端具有亲水和亲锌特性,再以锌盐为配位单元。这样磺酸盐阴离子起到了氢键受体作用,而贫水分子充当润滑剂,削弱了聚合物-聚合物和聚合物-离子之间的相互作用。这种聚合物基质的链段运动,在保证凝胶电解质机械稳定性的同时,促进 Zn<sup>2+</sup>解离,并增强 H<sub>2</sub>O 的电化学稳定性。Wang 等<sup>[100]</sup>通过 N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酸酰胺(DMAPMA)与溴十八烷(C18-Br)之间的亲核取代反应,合成具有长 C18 烷基链的阳离子疏水单体。然后,通过自由基聚合反应合成亲锌疏水-阳离子凝胶电解质。该电解质具有纳米级疏水微区,结合界面电场和自由 H<sub>2</sub>O 屏蔽调控技术,可有效调控锌沿(002)晶面外延沉积。在结构特性与界面调控的协同作用下,亲锌疏水-阳离子凝胶电解质具有较高的 Zn<sup>2+</sup>迁移数(0.85)、离子电导率(22.6 mS/cm)、机械韧性(2.79 MPa)和良好的自愈性能,可将 Zn 负极的放电深度拓展至 51%。实验结果显示,基于该凝胶电解质组装的柔

性电池,具有优异的机械稳定性和剪切自愈性。

## 2.5 多策略协同优化设计

Zn 负极主体改性与电解质设计策略的优势和面临的挑战见表 1。上述策略虽然在解决 Zn 负极的枝晶生长、腐蚀和析氢副反应等问题上取得了良好效果,但单一改性策略对于 Zn 负极的多维性能协同提升,仍然面临挑战。通过多种策略协同设计,可实现不同机制的互补增强效应,从而有效提高 Zn 负极的可逆性。例如,Liang 等<sup>[39]</sup>采用简单的溶液浸渍方法,在 Zn 负极表面构建 CuF<sub>2</sub> 涂层,并在随后的循环过程中原位构建由 ZnF<sub>2</sub>、Zn-Cu 合金组成的 3D 空间梯度氟化合金涂层。该涂层通过亲锌合金、镀锌 SEI 层和 3D 框架的协同作用,极大提高了 Zn 负极的可逆性,抑制了枝晶生长和析氢副反应,使受保护的 Zn 负极在 3 mA/cm<sup>2</sup> 下能够稳定循环。实验结果显示,与 I<sub>2</sub> 正极匹配组装的软包全电池的面积容量为 6(mA·h)/cm<sup>2</sup>,且相应 Zn 负极的放电深度达 34%。Xin 等<sup>[101]</sup>提出电解质与界面 MOF 涂层协同调控策略,通过在 Zn 负极表面构建沸石咪唑酯骨架(ZIFs)保护层,同时向电解液中加入乙酸添加剂,成功实现了贫电解液条件下电解型 Zn||MnO<sub>2</sub> 电池的高效稳定运行。该设计中,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 在电池静置和循环初期,部分取代 ZIFs 中的咪唑配体,形成结构致密、耐酸性强的非晶态 ZIFs,进而显著抑制、缓解了 Zn 负极的析氢副反应和腐蚀问题;同时,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 还作为质子储存器,促进 MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> 可逆转化反应,进而提高 Zn||MnO<sub>2</sub> 全电池的性能。

表 1 不同 Zn 负极改性策略横向对比

改性策略	成本	工艺	循环寿命/h	$j/(mA \cdot cm^{-2})$	放电深度/%	工作温度/°C	潜在应用场景
碳材料涂层	低	中等	400~5 000	1~50	80~95	25	大规模储能系统
金属化合物涂层	中	中等	1 000~3 000	1~20	40~60	25	便携式电子设备
常规聚合物涂层	低	中等	1 000~3 000	1~20	50~65	25	便携式电子设备
COF(MOF)涂层	高	复杂	1 000~6 000	1~20	<85	25	高端电子设备
3D 结构	高	复杂	300~8 000	1~50	60~70	25	大规模储能系统
合金负极	中	中等	4 000~9 000	1~50	20~40	25	医疗电子设备
高浓度电解质	高	简单	1 000~5 000	1~10	50~70	25	高端电子设备
共溶剂电解质	中	简单	2 000~1 7000	1~10	60	-50~75	宽温域大规模储能系统
电解质添加剂	低	简单	1 000~10 000	1~50	80~95	25	大规模储能系统
共晶电解质	低	简单	400~5 000	1~20	40~60	-40~80	大规模储能系统
离子液体基电解质	高	简单	3 000~8 000	1~20	20~30	-35~60	高端电子设备
凝胶电解质	中	中等	2 000~10 000	1~50	60~75	-60~90	柔性电子设备

### 3 结论与展望

水系锌离子电池(AZIBs)中 Zn 负极的界面调控与结构优化研究,已取得显著进展。系统阐述 Zn 负极在枝晶生长、析氢副反应及动态、静态腐蚀等关键问题中的失效机制;结合近年来的研究成果,总结界面工程、电极结构设计、电解质工程及隔膜设计等重要优化策略对 Zn 负极界面微环境调控的影响机制,及其在提高 Zn 负极可逆性方面的关键作用;同时,对改性策略的局限性及其面临挑战进行系统总结。尽管研究已突破 Zn 负极的性能瓶颈,但目前仍缺少对其运行机制的系统阐释以及标准化性能评价体系。AZIBs 在环保和成本控制、规模化制备以及人工智能(AI)辅助设计等方面的未来规模化应用,面临以下亟待攻克与挑战与机遇。

1) 发展原位无损表征与多尺度协同机制解析技术。当前对 Zn 负极界面属性的研究,主要集中在静态层面,如通过非原位 X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、聚焦离子束-透射电子显微镜(focused ion beam-transmission electron microscopy, FIB-TEM)方法进行研究,而对于界面组分或状态在 Zn 负极电镀-剥离过程中的动态演变研究,缺乏直接的证明和深入的研究。因此,发展原位无损表征技术,对 Zn 负极界面设计从“经验设计”向“机理驱动”转型具有重要推动作用。此外,实际工况下, Zn 负极的界面行为始终处于多物理场耦合的复杂作用环境中,且电场、温度场以及力学场,对 Zn 负极的界面属性及可逆性都有重要影响。因此,建立多场耦合模型,揭示多场耦合(电化学-力学-热力学)对锌沉积的动态影响, Zn 电池的优化改性具有重要意义。

2) 建立标准化评估体系。当前,对于改性 Zn 负极的重要评估指标参数(如沉积-剥离过程中的电流密度、放电深度、累计面容量、库伦效率等)选择,比较随意,缺乏统一的评估和量化标准。比如,在对放电深度评估时,应该注重与 N/P(负极容量与正极容量的比值)结合评估,否则无法反映 Zn 负极的实际工作状态;有研究使用较厚 Zn 负极,在较高放电深度下,负极单位面积容量高达几十( $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ),但这样的设计与实际要求的电极严重不符,研究结果缺乏实用性。

3) 成本与环保问题。Zn 电池具有低成本和环境友好性等优点,未来应用潜力巨大。因此, AZIBs 中隔膜、水系电解质(溶质为锌盐)、 Zn 负极、电解质改性等材料的成本和环保问题,是影响其实际应用的关键因素。一些高性能改性材料,如石墨炔、贵

金属、稀土金属、MOFs(COFs)和一些有机电解质添加剂等,存在成本较高及环境污染问题。另外,一些先进的 Zn 负极改性工艺,如化学气相沉积、等离子体处理及磁控溅射等技术,在实际应用中也面临着设备投资大、制备效率低的问题。

4) 规模化制备工艺。目前,实验室中常用的改性方法,一般局限于小面积的 Zn 负极表面改性,这是因为改性工艺在放大时可能面临均匀性下降、批次稳定性差等问题,进而影响其商业化应用。此外,对于改性策略的验证,大部分实验采用纽扣电池,这与 AZIBs 的未来应用前景不太符合。

5) 人工智能(AI)与数据驱动设计。机器学习算法,特别是图神经网络(graph neural network, GNN)和深度学习,能够挖掘材料结构与性能之间的复杂构-效关系,正成为加速 Zn 负极改性材料开发的有力工具。例如,在微观机制解析方面,将分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟与 GNN 结合,可高效分析  $\text{Zn}^{2+}$  在电极界面的溶剂化结构、扩散能垒和成核自由能等关键描述符,从原子层面揭示涂层或添加剂抑制枝晶生长的机理,为 Zn 负极的界面设计提供理论基础。在涂层材料筛选与工艺优化方面,基于高通量计算和主动学习框架,可构建 Zn 负极改性材料(如固态电解质界面层材料、电解质添加剂)的性能数据库,并智能化推荐最具潜力的候选者(如糖精、聚乙二醇等已被初步验证的分子)进行实验验证,从而大大降低了“试错”成本。更进一步,这种 AI 驱动的“计算预测-实验验证-数据反馈”闭环系统,通过迭代优化持续缩小搜索空间。例如,基于上一轮实验的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X-射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)的分析结果,智能算法实时调整下一轮改性工艺参数(如涂层厚度、热处理温度),进而实现对改性效果的实时监控与优化,保障规模化生产的稳定性。这种数据驱动的研究范式,不仅有望解决 Zn 负极改性中动力学、热力学稳定性等复杂科学问题,还能将新材料的开发周期从数年缩短至数月甚至数周。未来,通过 AI 与自动化机器人实验平台(如“材料基因工程”平台)的深度结合,有望最终实现 Zn 负极材料从“智能化设计”到“自动化制造”的全流程变革,为下一代高性能、低成本 Zn 电池的商业化应用奠定坚实基础。

### 参考文献:

- [1] WANG Tongkai, LI Xiaojuan, ZHAO Shunshun, et

- al. Rocking-chair ammonium ion battery with high rate and long-cycle life [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35 (1) : 108449. DOI: 10.1016/j. ccl. 2023. 108449.
- [2] 杨云磊,马佳鑫,马天翼,等. Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的制备及储钠性能[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):267-278.
- [3] YAN Kang, FAN Yongbo, YANG Xueya, et al. A single ion conductive “plasticine-like” solid electrolyte combined with a modulated *d*-band center of interfacial zinc atoms for highly reversible zinc metal anodes[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18 (11) : 5333-5346.
- [4] BISCHOFF C F, FITZ O S, BURNS J, et al. Revealing the local pH value changes of acidic aqueous zinc ion batteries with a manganese dioxide electrode during cycling[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167 (2) : 020545. DOI: 10.1149/1945-7111/ab6c57.
- [5] MIAO Licheng, XIAO Zhe, SHI Dongjie, et al. A universal descriptor in determining H<sub>2</sub> evolution activity for dilute aqueous Zn batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33 (47) : 2306952. DOI: 10.1002/adfm. 202306952.
- [6] WANG Hongfei, YE Wuquan, YIN Bowen, et al. Modulating cation migration and deposition with xylitol additive and oriented reconstruction of hydrogen bonds for stable zinc anodes[J]. Angewandte Chemie : International Edition, 2023, 62 (10) : e202218872. DOI: 10.1002/anie. 202218872.
- [7] LUO Minghe, WANG Caiyun, LU Haotian, et al. Dendrite-free zinc anode enabled by zinc-chelating chemistry[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 515-521.
- [8] ZENG Xiaohui, MAO Jianfeng, HAO Junnan, et al. Electrolyte design for *in situ* construction of highly Zn<sup>2+</sup>-conductive solid electrolyte interphase to enable high-performance aqueous Zn-ion batteries under practical conditions [J]. Advanced Materials, 2021, 33 (11) : 2007416. DOI:10.1002/adma. 202007416.
- [9] YANG Jinlin, LI Jia, ZHAO Jianwei, et al. Stable zinc anodes enabled by a zincophilic polyanionic hydrogel layer [J]. Advanced Materials, 2022, 34 (27) : 2202382. DOI:10.1002/adma. 202202382.
- [10] ZHANG Wenduo, SUN Chuang, ZHU Yuxuan, et al. Highly reversible Zn anode enabled by anticatalytic carbon layer with suppressed hydrogen evolution[J]. Rare Metals, 2024, 43(7): 3044-3054.
- [11] LIU Kai, SUN Mingzi, WU Yan, et al. Binary electrolyte additive-reinforced interfacial molecule adsorption layer for ultra-stable zinc metal anodes [J]. Advanced Materials, 2025, 37(18): 2420079. DOI: 10.1002/adma. 202420079.
- [12] YANG Xin, ZHANG Ziyi, WU Meiling, et al. Reshaping zinc plating/stripping behavior by interfacial water bonding for high-utilization-rate zinc batteries [J]. Advanced Materials, 2023, 35(49): 2303550. DOI: 10.1002/adma. 202303550.
- [13] PEI A, ZHENG Guangyuan, SHI Feifei, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 1132-1139.
- [14] MIAO Licheng, JIA Wenqi, JIAO Lifang. Effects of current density on Zn reversibility [J]. Chemical Science, 2024, 15(44): 18227-18238.
- [15] DU Wencheng, YAN Jianping, CAO Chuheng, et al. Electrocrystallization orientation regulation of zinc metal anodes: Strategies and challenges [J]. Energy Storage Materials, 2022, 52: 329-354.
- [16] 胡道道,房喻,邢芳玲,等. 黄芩甙、组氨酸与铜锌三元配合物体系的 pH 电位法研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),1991,12(4):47-52.
- [17] WANG Kuo, ZHAN Hongtu, SU Wenlong, et al. Ordered interface regulation at Zn electrodes induced by trace gum additives for high-performance aqueous batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(3): 1398-1407.
- [18] SUN Rui, HAN Daliang, CUI Changjun, et al. A self-deoxidizing electrolyte additive enables highly stable aqueous zinc batteries [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2023, 62 (28) : e202303557. DOI:10.1002/anie. 202303557.
- [19] LIU Bo, XU Zhibin, WEI Cong, et al. Re-understanding and mitigating hydrogen release chemistry toward reversible aqueous zinc metal batteries [J]. eScience, 2025, 5 (3) : 100330. DOI: 10.1016/j. esci. 2024. 100330.
- [20] DUAN Yuhan, ZHANG Hongbo, LIN Li, et al. N-doped polyimide derived carbon protective coating protective layer for dendrite free zinc metal anode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 178193. DOI: 10.1016/j. jallcom. 2024. 178193.
- [21] LIU Chiwei, LUO Zheng, DENG Wentao, et al. Liquid alloy interlayer for aqueous zinc-ion battery [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(2): 675-683.
- [22] LI Dan, LONG Junyao, LIU Xinying, et al. Simple MOF composite coating-modified zinc metal anode for aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Fuels, 2025, 39(18): 8742-8752.
- [23] YANG S, CHENG Y, XIAO X, et al. Development and application of carbon fiber in batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123294. DOI: 10.1016/j. cej. 2019. 123294.
- [24] DOUKA A I, XU Yangyang, YANG Huan, et al. A zeolitic-imidazole frameworks-derived interconnected macroporous carbon matrix for efficient oxygen electrocatalysis in rechargeable zinc-air batteries [J].

- Advanced Materials, 2020, 32(28): 2002170. DOI: 10.1002/adma.202002170.
- [25] LI Zhiwei, WU Langyuan, DONG Shengyang, et al. Pencil drawing stable interface for reversible and durable aqueous zinc-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(4): 2006495. DOI: 10.1002/adfm.202006495.
- [26] ZENG Li, HE Hanna, CHEN Haiyan, et al. 3D printing architecting reservoir-integrated anode for dendrite-free, safe, and durable Zn batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(12): 2103708. DOI: 10.1002/aenm.202103708.
- [27] ZHENG Jingxu, ZHAO Qing, TANG Tian, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. Science, 2019, 366(6465): 645-648.
- [28] YANG Xianzhong, LÜ Jiase, CHENG Cai, et al. Mosaic nanocrystalline graphene skin empowers highly reversible Zn metal anodes [J]. Advanced Science, 2022, 10(4): 2206077. DOI: 10.1002/adv.202206077.
- [29] XI Murong, LIU Zhenjie, WANG Wei, et al. Shear-flow induced alignment of graphene enables the closest packing crystallography of the (002) textured zinc metal anode with high reversibility [J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(9): 3168-3178.
- [30] ZOU Yuhan, WU Yuzhu, WEI Wenze, et al. Establishing pinhole deposition mode of Zn via scalable monolayer graphene film [J]. Advanced Materials, 2024, 36(19): e2313775. DOI: 10.1002/adma.202313775.
- [31] ZHOU Jiahui, XIE Man WU Feng, et al. Ultrathin surface coating of nitrogen-doped graphene enables stable zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2021, 33(33): 2101469. DOI: 10.1002/adma.202101649.
- [32] MENG Yahan, WANG Mingming, WANG Jiazhi, et al. Robust bilayer solid electrolyte interphase for Zn electrode with high utilization and efficiency [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 8431. DOI: 10.1038/s41467-024-52611-z.
- [33] LIU Xin, WANG Kun, LIU Ying, et al. Constructing an ion-oriented channel on a zinc electrode through surface engineering [J]. Carbon Energy, 2023, 5(11): e343. DOI:10.1002/cey2.343.
- [34] LUAN Xiaoyu, QI Lu, ZHENG Zhiqiang, et al. Step by step induced growth of zinc-metal interface on graphdiyne for aqueous zinc-ion batteries [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2023, 62(8): e202215968. DOI:10.1002/anie.202215968.
- [35] YANG Qi, LI Liang, HUSSAIN T, et al. Stabilizing interface pH by N-modified graphdiyne for dendrite-free and high-rate aqueous Zn-ion batteries[J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2021, 61(6): e202112304. DOI: 10.1002/anie.202112304.
- [36] LI Jingying, YAO Jia, CHEN Chi, et al. Lowering *d*-band center of interfacial protective layers optimized reversible Zn electrochemistry[J]. Energy & Environmental Materials, 2025: e70068. DOI: 10.1002/eem2.70068.
- [37] LI Xiaohui, QIU Dan, ZHOU Qiancheng, et al. Construction of an anti-anionic-depletion layer to mitigate the tip deposition effect for dendrite-free zinc anode [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153855. DOI:10.1016/j.cej.2024.153855.
- [38] CHEN Aosai, ZHAO Chenyang, GAO Jiase, et al. Multifunctional SEI-like structure coating stabilizing Zn anodes at a large current and capacity [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(1): 275-284.
- [39] LIANG Guojin, ZHU Jiaxiong, YAN Boxun, et al. Gradient fluorinated alloy to enable highly reversible Zn-metal anode chemistry[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(3): 1086-1096.
- [40] ZHANG Qi, LUAN Jingyi, HUANG Xiaobing, et al. Revealing the role of crystal orientation of protective layers for stable zinc anode[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 3961. DOI: 10.1038/s41467-020-17752-x.
- [41] WANG Kuo, QIU Tong, LIN Lu, et al. Solvation sheath regulation to induce sulfide solid-electrolyte interphase on Zn metal anode [J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(3): 1000-1007.
- [42] YANG Yang, LIU Chaoyue, LÜ Zeheng, et al. Synergistic manipulation of Zn<sup>2+</sup> ion flux and desolvation effect enabled by anodic growth of a 3D ZnF<sub>2</sub> matrix for long-lifespan and dendrite-free Zn metal anodes [J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): 2007388. DOI:10.1002/adma.202007388.
- [43] KIM H J, KIM S, HEO K, et al. Nature of zinc-derived dendrite and its suppression in mildly acidic aqueous zinc-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 13(2): 2203189. DOI: 10.1002/aenm.202203189.
- [44] HAO Junnan, LI Bo, LI Xiaolong, et al. An in-depth study of Zn metal surface chemistry for advanced aqueous Zn-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2020, 32(34): e2003021. DOI: 10.1002/adma.202003021.
- [45] YANG Xianzhong, LI Chao, SUN Zhongti, et al. Interfacial manipulation via *in situ* grown ZnSe cultivator toward highly reversible Zn metal anodes [J]. Advanced Materials, 2021, 33(52): 2105951. DOI: 10.1002/adma.202105951.
- [46] WANG Ziqi, CHEN Huige, WANG Huashan, et al. *In situ* growth of a metal-organic framework-based solid electrolyte interphase for highly reversible Zn anodes[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(12): 4168-4176.

- [47] BAI Mengxi, CHEN Jingtao, LI Qiufen, et al. A “Zn<sup>2+</sup> in salt” interphase enabling high-performance Zn metal anodes[J]. *Small*, 2024, 20(42):2403380. DOI: 10.1002/smll.202403380.
- [48] ZHANG Ruochen, FENG Yang, NI Youxuan, et al. Bifunctional interphase with target-distributed desolvation sites and directionally depositional ion flux for sustainable zinc anode[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2023, 62(25): e202304503. DOI: 10.1002/anie.202304503.
- [49] XUE Pan, GUO Can, GONG Wenbin, et al. Multifunctional polymer interphase with fast kinetics for ultrahigh-rate Zn metal anode[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2025, 64(16): e202500295. DOI: 10.1002/anie.202500295.
- [50] ZHAO Zhiming, ZHAO Jingwen, HU Zhenglin, et al. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1938-1949.
- [51] WANG Dengke, ZHANG Ning, ZHANG Yi, et al. Electric field sponge effect of conducting polymer interphases boosts the kinetics and stability of zinc metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 15(11):2404090. DOI: 10.1002/aenm.202404090.
- [52] XIN Wenli, XIAO Jin, LI Junwei, et al. Metal-organic frameworks with carboxyl functionalized channels as multifunctional ion-conductive interphase for highly reversible Zn anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 76-86.
- [53] ZHANG Weiwei, QI Weitong, YANG Kai, et al. Boosting tough metal Zn anode by MOF layer for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103616. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103616.
- [54] SUN Huanhuan, HUYAN Yu, LI Na, et al. A seamless metal-organic framework interphase with boosted Zn<sup>2+</sup> flux and deposition kinetics for long-living rechargeable Zn batteries[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(5): 1726-1734.
- [55] WANG Yidi, JIANG Xinwei, LIANG Wenhao, et al. Directionally modulated zinc deposition by a robust zincophilic Cu-phthalocyanine protective layer in dendrite-free aqueous zinc ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(33): 2503086. DOI: 10.1002/adma.202503086.
- [56] GUO Can, HUANG Xin, HUANG Jianlin, et al. Zigzag hopping site embedded covalent organic frameworks coating for Zn anode[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 63(23): e202403918. DOI: 10.1002/anie.202403918.
- [57] ZOU Yuhan, MU Yongbiao, WANG Tian, et al. Dictating Zn<sup>2+</sup> transport kinetics via versatile ionic covalent organic framework for robust Zn metal anodes[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2025, 64(33): e202510080. DOI: 10.1002/anie.202510080.
- [58] GUO Can, ZHOU Jie, CHEN Yuting, et al. Synergistic manipulation of hydrogen evolution and zinc ion flux in metal-covalent organic frameworks for dendrite-free Zn-based aqueous batteries[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2022, 61(41): e202210871. DOI: 10.1002/anie.202210871.
- [59] WANG Jingxian, ZHANG Hong, YANG Lizhuang, et al. *In situ* implanting 3D carbon network reinforced zinc composite by powder metallurgy for highly reversible Zn-based battery anodes[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 63(10): e202318149. DOI: 10.1002/anie.202318149.
- [60] MU Yongbiao, LI Zheng, WU Buke, et al. 3D hierarchical graphene matrices enable stable Zn anodes for aqueous Zn batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4205. DOI: 10.1038/s41467-023-39947-8.
- [61] WANG Jianhua, CHEN Lifeng, DONG Weixu, et al. Three-dimensional zinc-seeded carbon nanofiber architectures as lightweight and flexible hosts for a highly reversible zinc metal anode[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(19): 19087-19097.
- [62] ZHANG Guanhua, ZHANG Xianan, LIU Huaizhi, et al. 3D-printed multi-channel metal lattices enabling localized electric-field redistribution for dendrite-free aqueous Zn ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(19): 2003927. DOI: 10.1002/aenm.202003927.
- [63] GAO Yong, CAO Qinghe, PU Jie, et al. Stable Zn anodes with triple gradients[J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(6): 2207573. DOI: 10.1002/adma.202207573.
- [64] XIN Yan, QI Jiayao, XIE Huanhuan, et al. 3D ternary alloy artificial interphase toward ultra-stable and dendrite-free aqueous zinc batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403222. DOI: 10.1002/adfm.202403222.
- [65] WANG Tianqi, TANG Yan, YU Minxiao, et al. Spirally grown zinc-cobalt alloy layer enables highly reversible zinc metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(51): 2306101. DOI: 10.1002/adfm.202306101.
- [66] ZHU Jing, WU Longkun, PENG Zhi, et al. Uniformly dispersed zinc-copper alloy as anode preferentially deposited along Zn(002) plane for aqueous zinc ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2025, 44:6092-6101.
- [67] KANG Peng, YUAN Yi, MO Funian, et al. Surface laser texturing and alloying: Front-end design optimization of zinc metal anode for dendrite-free deposition[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(16): 15994-16010.

- [68] DU Yingxiao, FENG Yang, LI Ruotong, et al. Zinc-bismuth binary alloy enabling high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Small*, 2024, 20 (17) : 202307848. DOI: 10.1002/smll.202307848.
- [69] ZHAO Yunxiang, GUO Shan, CHEN Manjing, et al. Tailoring grain boundary stability of zinc-titanium alloy for long-lasting aqueous zinc batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 7080. DOI: 10.1038/s41467-023-42919-7.
- [70] LI Qi, FANG Chun, YAN Chunze. Interfacial alloying - induced optimization of  $Zn^{2+}$  diffusion and atomic migration for stable aqueous Zn batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35 (47) : 2509192. DOI: 10.1002/adfm.202509192.
- [71] LIU Mingqiang, YANG Kai, XIE Qiming, et al. Operando evolution of a hybrid metallic alloy interphase for reversible aqueous zinc batteries[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2025, 64(5) : e202416047. DOI:10.1002/anie.202416047.
- [72] ZHAO Jingwen, LI Yuqi, PENG Xuan, et al. High-voltage Zn/LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> aqueous rechargeable battery by virtue of “water-in-salt” electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 69: 6-10.
- [73] WANG Fei, BORODIN O, GAO Tao, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6) : 543-549.
- [74] HAO Junnan, YUAN Libei, YE Chao, et al. Boosting Zn electrode reversibility in aqueous electrolyte using low-cost antisolvents[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2021, 60(13) : 7366-7375.
- [75] MING Fangwang, ZHU Yunpei, HUANG Gang, et al. Co-solvent electrolyte engineering for stable anode-free zinc metal batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(16) : 7160-7170.
- [76] GUAN Kailin, CHEN Wenshu, YANG Yunting, et al. A dual salt/dual solvent electrolyte enables ultra-high utilization of zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(38) : 2405889. DOI: 10.1002/adma.202405889.
- [77] QU Guangmeng, WEI Hua, ZHAO Shunshun, et al. A temperature self-adaptive electrolyte for wide-temperature aqueous zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(29) : e2400370. DOI: 10.1002/adma.202400370.
- [78] MIAO Licheng, WANG Renheng, DI Shengli, et al. Aqueous electrolytes with hydrophobic organic cosolvents for stabilizing zinc metal anodes [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6) : 9667-9678.
- [79] CAO Longsheng, LI Dan, HU Enyuan, et al. Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(51) : 21404-21409.
- [80] SONG Yunxiong, HUANG Shaozhen, LI Canglong, et al. Regulating solvation structure and enhancing anion-derived solid electrolyte interphase with *N*, *N'*-dimethylpropyleneurea Co-solvent for long-term and dendrite-free Zn metal anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103629. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103629.
- [81] WANG Dongdong, LÜ Dan, LIU Hongxia, et al. *In situ* formation of nitrogen-rich solid electrolyte interphase and simultaneous regulating solvation structures for advanced Zn metal batteries[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2022, 61(52) : e20221-2839. DOI: 10.1002/anie.202212839.
- [82] HE Miao, CHEN Jiahao, HU Anjun, et al. Manipulating cation-water chemistry to inhibit hydrogen evolution of zinc metal anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 62: 102941. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102941.
- [83] HANSEN B, SPITTLE S, CHEN B, et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications [J]. *Chemical Review*, 2021, 121(3) : 1232-1285.
- [84] WAN Jiandong, WANG Rui, LIU Zixiang, et al. Hydrated eutectic electrolyte induced bilayer interphase for high-performance aqueous Zn-ion batteries with 100°C wide-temperature range [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(11) : 2310623. DOI:10.1002/adma.202310623.
- [85] HAN Dong, SUN Tianjiang, ZHANG Ruochen, et al. Eutectic electrolytes with doubly-bound water for high-stability zinc anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(52) : 2209065. DOI: 10.1002/adfm.202209065.
- [86] YANG Wuhai, DU Xiaofan, ZHAO Jingwen, et al. Hydrated eutectic electrolytes with ligand-oriented solvation shells for long-cycling zinc-organic batteries [J]. *Joule*, 2020, 4(7) : 1557-1574.
- [87] LÜ Yanqun, HUANG Chenyue, ZHAO Ming, et al. Synergistic anion-cation chemistry enables highly stable Zn metal anodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(10) : 8523-8533.
- [88] XIAO Tao, YANG Jinlin, ZHANG Bao, et al. All-round ionic liquids for shuttle-free zinc-iodine battery [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 63(8) : e202318470. DOI: 10.1002/anie.202318470.
- [89] ZHAO Ming, LÜ Yanqun, QI Jun, et al. Crystallographic reorientation induced by gradient solid-electrolyte interphase for highly stable zinc anode [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(52) : 2412667. DOI: 10.1002/adma.202412667.
- [90] LI Dingzheng, LI Chuanlin, LIU Wenjie, et al. Constructing a multifunctional SEI layer enhancing kinetics and stabilizing zinc metal anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(6) : 2415107. DOI: 10.1002/adfm.202415107.
- [91] LI Tianchen, LIN Congjian, LUO Min, et al. Interfacial molecule engineering for reversible Zn electrochemistry [J]. *ACS Energy Letter*, 2023, 8(8) :

- 3258-3268.
- [92] ZHAO Shunshun, LI Chuanlin, ZHANG Xixi, et al. An advanced Ca/Zn hybrid battery enabled by the dendrite-free zinc anode and a reversible calcification/decalcification NASICON cathode[J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(1): 56-64.
- [93] LI Jiadong, JI Chenchen, DUO Gaozhiet al. Interfacial H-bond network/concentration fields/electric fields regulation achieved by *D*-valine anions realizes the highly efficient aqueous zinc ion batteries [J]. *Angewandte Chemie : International Edition*, 2025, 64(24): e202501721. DOI: 10.1002/anie.202501721.
- [94] MA Xiaohui, WANG Qiong, ZHANG Xi, et al. Highly reversible zinc anode enabled by a trace-amount additive with pH buffering capability [J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(2): 982-990.
- [95] HE Qiong, ZHONG Yue, LI Jianwen, et al. Constructing kosmotropic salt-compatible PVA hydrogels for stable zinc anodes via strong hydrogen bonds preshielding effect [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2400170. DOI: 10.1002/aenm.202400170.
- [96] YAN Yichen, DUAN Sidi, LIU Bo, et al. Tough hydrogel electrolytes for anti-freezing zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(18): 2211673. DOI:10.1002/adma.202211673.
- [97] QU Yifan, QIAN Jiawei, ZHANG Feng, et al. Constructing 3D crosslinked macromolecular networks as a highly efficient interface layer for ultra-stable Zn metal anodes [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(1): 2413370. DOI:10.1002/adma.2024.13370.
- [98] LIN Pengxiang, CONG Jianlong, LI Jiyang, et al. Achieving ultra-long lifespan Zn metal anodes by manipulating desolvation effect and Zn deposition orientation in a multiple cross-linked hydrogel electrolyte [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 172-180.
- [99] WANG Yanbo, LI Qing, HONG Hu, et al. Lean-water hydrogel electrolyte for zinc ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3890. DOI: 10.1038/s41467-023-39634-8.
- [100] WANG Xilin, WANG Bin, LEI Pengyang, et al. Polycation-regulated hydrogel electrolytes with nanoscale hydrophobic confinement inducing Zn (002) deposition for highly reversible zinc anodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17: 6640-6655.
- [101] XIN Wenli, GENG Yaheng, ZHANG Hui, et al. Stabilizing electrolytic Zn||MnO<sub>2</sub> batteries under lean electrolyte conditions via synergistic anode and electrolyte engineering [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 82: 104601. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104601.

## Optimization Strategies for Zn Anodes in Aqueous Zinc-Ion Batteries: From Electrode Optimization to Electrolyte Design

QU Guangmeng<sup>1,2</sup>, ZHAO Haoyu<sup>2</sup>, ZHOU Qi<sup>2</sup>, DU Juncheng<sup>2</sup>, XU Liqiang<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have shown great potential in large-scale energy storage and flexible electronics owing to their intrinsic safety, environmental friendliness, and low cost. However, the Zn anodes in practical applications faces key challenges such as dendrite growth, hydrogen evolution reaction (HER), and interfacial corrosion, which severely limit their cycle life and reversibility. This study first systematically reviewed the main challenges faced by Zn anodes in aqueous electrolytes, and then summarized recent modification strategies and research progress in optimizing Zn anodes from multiple perspectives, including artificial interface engineering (interface coatings and alloying design), electrode structure design, electrolyte optimization, and multi-strategy collaborative design. Furthermore, the advantages and limitations of different modification strategies were discussed, focusing on the impact mechanisms of electrode design, interface regulation, and electrolyte optimization on key factors during the zinc deposition-stripping process, such as crystal orientation, ion flux, and desolvation. Finally, it proposed future research directions for the modification of Zn anodes in weakly acidic electrolyte systems and their industrial applications. Key challenges and opportunities include environmental and cost issues, large-scale preparation processes, the establishment of standardized evaluation systems, and artificial intelligence-assisted material design.

**Key words:** aqueous zinc-ion battery; Zn anode; interface modification; alloy anode; electrolyte optimization

(责任编辑 高继红)