

锌-空气电池抑制阳极钝化的研究进展

罗意, 王聪, 吴凤楠, 李磊, 李生娟

(上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 锌-空气电池凭借其高能量密度、电极材料资源丰富、生产成本低、储存寿命长、绿色环保无污染等优点而被广泛研究, 但由于锌阳极在循环过程中存在锌枝晶生长、钝化等问题, 导致锌-空气电池的实际能量密度低于理论容量密度, 严重制约了其发展与应用。本文根据锌-空气电池的锌阳极工作原理和钝化机理, 从电解液优化、锌阳极结构设计和表面改性等方面分析提出解决锌阳极钝化的措施, 并提出了关于这些问题未来的研究方向, 最后对锌-空气电池的未来发展做出展望。

关键词: 锌-空气电池; 锌阳极钝化; 电解液优化; 锌阳极结构设计; 表面改性

中图分类号: TM 911.41

文献标志码: A

Research progress on inhibition of anode passivation in zinc-air battery

LUO Yi, WANG Cong, WU Fengnan, LI Lei, LI Shengjuan

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Zinc-air battery has been widely studied due to its advantages of high energy density, abundant electrode material resources, low production cost, long storage life, environmental protection, no pollution, etc. However, in the process of charging and discharging of zinc electrode, the resulted problems including dendrite growth, passivation, hydrogen evolution and corrosion greatly reduce the cycle stability and service life of zinc ion battery. It becomes an important reason for the difference between theoretical energy density and actual energy density of zinc-air battery, and seriously restricts its commercial development process. According to the working principle and passivation mechanism of zinc anode of zinc-air battery, the measures to solve the passivation of zinc anode were analyzed from the aspects of electrolyte optimization, structure design and surface modification of zinc anode. Furthermore, the future research direction of these problems were put forward. Finally, the future development of zinc-air battery was prospected.

Keywords: zinc-air battery; zinc anode passivation; optimization of electrolyte; structure design of zinc anode; surface modification

收稿日期: 2022-02-26

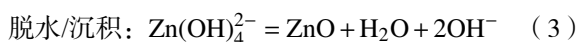
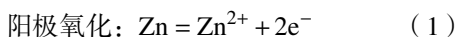
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51402192); 上海市科委地方能力建设项目(20060502200)

第一作者: 罗意(1996-), 男, 硕士研究生。研究方向: 超级电容器正极材料。E-mail: 2272012372@qq.com

通信作者: 李生娟(1975-), 女, 副教授。研究方向: 催化材料的制备及性能研究。E-mail: usstshenli@usst.edu.cn

随着传统的化石燃料日益减少,全球气候变暖和环境污染日益加剧,发展环保、可重复利用的电储能和转换装置具有广阔的发展前景。金属-空气电池因空气阴极具有低成本、放电平稳、高理论容量(820 mAh/g)、低氧化还原电位(相对于标准氢电极为 0.762 V)、资源丰富和环保等优点,被认为是最有希望应用于电网和工业储能的电池之一,深受研究人员关注^[1-5]。对于锌-空气电池,由于锌电极在充放电过程中的沉积/剥离,其枝晶生长、钝化、析氢和腐蚀等问题制约了电池的循环稳定性和使用寿命,同时也成为锌-空气电池理论能量密度和实际能量密度之间存在差异的重要原因之一。因此,研究人员在制备无钝化阳极方面付出了巨大的努力,基于钝化机理提出了一系列解决措施。

锌-空气电池电解质溶液通常采用 KOH, NaOH, NaCl 和海水等碱性或者中性电解液,高浓度的碱性电解质溶液在理想的条件下具有较高的离子电导率,能增大空气电极反应的动力学反应速率^[6-7]。锌电极在放电时被氧化成的 Zn^{2+} 与电解质中的 OH^- 反应,生成可溶性的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 络合物。当这种络合物达到极限溶解浓度时,会析出导电性差的 ZnO, ZnO 沉积在电极上,导致电极钝化;同时也限制了锌的反向转化,制约了电池的可充电性^[8]。锌阳极的相关反应^[9]如下:



在碱性电解质中,根据上述反应原理,在放电过程中锌阳极表面会被 ZnO 沉积层覆盖,发生钝化。ZnO 的弱导电性使锌阳极内阻提高,从而降低了电池的充放电性能。在中性电解液中,锌表面也不可避免地形成钝化层。以在 pH 值为 6.2 时制得的 NaCl 电解液为例,在循环充放电过程中,难溶的 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 沉淀在阳极表面,限制了 Zn 的沉积和剥离,从而降低了电池性能^[10]。

锌-空气电池阳极钝化的产生不只归因于锌金属电极,还和电解质有关。本文从电解液优化(包括锌盐种类、电解液浓度、电解液添加剂)和阳极改性(包括阳极结构的设计和锌极表面涂层修饰)两个方面详细讨论了抑制锌阳极钝化的一些措施,以提高电池的性能和寿命。

1 电解液优化

在水系锌-空气电池中,锌具有比氢更低的电负性,易与水反应,在中性或弱酸性的水系电解液中发生析氢反应,导致水分解的 OH^- 与 Zn^{2+} 形成难溶的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,进而形成不溶的 ZnO 沉积在电极表面,影响电极的电化学活性^[11]。在碱性电解液中,可以提供比在酸性或中性电解液中更大的负极电位,但由于碱性电解液易与空气中的某些成分(如 CO_2)反应,导致形成碳酸盐沉淀,影响电池的循环性能。因此已有研究人员提出使用含锌盐的电解液、高浓度电解液和电解液添加剂等措施以减少钝化的发生,提高锌阳极的电化学性能。

1.1 锌盐种类

为了解决碱性电解液现有的问题,已经成功开发出低 OH^- 浓度的非碱性电解质。在二次电池中使用接近中性的水系电解质可以有效将电解液碳酸化和电极腐蚀的问题最小化,增加电池循环寿命。目前已被报道的锌盐有:硫酸锌(ZnSO_4)^[12-14]、氯化锌(ZnCl_2)^[15]、双三氟甲基磺酰亚胺锌($\text{Zn}(\text{TFSI})_2$)^[16]、三氟甲基磺酸锌($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)^[17-19]等,其伏安特性曲线见图 1。由于氯离子具有较低的氧化性, ZnCl_2 可以作为水系锌-空气电池的电解质,但是从图 1(a) 的插图可以看出, ZnCl_2 作为电解质时,阳极电位的窗口较窄,在较高的电压下会使电解液连续分解,发生副反应,使 ZnCl_2 失去了实际应用价值。相比之下, ZnSO_4 的应用最为普遍,它具有稳定的 SO_4^{2-} 阴离子结构以及与锌阳极良好的相容性,见图 1(b),但仍存在析氢、钝化等问题,降低了锌剥离/沉积的库仑效率,阻碍了锌剥离/沉积的进一步发展,因此开发高效能的电解质破在眉睫。近年来报道的有机锌盐 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 利用大分子阴离子基团(图 1(c) 插图)将 Zn^{2+} 包围,减少与水发生溶剂效应,提高了电解液的性能。这一过程可以促进 Zn^{2+} 的迁移和电荷转移速率,因此可以有效抑制钝化的发生,具有更小的电镀和剥离的电位差,见图 1(c)。图 1(d) 显示了在 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 恒流下的充放电循环曲线,可以观察到锌电镀/剥离的良好可逆性,在不同的周期(图 1(d) 插图)中, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解质在循环时表现出较低的过电势,而 ZnSO_4 表现出更高的过电势和更大的充放电分离电压,

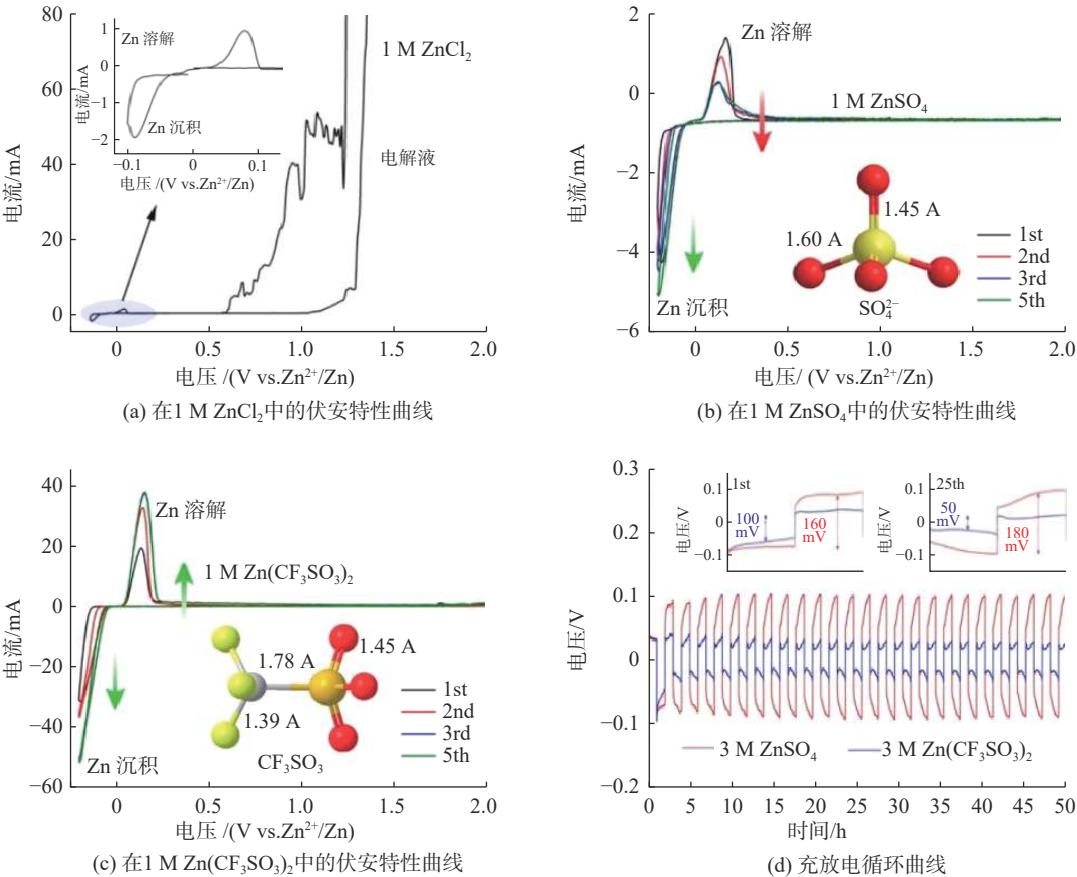


图 1 锌电极在不同电解液中的电化学特性曲线^[17]

Fig.1 Electrochemical characteristics of zinc electrode in different electrolytes^[17]

这表明 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 具有更高的能量效率。Sun 等^[19] 通过使用具有疏水特性的三氟甲基磺酸锌为电解液，在空气正极表面构筑了锌离子富集的特征双电层结构，从而实现了高效的非质子二电子转移过程，正极放电产物为 ZnO_2 。该非碱性锌空电池具有优异的电化学可逆性，可以在空气中稳定循环 1600 h。总之，选择合适的锌盐电解液可以防止锌的腐蚀和钝化的发生。

1.2 电解液浓度

由于 Zn^{2+} 与 H_2O 之间的相互作用较强，低浓度电解液中游离的水分会腐蚀锌阳极，发生析氢副反应，并形成 ZnO 钝化层，而使用高浓度碱性电解液可以有效地抑制副反应发生，减少锌阳极钝化，提高锌电极的电化学性能。高浓度 ($\geq 3 \text{ mol/L}$) 电解液中的阳离子、阴离子和溶剂发生很强的相互作用，形成具有与低浓度电解质不同的新型结构，能够有效抑制锌阳极钝化^[20]。Wang 等^[21] 使用高浓度的电解质 (1 M $\text{Zn}(\text{TFSI})_2 + 20 \text{ M LiTFSI}$) 获得了高效的性能，使锌具有高的剥离/沉积可逆性和库仑效率，无枝晶和钝化的发生。图 2(a)~(d) 通过

分子动力学模拟在不同浓度电解液中 Zn^{2+} 与不同离子的配位情况， Zn^{2+} 被 TFSI^- 包围，阻止了与水接触发生溶剂效应，避免生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 等非活性物质，提高了电池的性能。此外，通过小角度中子散射 (SANS) 测量，证实了分子动力学模拟电解质结构，见图 2(e)。高浓度电解质会使水的活性降低，抑制了析氢反应的发生。

由于 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 和 LiTFSI 电解质的价格昂贵，很难实现工业化的量产，因此开发廉价的电解质成为重点研究方向。Zhang 等^[22] 采用廉价的 ZnCl_2 ，首次在 30 M ZnCl_2 溶液中研究锌的可逆性。在 5 M ZnCl_2 溶液中，循环 75 次后，锌电极的镀层为蓬松状，并且会发生明显的副反应，在锌电极表面生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO ，产生阳极钝化，限制了阳极的电化学性能。在相同条件下的 30 M ZnCl_2 溶液中，锌电极表面致密，无钝化发生。在组装对称的 $\text{Zn}||\text{Zn}$ 电池中，30 M ZnCl_2 溶液作为电解质的新金属电池在长时间循环后的库仑效率为 95.4%，而 5 M ZnCl_2 溶液中的库仑效率仅为 73.2%，这是由于在高浓度的 ZnCl_2 电解质中

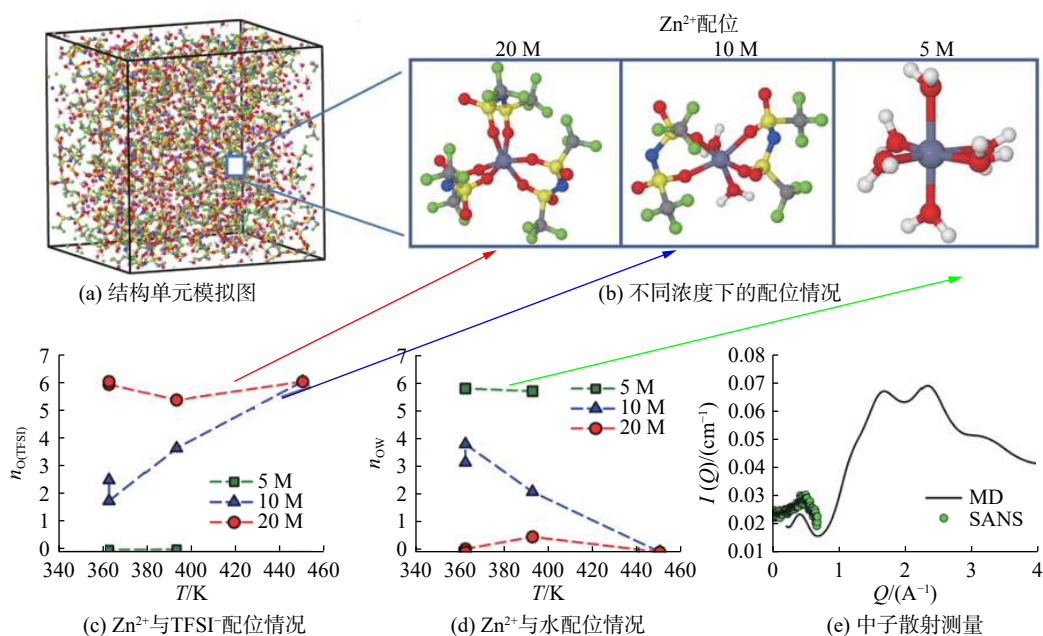


图2 1 M Zn(TFSI)₂在不同浓度 LiTFSI 电解液中 Zn²⁺与不同离子的配位情况^[21]

Fig.2 Coordination of Zn²⁺ with different ions of 1 M Zn(TFSI)₂ in electrolyte with different concentrations of LiTFSI^[21]

存在着Zn(H₂O)₆²⁺和Zn²⁺的不完全水合壳,抑制无电化学活性的Zn(OH)₂和ZnO生成,减轻锌阳极的钝化。

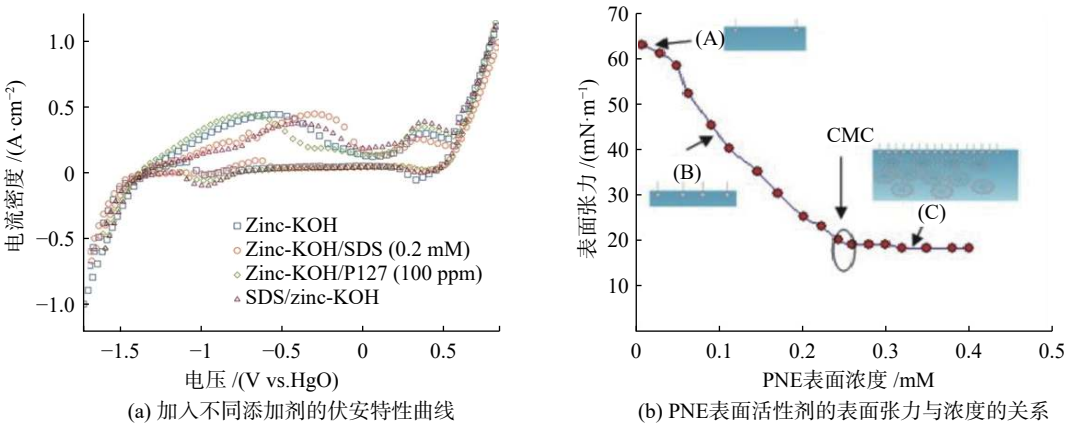
1.3 电解液添加剂

电解质添加剂一般可分为小的有机分子、金属离子和无机化合物等,适当的添加剂可以改善锌电极成核动力学和抑制锌晶体的生长,并且在锌电镀的过程中减少Zn²⁺的聚集从而抑制钝化和枝晶的发生,改善电池的性能。Wang等^[23]证实了苯并三唑(BTA)和四丁基溴化铵(TBAB)电解质添加剂可以有效地抑制锌阳极的钝化。BTA主要抑制钝化的发生,TBAB抑制锌枝晶生长,得比电容和循环稳定性都大大提高。Zhou等^[24]通过添加有机月桂酰胺丙基甜菜碱(LAB)添加剂,在锌表面形成保护膜,从而抑制锌电极在碱性电解液中的腐蚀和钝化。因此,有机分子的结构和组成成分对锌表面的保护起到重要作用。

一些表面活性物质也可以作为电解液的添加剂,常用的表面活性剂主要分为阳离子表面活性剂(如十二烷基三甲基溴化氨(DTAB)^[25]、十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)^[26])、阴离子表面活性剂(如十二烷基磷酸钠(C₁₂PNa₂)^[27]、十二烷基硫酸钠(SDS)^[28]、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)^[29])和非离子表面活性剂(如Pluronic F-127(P127)^[28]、聚氧乙烯(40)壬基苯基醚(PNE)^[30])。这些表面活性剂

可以显著地抑制锌阳极在低浓度碱性电解液中的钝化和腐蚀。这是因为表面活性剂具有低表面能,易吸附在锌阳极表面,形成具有保护作用的均匀疏松的钝化膜,这不仅抑制了锌的腐蚀,提高了其利用率,同时疏松的钝化膜的孔隙结构还极大地促进了锌电极表面离子的扩散,调控锌的电镀速率,从而抑制了枝晶和钝化层的形成。此外,具有多个锚定基团的表面活性剂在抑制ZnO钝化层的形成方面具有优势,如图3(a)所示。可以看出,添加具有多个锚定基团P127的电池的放电容量明显优于添加单一锚定基团SDS的,这主要是由于具有多个锚定基团的P127对底物的吸附能力更强。如图3(b)所示,PNE在接近表面活性剂临界胶束浓度(CMC, 0.25 mM)时,表面张力降到最低,一个单层的PNE分子将被吸附在锌表面,表现出最大的抑制效果。当PNE表面活性剂浓度超过CMC值时,会形成表面活性剂分子的多层结构,这解释了表面张力和抑制效率在CMC值之后变得几乎恒定。

尽管有机添加剂具有优势,但它们会在电解质和电极中充当绝缘体和杂质,增加电池阻抗,影响电池性能。因此,一些无机化合物添加剂被广泛研究。Guo等^[31]报道了低成本的氯化锂(LiCl)作为电解质添加剂。图4给出了组装成的电池进行纯3 M ZnSO₄和3 M ZnSO₄中添加2 M LiCl作为电



(a) 加入不同添加剂的伏安特性曲线

(b) PNE表面活性剂的表面张力与浓度的关系

图 3 电解液添加剂对电化学性能的影响^[28,30]

Fig.3 Influence of electrolyte additives on electrochemical performance^[28,30]

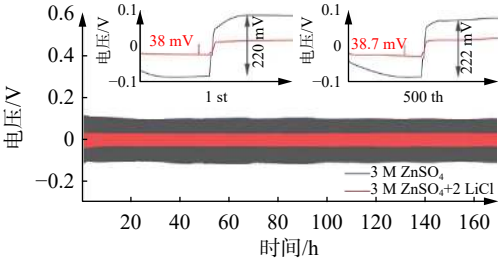


图 4 在 0.2 mA/cm² 电流密度下不同电解液中的恒流充放电曲线^[31]

Fig.4 Galvanostatic charge-discharge curve at the current density of 0.2 mA/cm² in different electrolytes^[31]

解液时电池的 $U-t$ 曲线, 充放电 500 次 (20 min/次), 可以看出添加剂对电池的循环寿命没有危害, 可以长时间维持稳定的氧化还原反应, 降低了锌沉

积的过电位, 有效地抑制了锌钝化的发生。Huang 等^[32] 通过在 ZnSO_4 水溶液电解质中添加糖精 (Sac), 实现了 Sac 衍生的阴离子在锌阳极双电层结构的特性吸附, 降低了双电层结构中水分子的比例, 抑制锌负极与电解液之间的副反应。在锌离子沉积过程中, Sac 分解可形成有机-无机的混合 SEI 层的保护膜, 进而调控锌离子的扩散, 抑制锌枝晶和钝化层的形成。

表 1 总结了各类电解质添加剂的作用机制, 尽管在电解液中加入有机和无机添加剂对锌阳极的保护有积极作用, 但通常添加剂的量较多, 会一定程度上增加离子的扩散阻力, 同时增加成本。因此, 为进一步提高电池的性能, 应合理调

表 1 各类电解质添加剂的作用机制

Tab.1 Mechanism of action of various electrolyte additives

电解质添加剂	浓度	添加剂作用机制	参考文献
BTA	100 mg·L ⁻¹	利用了BTA和TBAB吸附键能存在差异和空间组合效应,提高了不同添加剂在锌表面的总吸附浓度,BTA主要抑制钝化的发生,TBAB抑制锌枝晶生长。	[23]
TBAB	50 mg·L ⁻¹		
CTAB	0.4 g	CTAB可显著扩大层间距,减弱与宿主材料的库仑相互作用,可以作为一个间隔物来保持结构的稳定性。	[26]
DTAB	0.07 wt%	抑制碱性溶液中锌的腐蚀和钝化作用。	[25]
SDS	0.2 M	扩大电压窗口,抑制锌的腐蚀。	[28]
P127	100 ppm	P127的每个分子有多个锚定基团,吸附ZnO作用更强。	[28]
PNE	0.25 mM	PNE吸附在锌表面,抑制腐蚀和钝化。	[30]
SDBS	2 wt%	SDBS吸附在锌表面上形成的钝化层具有疏松和多孔的结构,而不是致密的膜,抑制钝化的发生。	[29]
DMSO	20 wt%	形成致密和自修复的SEI膜,抑制锌枝晶和析氢。	[33]
Sac	1 g/L	在锌表面形成SEI膜,抑制钝化发生。	[32]
C ₄ H ₁₀ O ₄ Zn	0.2 M	抑制锌和碱液的反应,抑制钝化发生。	[34]
PbSO ₄ /CuSO ₄ /NiSO ₄	1.67 mM	其中的金属离子有效地抑制了锌枝晶。	[35]
LiCl	2 M	Li ⁺ 优先形成屏蔽层来抑制锌枝晶和钝化,Cl ⁻ 降低锌的极化,促进离子传输。	[31]

控电解液的参数, 以有效缓解锌阳极的钝化。

2 阳极改性

阳极改性是解决锌阳极钝化的有效手段, 阳极改性包括锌阳极结构设计和锌阳极表面改性。锌阳极结构设计是指开发具有高比表面积的多孔活性阳极材料, 或者在阳极制备过程中加入添加剂, 使电流和电解液可以均匀地分布在电极的各个方向, 从而避免因局部电流密度过大或局部离子浓度过高导致的枝晶生长和钝化的发生。锌阳极表面改性(表面涂层修饰)是指在锌表面涂覆能使离子通过的纳米涂层, 使锌阳极表面具有类似锂离子电池阳极生成的固体电解质界面(SEI), 从而使 Zn^{2+} 可以自由通过, 而电子无法通过, 有效地避免锌阳极与水接触, 抑制副反应的发生。

2.1 锌阳极结构设计

Parker 等^[9]通过热处理制得了具有海绵状的多孔三维结构的锌电极, 见图 5(a)。在循环 54 000 次后, 锌电极表面没有发生钝化和形成锌枝晶, 见图 5(b)。Jesse 等^[36]在前人的基础上, 将 Zn 的

固体体积分数从 20 % 提高到 30 % 制成第二代锌海绵, 见图 5(c), 由于其更好的连通性和机械强度, 使电池的容量提高了约 50 %。Lin 等^[37]通过脉冲电镀开发具有高比表面积和孔隙率的新型锌阳极材料, 在利用率得到提高的同时, 有效抑制了锌钝化的发生。大的比表面积可以提高电池效率, 但同时会降低锌阳极的抗腐蚀性能, 从而降低电池的性能。因此, 在高导电性且高机械强度的基底上沉积锌, 可以有效地避免因 Zn 被腐蚀而导致的结构损坏。Yan 等^[38]通过脉冲电沉积法在泡沫铜上沉积锌, 并在放电深度为 100 % 的条件下, 锌/锌准对电池在循环 10 000 次后仍无枝晶和钝化发生。Yu 等^[39]在泡沫铜上预沉积了一层银纳米粒子(Ag NPs), 其中高导电性的 Ag NPs 提供了连续、平滑的电子转移通道, 降低了锌电镀的成核过电位。

基于高导电性衬底的核-壳结构也可以调节电场分布, 促进锌的均匀沉积, 调节锌酸盐浓度, 抑制钝化发生, Wang^[40]通过在碳纤维(CFs)上电沉积 Zn, 制备了一种具有高比表面积的核心壳结构 Zn@CF 阳极。Zn@CF/ Co_3O_4 电池在 2 000 次循环

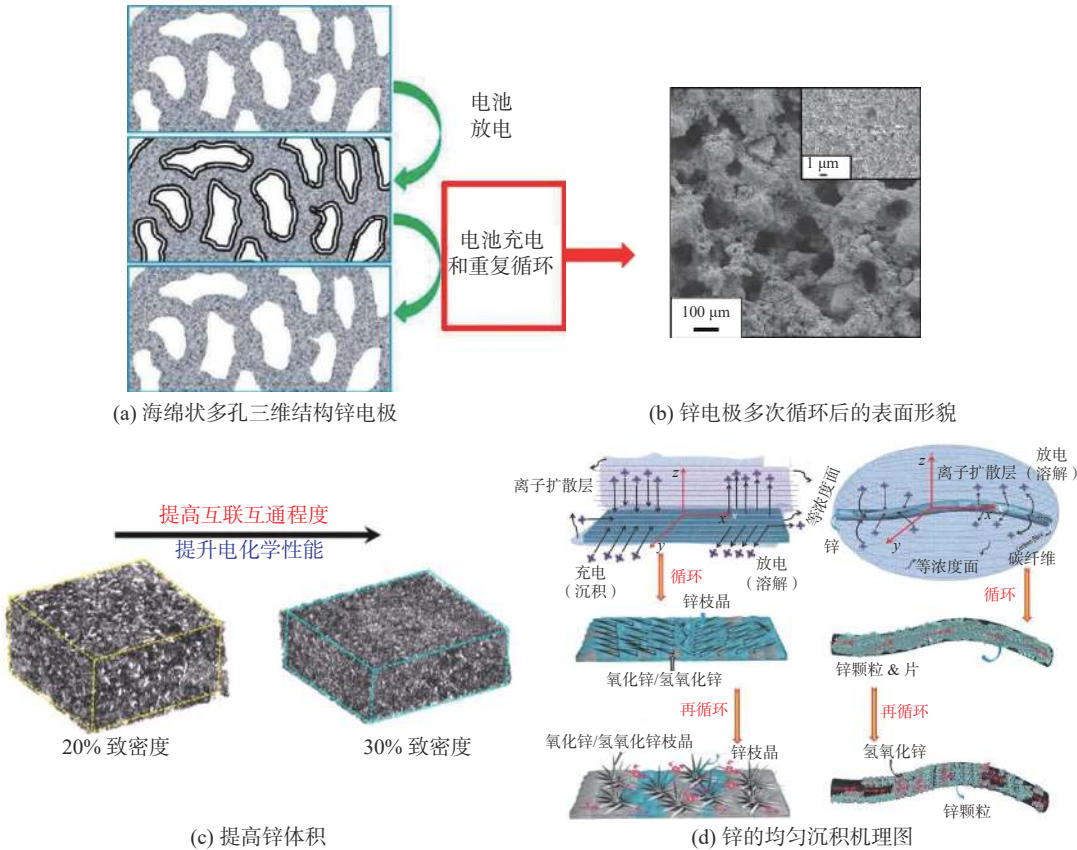


图 5 锌阳极结构设计^[9, 36, 40]
Fig.5 Structure design of zin anode^[9, 36, 40]

后,在阳极上没有任何锌枝晶的生成,而锌板的电池只循环了900次,其机理如图5(d)所示。综上所述,使用导电性良好且机械强度高的材料作为Zn沉积的基体,可以提高锌阳极的稳定性,减少枝晶和钝化的发生,提高电池的性能。

2.2 锌阳极表面改性

锌粉颗粒大小对电极性能的影响显著:锌粉颗粒小,比表面积大、活性高、制作的电极易于反应、发生自腐蚀;锌粉颗粒大,比表面积小、制作的电极易发生钝化,使电极在重负荷下放电性能变差^[41]。因此,合适粒度的锌粉颗粒可以防止锌钝化,同时在长时间的循环中保持活性。但对于不同化学组成的锌粉,单纯进行形貌和粒度讨论没有太大意义。研究表明,通过在锌表面镀上一层纳米膜涂层,可以缓解钝化。如图6(a)所示,碱性电解液中的锌阳极反应是经历 $Zn \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO$ 的变化过程。在充电过程中, $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物被困在碳涂层内,并与涂层内的锌发生反应,防止锌在另一个位置沉积。放电过程中,涂层外部的 OH^- 与内部的 $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物结合形成 ZnO ^[8]。现已报道的用于锌阳极改性的涂层材料主要是金属氧化物^[42-43]、氧化石墨烯(GO)^[44]、硅基涂层^[45]、季磷盐的动态疏水分子膜(DHM)^[46]和离聚物氢氧化物导电聚合物(IHCPs)^[47]等,利用这些涂层构造出理想的电子自由传输环境,从而抑制锌阳极钝化的发生。采用溶胶-凝胶法制备的氧化铜纳米粒子包覆锌颗粒(图6(b)),氧化铜纳米粒子涂层极大地促进了放电产物和溶液反应物

的扩散传输,同时防止锌与碱性电解液直接接触,在一定程度上减少了 ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 的生成,提高了锌阳极的利用率,抑制了钝化和枝晶的发生,从而提高电池可逆性和寿命^[43]。

除了包覆锌颗粒,涂层还可以作用于更容易实现批量生产的锌板、锌网上。锌阳极的钝化也可以通过在锌板上通过静电纺丝技术镀上氧化铝(Al_2O_3)涂层来解决。 Al_2O_3 涂层防止锌与碱性溶液直接接触,并最大限度地减少析氢和钝化的发生^[42]。Zhou等^[44]通过溶液浇铸法用GO修饰锌网,锌表面的GO层可以通过无电化学活性的 ZnO 传递电子,减缓 $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物在电解液中的溶解,从而抑制了锌阳极钝化的发生。Hao等^[46]研究证明季磷盐的动态疏水分子膜(DHM)可以调控 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的分布和还原速率,从而使Zn均匀地电镀到电极表面,提高循环稳定性(图6(c))。Stock等^[47]通过在碳网上沉积 ZnO 层,然后将IHCPs涂覆在 ZnO 层上。IHCPs修饰的锌阳极具有较高的循环稳定性,与未涂覆的锌阳极相比,锌阳极具有高利用率和保持率,因为能够实现 OH^- 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的选择性渗透,将 $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物限制在IHCPs和碳网之间,在充电过程中, $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物被困在碳涂层内,并与涂层内的锌发生反应,防止锌在另一个位置沉积。放电过程中,涂层外部的 OH^- 与内部的 $Zn(OH)_4^{2-}$ 络合物结合形成 ZnO ,抑制了锌电极发生钝化,提高电池的循环性能。这项工作表明,有机物质也可以作为有前途的表面改性剂来保护锌阳极。

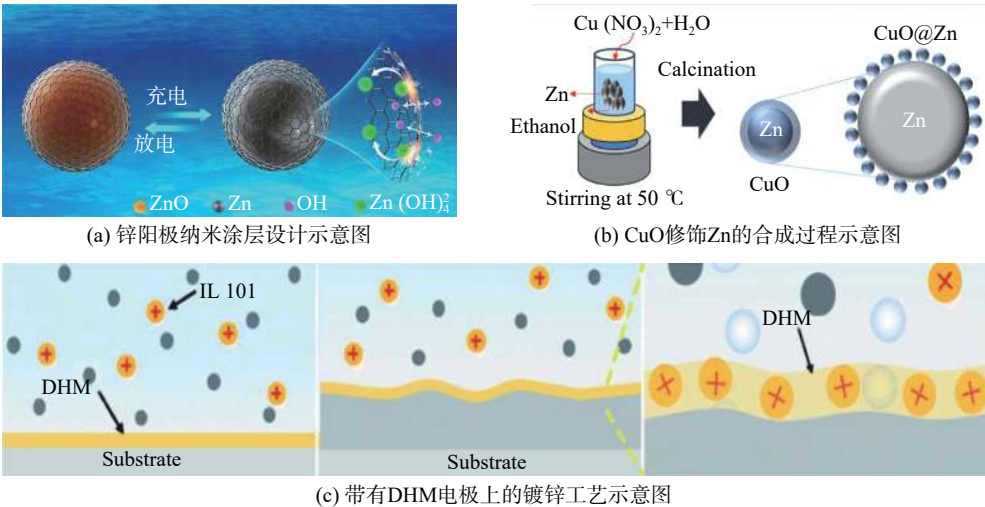


图6 锌阳极表面改性^[8, 43, 46]
Fig.6 Surface modification of zinc anode^[8, 43, 46]

3 总结与展望

锌-空气电池因其众多优点而被研究人员广泛关注, 改善锌-空气电池锌电极在工作过程中的钝化问题及钝化机理的研究仍是一项艰巨任务。研究人员通过对电解液浓度、锌盐种类、电解质添加剂、表面活性剂、锌阳极结构设计和表面改性来抑制锌阳极钝化的发生和改善锌-空气电池的性能, 已经取得了令人满意的结果, 但是还应在以下几个方面进行更深入的研究:

a. 阳极的兼容性。在阴极侧, 碱性电解质和空气中的 CO_2 反应产生不溶性碳酸盐, 堵塞多孔空气阴极的同时使其失去活性, 因此通常需要纯净的氧气, 这导致了复杂的电池设计和能量密度的进一步降低。因此开发不受空气质量影响的电解质溶液成为了研究重点。

b. 电解液的性质和行为。电解液的性质, 如稳定性、电化学窗口、离子电导率、扩散系数和 Zn^{2+} 的迁移数需要详细的表征。研究表明, 改变溶质和溶剂的类型、加入添加剂和增加锌盐的浓度都可以调节阳离子溶剂化结构。该结构可直接影响 Zn^{2+} 的扩散系数、离子电导率和锌的沉积/剥离。因此, 应该对溶剂化结构进行系统的表征, 探讨不同结构化对性能的影响。

c. 锌阳极的结构设计和表面改性已被证明很好地解决了阳极钝化问题, 接下来的主要研究方向应该是实现锌阳极材料的商业化, 进行大规模量产。

参考文献:

- [1] AETUKURI N B, JONES G O, THOMPSON L E, et al. Ion pairing limits crystal growth in metal-oxygen batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2342–2348.
- [2] CAO Z Y, ZHUANG P Y, ZHANG X, et al. Strategies for dendrite-free anode in aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(30): 2001599.
- [3] LI Y G, LU J. Metal-air batteries: will they be the future electrochemical energy storage device of choice?[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(6): 1370–1377.
- [4] SUN Y T, LIU X R, JIANG Y M, et al. Recent advances and challenges in divalent and multivalent metal electrodes for metal-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18183–18208.
- [5] ZENG Y Z, ZHANG X Y, QIN R F, et al. Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible Zn-ion batteries[J].

- Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1903675.
- [6] 陈徐. 可充电柔性锌-空气电池的组件设计与优化及性能研究 [D]. 上海: 海交通大学, 2019.
- [7] 李华. 碳载锌作为锌-空气燃料电池的阳极的性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2017.
- [8] WU Y T, ZHANG Y M, MA Y, et al. Ion-sieving carbon nanoshells for deeply rechargeable Zn-based aqueous batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(36): 1802470.
- [9] 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.
- [10] MUSTER T H, COLE I S. The protective nature of passivation films on zinc: surface charge[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(9): 2319–2335.
- [11] YI Z H, CHEN G Y, HOU F, et al. Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(1): 2003065.
- [12] ZHANG H Z, LIU Q Y, FANG Y B, et al. Boosting Zn-ion energy storage capability of hierarchically porous carbon by promoting chemical adsorption[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1904948.
- [13] HAO J W, MOU J, ZHANG J W, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn_3O_4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 170–178.
- [14] LU K, SONG B, ZHANG Y X, et al. Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance rechargeable zinc ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23628–23633.
- [15] 黄亚运, 王树林, 郑楣, 等. 石墨烯/碱式氯化锌复合材料的制备及电化学性能分析 [J]. 上海理工大学学报, 2017, 39(1): 69–74.
- [16] PENG Z, WEI Q L, TAN S S, et al. Novel layered iron vanadate cathode for high-capacity aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(32): 4041–4044.
- [17] ZHANG N, CHENG F Y, LIU Y C, et al. Cation-deficient spinel ZnMn_2O_4 cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12894–12901.
- [18] SHIN J, CHOI D S, LEE H J, et al. Hydrated intercalation for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14): 1900083.
- [19] SUN W, WANG F, ZHANG B, et al. A rechargeable zinc-air battery based on zinc peroxide chemistry[J]. *Science*, 2021, 371(6524): 46–51.
- [20] 于喆, 张建军, 刘亭亭, 等. 二次电池用局部高浓度电解质的研究进展与展望 [J]. 化学学报, 2020, 78(2): 114–124.
- [21] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible

- zinc metal anode for aqueous batteries[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543–549.
- [22] ZHANG C, HOLOUBEK J, WU X Y, et al. A ZnCl_2 water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(100): 14097–14099.
- [23] WANG P P, ZHAO F X, CHANG H, et al. Effects of BTA and TBAB electrolyte additives on the properties of zinc electrodes in zinc–air batteries[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2020, 31(20): 17953–17966.
- [24] ZHOU L H, LIU H H, LIU K L, et al. Corrosion inhibition and passivation delay action of lauroamide propylbetaine on zinc in alkaline medium[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2020, 56(8): 638–645.
- [25] LIU K L, HE P, BAI H M, et al. Effects of dodecyltrimethylammonium bromide surfactant on both corrosion and passivation behaviors of zinc electrodes in alkaline solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 199: 73–78.
- [26] ZHANG J Q, LEI Q, REN Z G, et al. A superlattice-stabilized layered CuS anode for high-performance aqueous Zinc-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 17748–17756.
- [27] REDKINA G V, KUZNETSOV Y I, ANDREEVA N P, et al. Features of zinc passivation by sodium dodecylphosphonate in a neutral aqueous solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 168: 108554.
- [28] HOSSEINI S, LAO-ATIMAN W, HAN S J, et al. Discharge performance of zinc-air flow batteries under the effects of sodium dodecyl sulfate and pluronic F-127[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 14909.
- [29] YANG H X, CAO Y L, AI X P, et al. Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(1): 97–101.
- [30] DEYAB M A. Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 292: 66–71.
- [31] GUO X X, ZHANG Z Y, LI J W, et al. Alleviation of dendrite formation on zinc anodes via electrolyte additives[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 395–403.
- [32] HUANG C, ZHAO X, LIU S, et al. Stabilizing zinc anodes by regulating the electrical double layer with saccharin anions[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2100445.
- [33] CAO L S, LI D, HU E Y, et al. Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(51): 21404–21409.
- [34] ZHONG X W, YI W D, QU Y J, et al. Co single-atom anchored on Co_3O_4 and nitrogen-doped active carbon toward bifunctional catalyst for zinc-air batteries[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 260: 118188.
- [35] CHANG G, LIU S J, FU Y N, et al. Inhibition role of trace metal ion additives on zinc dendrites during plating and stripping processes[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(23): 1901358.
- [36] KO J S, GELTMACHER A B, HOPKINS B J, et al. Robust 3D Zn sponges enable high-power, energy-dense alkaline batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(1): 212–216.
- [37] LIN H E, HO C H, LEE C Y. Discharge performance of zinc coating prepared by pulse electroplating with different frequencies for application in zinc-air battery[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 319: 378–385.
- [38] YAN Z, WANG E D, JIANG L H, et al. Superior cycling stability and high rate capability of three-dimensional Zn/Cu foam electrodes for zinc-based alkaline batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(102): 83781–83787.
- [39] YU J Y, CHEN F Y, TANG Q, et al. Ag-modified Cu foams as three-dimensional anodes for rechargeable zinc–air batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(5): 2679–2688.
- [40] WANG X W, WANG F X, WANG L Y, et al. An aqueous rechargeable Zn// Co_3O_4 battery with high energy density and good cycling behavior[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4904–4911.
- [41] 蒋巍, 梁广川, 张辉, 等. 碱性锌/空气电池阳极(锌电极)材料研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(4): 35–37, 45.
- [42] YU Y, ZUO Y X, ZHANG Z H, et al. Al_2O_3 coatings on zinc for anti-corrosion in alkaline solution by electrospinning[J]. *Coatings*, 2019, 9(11): 692.
- [43] KIM Y J, RYU K S. The surface-modified effects of Zn anode with CuO in Zn-air batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 912–922.
- [44] ZHOU Z B, ZHANG Y M, CHEN P, et al. Graphene oxide-modified zinc anode for rechargeable aqueous batteries[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 194: 142–147.
- [45] SCHMID M, WILLERT-PORADA M. Electrochemical behavior of zinc particles with silica based coatings as anode material for zinc air batteries with improved discharge capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 115–122.
- [46] HAO X, HU J G, ZHANG Z J, et al. Interfacial regulation of dendrite-free zinc anodes through a dynamic hydrophobic molecular membrane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(25): 14265–14269.
- [47] STOCK D, DONGMO S, DAMTEW D, et al. Design strategy for zinc anodes with enhanced utilization and retention: electrodeposited zinc oxide on carbon mesh protected by ionomeric layers[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(10): 5579–5588.