

高性能水系锌离子电池电解液添加剂研究进展

吴佳昆 朱裔荣*

湖南工业大学, 材料科学与工程学院 湖南株洲 412007

摘要: 水系锌离子电池 (AZIBs) 凭借着诸多优势包括本征安全性, 丰富的原材料, 环境友好性, 低成本成为了大规模储能的最佳选择。然而, 锌金属负极存在的系列挑战如枝晶生长、析氢反应 (HER) 及腐蚀副产物的生成, 降低了电池循环寿命, 在实际应用中受阻。与其他改性策略相比, 电解液添加剂因所需量少、低成本且操作简单的特点, 被人们广泛研究。本文综述了近年来电解液添加剂在稳定锌负极方面的最新进展, 系统阐述了电解液添加剂在稳定锌负极方面的关键作用。根据机理划分为三类: 溶剂化结构调控、界面静电屏蔽与吸附、以及构筑原位固态电解质界面 (SEI) 膜, 深入分析了各类添加剂在抑制活性水分解、调控沉积动力学及形成物理屏障方面的机理。最后, 对未来高性能电解液的设计与发展前景进行了展望。

关键词: 水系锌离子电池; 电解液添加剂; 溶剂化结构; 静电屏蔽; 固态电解质界面 (SEI)

前言

由于化石能源的开采与利用, 当前环境问题日益严重。各地学者都致力于寻找可供代替的清洁能源。然而, 可再生能源如风能, 太阳能不稳定的特性, 对不间断用电构成了严峻挑战, 因此需要开发随时可用的电化学储能系统予以支撑^[1]。锂离子电池因能量密度高, 循环寿命长在大规模储能领域占据了主导地位, 但锂资源含量少、有机电解液昂贵, 易燃烧等问题限制了它的进一步发展^[2], 相比之下, 水系锌离子电池展现出广阔的发展前景与优势。锌金属负极兼具高的理论体积容量 (820 mAh g^{-1}) 与适宜的氧化还原电位 (-0.76 V vs. SHE), 在地壳中的含量相对于锂来说更为丰富。这使得锌基电池成为了极具竞争力的选择^[3]。同时相较于锂电池的有机电解液, 水系电解液本身的高离子电导率赋予了电池优异的倍率性能。然而, 锌离子电解液大多呈中性或弱酸性, 锌负极在这种环境中热力学不稳定性动力学不均匀, 导致不可避免的副反应发生。具体表现为以下几种情况:

1. 析氢与腐蚀的寄生反应: 锌离子溶剂鞘是六水配位模型, 在锌离子沉积剥离的过程中, 在反应界面发生去溶剂化过程后, 配位水会与负极发生反应, 导致活性物质损耗, 诱发吸氢反应, 这将造成局部 pH 值升高同时

导致绝缘副产物 (如 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的生成, 显著增加界面阻抗。

2. 枝晶的无序生长: 沉积过程中, 受到“尖端效应”的影响, 锌离子倾向于在电场强度高、离子通量大的突起处成核并且进一步生长, 形成树枝状或苔藓状枝晶, 最终刺穿隔膜引发短路, 此外枝晶容易从电极表面脱落, 形成“死锌”, 导致容量的损失, 库伦效率的减退^[4]。

针对上述锌负极界面处存在的问题, 学术界已探索出多种解决方案。主要包含结构化负极设计、人工界面层构建以及新型电解质体系开发三大方向。结构化负极设计旨在通过引入 3D 多孔骨架 (如碳布、铜泡沫、金属有机框架衍生物等) 来增加电极的比表面积, 尽管能有效缓解体积膨胀, 但高比表面积不可避免地增加了锌与电解液的接触位点, 体系的体积能量密度也因此被削弱^[5], 此外, 复杂的 3D 集流体不仅制作工艺复杂, 也增加了电极制造成本; 人工界面层 (如 MOF 涂层) 虽能避免了电极界面与水的直接接触, 但是在长循环过程中, 锌金属反复的沉积/剥离过程中伴随着体积的变化, 容易导致涂层发生机械断裂或从基底剥离, 从而使保护层失效。同时, 引入额外的涂层往往会增加界面阻抗, 不利于电池在高倍率下的性能输出; “盐包水”电解质虽能显著抑制水活性, 但昂贵的氟化盐成本阻碍了其规模化应用^[6]。相比之下, 电解液添加剂工程是被认为最具前景的策略。通过在电解液中引入微量功能分子, 可以获得调节溶剂化结构、重构双电层或原位成膜等效果, 以极低的成本实现性能方面显著的改善^[7]。本文聚焦于电解液添加剂

作者简介: 吴佳昆, 2001 年, 男, 汉族, 湖南郴州, 在读研究生, 水系锌离子电池。

通讯作者: 朱裔荣, 1982 年, 男, 汉族, 湖南株洲, 教授, 新能源材料与储能器件。

领域的最新研究进展，对于提升负极性能的策略分类并详细讨论。为开发性能更优、更可靠的水系锌离子电池提供了前瞻性展望。

一、溶剂化结构调控策略

在稀溶液体系中，锌离子通常以六水合阳离子 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形式存在，这些高活性的配位水分子相较于自由水更容易在界面处被还原。从而诱发界面处的吸氢反应，通过引入不同类型的添加剂分子，以不同的作用机理，都能完成调控溶剂化结构的目标。要将水分子从第一溶剂化壳层中排挤出来，需要供体数高，给电子能力更强的物质与水分子竞争，一些富电子基团（如 $\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{NH}-$ 等）的有机分子往往具有此类效果。Zhang发现^[8]重构溶剂化鞘层可以通过琥珀酸（SA）中的羧基（ $-\text{COOH}$ ）与锌离子的强相互作用来实现。SA降低了 Zn^{2+} 的脱溶剂化能垒，进而增强了锌离子的沉积动力学，因为结合能更低，优先吸附于界面处使锌离子的静电势更低，有助于锌离子的均匀沉积。这种双重调节机制使得以高锰酸钾作正极时也能稳定循环3000次。除了有机分子之外，一些阴离子添加剂同样可以达成类似效果。当添加剂中含有卤素离子时，卤素离子可依靠合适的半径以及电负性，呈现出更为强烈的配位倾向。Chen等人^[9]提出了一种两性离子胆碱溴化物（ChBr）添加剂策略。研究表明，有着较小的离子半径与较强的极化能力的 Br^- ，能取代部分水分子嵌入 Zn^{2+} 的第一配位层当中，形成 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Br}_{2-x}$ 构型。这种卤素阴离子的参与使得活性水含量明显降低。Jiang等发现， Cl^- 也有着类似的作用，通过在电解液中适当增加 Cl^- 的浓度可以形成不同的溶剂化结构，对电池循环性能起到改善作用。两性离子添加剂因同时含有正负电荷基团，能够实现对阴阳离子的双重调控，更大程度的发挥添加剂分子的作用。Wu等^[10]设计了一种3-羟基-4-（三甲基铵）丁酸盐（HTMAB）添加剂。这种分子能自由电离成 $-\text{COO}^-$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ，计算结果显示羧基阴离子与 Zn^{2+} 结合能为高于水分子与锌离子的结合能，在参与溶剂化壳层重构中占据主导地位；带正电的 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 基团可以与 SO_4^{2-} 相互作用，有效抑制副产物的生成。此外，Zhang等^[11]报道了具有多功能特性的质子化三甘氨酸（ggg）。在2M ZnSO_4 电解液的微酸性环境下，ggg可以解离成两种离子，其中 COO^- 阴离子可参与溶剂化重构，取代溶剂鞘中的一个水分子， $-\text{NH}_3^+$ 则在界面吸附。引导锌离子在 $\text{Zn}(002)$ 晶面均匀沉积，因此 Zn/MnO_2 全电池的循环寿命显著提升。

二、界面静电屏蔽与吸附机制

双电层（EDL）主要由锌负极/电解质界面处的水分子构成。EDL是电化学反应发生的关键区域，其特性直接影响电极/电解质界面反应的性质。锌负极与水分子直接接触可能引发析氢反应和腐蚀等副反应。解决这一问题可通过引入非沉积型阳离子或表面活性剂，在负极表面构筑静电屏蔽层或吸附层，优化界面电场，有效抑制“尖端效应”，引导锌离子的均匀沉积。不同价态与半径的无机阳离子可以产生静电屏蔽效应，系列研究围绕此展开。Zhang等^[12]详细探究了硫酸铷的作用。 Rb^+ 还原电位比 Zn^+ 更负，不会参与氧化还原反应，同时因为吸附能更高，大半径的 Rb^+ 可以吸附在界面处形成稳固的静电屏蔽层，使得 Zn/Zn 电池在1.5 mM微量添加下就能达到6000小时的稳定循环。Cao等^[13]引入了高价阳离子 Ga^{3+} 。与单价离子相比而言， Ga^{3+} 因具有高电荷密度，在尖端产生的静电斥力会更加强劲。 Ga^{3+} 在沉积凸起尖端点位富集，引导锌离子朝向更为平滑的区域去沉积。zeta电位测试结果显示， Ga^{3+} 的存在让沉积锌颗粒间的双电层排斥作用得到了削弱。同时， Ga^{3+} 的特异性吸附改变了界面能，引导锌沿着（100）晶面生长， Zn/Zn 对称电池在20 mA cm^{-2} 电流密度下可稳定循环160小时。除无机阳离子外，具有两亲结构属性的有机阳离子表面活性剂也可以实现对负极的调控。Bayaguud等^[14]首次报道了硫酸四丁基铵（ TBA_2SO_4 ）的“疏锌排斥”机制。 TBA^+ 头部基团的正电荷提供静电屏蔽，尾部长链丁基形成疏水屏障，防止水分子与反应界面的直接接触，在0.029 g L^{-1} 的极低添加量下获得了显著的电池电化学性能提升。除阳离子外，富含孤对电子（N，O，S等）的中性有机分子亦能通过化学吸附调节界面。Tan等^[15]系统研究了吡咯的多功能性。XPS表明吡咯分子能通过含氮基团锚定于锌负极活性位点，形成富含吡咯氮基团的保护层，该保护层既能为锌提供更多的成核位点，促进锌离子均匀扩散，同时还能随着充放电过程实现动态化学吸附脱附过程。最终实现了超6000小时的循环寿命。

三、原位固态电解质界面（SEI）膜构建

不同于吸附作用，一些分子可以在锌负极表面原位生成致密、导离子且电子绝缘的SEI层，形成阻断水腐蚀的防线。在 ZnSO_4 电解液里， SO_4^{2-} 因受到溶剂化的束缚而难以分解。Wang等^[16]提出了一种巧妙的“间接诱导”策略，选用赤藓糖醇（ET）当作添加剂。ET分子借助强氢键以及螯合作用，将 Zn^{2+} 周围的水分子进行剥离，推动 SO_4^{2-} 进入第一溶剂化壳层，让 SO_4^{2-} 还原活性有了明

显的提高, 随后的电镀过程中在负极表面原位还原, 生成了富含ZnS的无机SEI层。ZnS有较高离子电导率, 既能有效促进 Zn^{2+} 传输, 同时还可以阻隔水分子侵蚀。另一种思路是引入具备特定电化学活性的“牺牲型”添加剂。Wang等^[17]设计了带有双吸电子基团(-CN和 $-SO_3$)的2-吡啶磺酸衍生物。吸电子基团的引入降低了分子的LUMO能级, 使其还原电位略高于析氢电位。因此, 在电池循环初期, 该添加剂优先于水分子在锌表面发生还原, 自组装形成一层富含有机基团与无机节点的杂化SEI膜。核磁共振技术精准捕捉了这一成膜过程, 证实了分子结构对SEI成分的可控调节。在水系环境里, SEI膜面临着两大挑战, 分别是化学稳定性方面的溶解问题与机械耐久性方面的膨胀问题。针对溶解难题, Zhang等^[18]指出, 富氟SEI(如 ZnF_2)尽管性能出色, 然而容易在水中溶解。鉴于此, 他们引入了1, 4-噻恶烷(TX)。TX分子可特异性的吸附在界面上, 将攻击SEI的水分子排斥开, 有效抑制了F物种的流失, 使得SEI层长时间保持完整。针对机械稳定性, Shi等^[19]利用阿斯巴甜诱导生成了基于ZnO的疏水SEI层。阿斯巴甜分子中的特定官能团给予了SEI层一种独特的“自修复”功能, 即当SEI因体积膨胀而破裂时, 添加剂可快速地吸附并修补裂纹。这种智能响应机制让电池在宽温域范围内(-5℃至40℃)有了卓越稳定性。Liu等^[20]提出了一种“静态-动态”混合界面模型。通过引入三乙醇胺(TEA), 在锌表面构建了一层静态的碱式硫酸锌/有机物SEI层作为物理屏障, 同时在SEI外侧形成动态的季铵盐阳离子吸附层以调节离子通量。这种双层结构的协同作用, 既保证了物理隔离效果, 又优化了动力学过程, 有效抑制了HER与枝晶生长。

四、总结与展望

本文系统梳理了水系锌离子电池电解液添加剂领域的最新进展。活性水含量能通过有机螯合、阴离子引入或两性离子设计降低。利用阳离子或表面活性剂的特异性吸附重构界面电场, 抑制尖端生长, 诱导阴离子分解或添加剂自牺牲反应构建原位SEI, 实现了锌负极与水的隔离。展望未来, 该领域仍面临诸多挑战与机遇:

1. 有机添加剂可能会引入安全隐患, 在开发高电化性能添加剂时应同步评估其安全性。每类添加剂均需在电化学性能与安全性之间寻求最佳平衡点, 以实现更广泛的应用。

2. 现阶段的研究大多是围绕过量锌与电解液展开的。而在未来, 应当把重点放在高放电深度、低N/P比以及贫电解液条件下的性能评估方面, 才能更加契合实际需求。

3. 目前报道多集中于大分子有机添加剂, 其空间位阻会阻碍 Zn^{2+} 传输动力学, 而小分子添加剂既能有效调控 Zn^{2+} 溶剂化鞘、限制游离水活性, 又对 Zn^{2+} 传输动力学影响较小, 有利于保障快速离子传输与电化学性能。

参考文献

- [1] D. Larcher, J. M. Tarascon, *Nat. Chem.* 2015, 7, 19.
- [2] J. W. Choi, D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 16013.
- [3] H. Pan, Y. Shao, P. Yan, et al., *Nat. Energy* 2016, 1, 16039.
- [4] C. Zhong, B. Liu, J. Ding, et al., *Nat. Energy* 2020, 5, 440.
- [5] W. Li, K. Wang, S. Cheng, et al., *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2000761.
- [6] F. Wang, O. Borodin, T. Gao, et al., *Nat. Mater.* 2018, 17, 543.
- [7] J. Cao, D. Zhang, X. Zhang, et al., *Energy Environ. Sci.* 2022, 15, 499.
- [8] Y. Zhang, F. Yu, et al., *J. Mater. Chem. A* 2024, 12, 12795.
- [9] X. Chen, S. Li, K. Wang, et al., *Energy Storage Mater.* 2024, 73, 103869.
- [10] X. Wu, Y. Xia, S. Chen, et al., *EcoMat* 2024, 6, e12438.
- [11] J. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2024, 34, 2316371.
- [12] X. Zhang, J. Chen, H. Cao, et al., *Small* 2023, 19, 2303906.
- [13] J. Cao, Y. Jin, H. Wu, et al., *Adv. Energy Mater.* 2024, 14, 2400398.
- [14] A. Bayaguud, X. Luo, Y. Fu, et al., *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 3012.
- [15] H. Tan, P. Wang, G. Yuan, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 2024, 676, 582.
- [16] K. Wang, T. Qiu, L. Lin, et al., *ACS Energy Lett.* 2024, 9, 1000.
- [17] Y. Wang, Y. Kong, L. Qi, et al., *Energy Storage Mater.* 2025, 81, 104544.
- [18] Y. Zhang, S. Shen, K. Xi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202407067.
- [19] Y. Shi, Y. Liu, R. Chang, G. Zhang, et al., *Nano-Micro Lett.* 2025, 17, 254.
- [20] B. Liu, L. Yu, Q. Xiao, S. Zhang, et al., *Chem. Sci.* 2024, 15, 16118.