

引文格式:胡倚嘉,卢超.水系锌离子电池硫酸锌电解液添加剂的研究进展[J].中国有色冶金,2025,54(6):80-90.

HU Yijia, LU Chao. Progress of zinc sulfate electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 80-90.

水系锌离子电池硫酸锌电解液添加剂的研究进展

胡倚嘉, 卢超

(成都大学 机械工程学院, 四川 成都 610106)

[摘要] 水系锌离子电池(AZIBs)因其高比容量、卓越安全性和经济优势成为极具发展潜力的新一代电化学储能装置,但是 $ZnSO_4$ 电解液体系存在电压窗口较窄、离子传输性欠佳、高水活性易诱发锌负极腐蚀钝化及锌枝晶生长等问题,极大阻碍了AZIBs的性能提升及工业化应用。诸多学者采用在 $ZnSO_4$ 电解液中引入添加剂的方式进行改性。在电解液中引入有机添加剂(壳聚糖、D-木糖、四氢糠醇等),是通过构建动态界面保护层、重构溶剂化结构、抑制副反应等机制,有效提升电池循环寿命与离子传输性能,部分改性电池循环次数可达数千小时;在电解液中引入无机添加剂(硫酸氧钒、三磷酸五钾、氯化铈等),是借助离子协同效应、诱导晶体取向生长及原位形成致密SEI层,实现了锌的均匀沉积与电极保护,显著改善了电池的容量与倍率特性;在电解液中引入离子添加剂(十六烷基三甲基硫酸氢铵、碳酸氢铵、水杨酸铵等),是通过静电屏蔽、pH缓冲、优化界面电荷分布等作用,高效抑制锌枝晶生长与析氢反应,拓宽电解液电化学窗口;在电解液中引入聚合物添加剂(聚丙烯酸、聚乙烯亚胺、碳化聚合物等),是通过选择性吸附、调节界面电场、降低去溶剂化势垒等方式,优化电极/电解液界面环境,大幅提升电池的循环稳定性与可逆性。在电解液中引入添加剂的方式针对性地解决了 $ZnSO_4$ 电解液的部分关键问题,但仍然存在各类添加剂作用机制尚未完全明确,单一添加剂难以同时破解电解液所有缺陷等问题,且AZIBs的长期循环稳定性、规模化应用适应性等仍需进一步验证;未来,还需从开发多功能型添加剂(锌沉积调控、双界面钝化、溶剂化结构重构)、复合型添加剂(多组分杂化协同、成分/浓度优化)等方面进行深入研究,来提升AZIBs的性能及推进其工业化应用。

[关键词] 水系锌离子电池(AZIBs);电压窗口窄;离子传输性差;锌负极腐蚀;有机添加剂;无机添加剂;离子添加剂;聚合物添加剂

[中图分类号] TM912

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2025)06-0080-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.007

当前,人类社会的快速发展造成石化资源的日渐枯竭与生态环境的不断恶化,碳达峰和碳中和的愿景进一步加大了环境保护的紧迫性,全球对能源领域的关注重点已转向可再生能源的高效转换与储存^[1-3]。金属离子电池以其高功率/能量密度、长服役寿命和高性价比等特性,被认为是一类应用潜力

巨大的高效电化学储能装置^[4]。其中,锂离子电池凭借其高能量密度在大规模智能电网和便携式储能系统中占据着主导地位。然而,锂资源稀缺所导致的成本较高以及有机电解液有毒易燃带来的安全隐患问题限制了其持续发展^[5]。近年来,钠、钾等与锂同族的金属离子电池以及以锌、镁、铝、钙为代表的多价金属离子电池凭借其资源储量丰富、绿色环保、成本低廉等特性已成为新型储能电池的研究热点。其中,基于水性电解液的水系锌离子电池(AZIBs)具有能量效率高、制作简易、安全性高、经济可持续性好等优势,且此类电池采用高理论比容量(820 mAh/g 或 5 854 mAh/L)和低氧化还原电位

[收稿日期] 2025-08-28

[第一作者] 胡倚嘉(2002—),男,四川广安人,硕士研究生,主要研究方向为水系锌离子电池电解液。

[通信作者] 卢超(1985—),男,湖北咸宁人,博士,副教授,主要从事新型储能电池材料、功能纳米复合材料方面的研究。

[基金项目] 成都大学人才工程科研启动项目(2081921012)。

(-0.762 V vs 标准氢电极)的金属锌为负极,使得 AZIBs 有望成为锂离子电池的理想替代品^[6-10]。

当前,基于 ZnSO_4 电解液的 AZIBs 因具有成本低廉、安全性优异和稳定性良好的特点而备受研究人员关注。然而, AZIBs 的商业化应用受限于锌枝晶生长、电极/电解质界面副反应和正极材料溶解等问题^[11-13]。鉴于此,研究人员通过电解液添加剂、电极材料设计、新型电解质体系开发等策略对电池进行性能优化^[12,14,15]。与其他方法相比,在 ZnSO_4 电解液中引入添加剂以提升电池性能的研究更有利于 AZIBs 的商业化应用^[16,17]。近年来,关于 AZIBs 中 ZnSO_4 电解液添加剂的研究已取得显著进展,但目前仍缺乏对该研究领域的系统性综述。因此,本文首先梳理了 AZIBs 体系中 ZnSO_4 电解液存在的主要问题,然后对电解液添加剂进行分类,总结了不同类型添加剂的作用机理及其对电池性能的调控效果。最后,对未来电解液添加剂的发展方向与趋势进行了展望。

1 硫酸锌电解液存在的主要问题

1.1 电化学窗口较窄

由于析氢反应和析氧反应的存在,水系电池的电化学稳定窗口受到限制。纯水的电化学稳定窗口较窄,通常在 1.23 V 左右,而 ZnSO_4 电解液作为水系电解液的一种,也存在类似问题,导致 AZIBs 的工作电压范围受限,一般只能在 2 V 以下工作^[18]。此外,在充放电过程中, ZnSO_4 电解液容易发生副反应,生成如氢氧化锌 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)、碱式硫酸锌水合物 ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 简称 ZHS) 等副产物,这些副反应会消耗电解液中的锌离子 (Zn^{2+}) 和水分子,改变电解液的成分和性质^[19]。

1.2 离子导电性较差

在 ZnSO_4 电解液中, SO_4^{2-} 较大的离子半径和较高的电荷密度使得其在电解液中的迁移速率较慢。而 SO_4^{2-} 的缓慢迁移会形成局部浓度梯度,增加电池内阻,进而降低电解液的整体离子电导率^[20]。电解液中 Zn^{2+} 的主要存在形式是具有溶剂化鞘层结构的六水合锌离子 ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), 该结构具有较大的溶剂化半径和强溶剂化能,使得 Zn^{2+} 在电解液中的迁移受到水分子的束缚,且在电极/电解质界面处的电荷迁移阻抗较大,脱溶剂化过程变得困难,降低了 Zn^{2+} 的传输和反应动力学,限制了 AZIBs 的充放电速率以及功率密度^[12,21]。

1.3 对锌负极的影响

AZIBs 中的锌负极在 ZnSO_4 电解液中存在枝晶生长、析氢和钝化等问题(图 1)。首先, Zn^{2+} 在 ZnSO_4 电解液中的沉积过程需要先脱去溶剂化鞘层才能接近电极表面, Zn^{2+} 在阴极获得电子发生还原反应,生成锌金属;在锌的溶解过程中,锌金属阳极失去电子发生氧化反应,生成的 Zn^{2+} 进入溶液迅速与水分子溶剂化,形成稳定的溶剂化离子 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。在此循环过程中, Zn^{2+} 难以实现均匀分布,由此引起锌枝晶的生长。研究表明,电解液中 Zn^{2+} 浓度过低或过高均会加剧枝晶生长。在低浓度条件下, Zn^{2+} 供应不足;而在高浓度条件下,局部浓差极化现象加剧^[22]。其次, ZnSO_4 电解液的酸性环境会促使锌阳极在充电过程中发生析氢反应,消耗电解液中的水分,改变电解液浓度,同时腐蚀锌阳极,降低库仑效率和循环稳定性^[23]。此外, ZnSO_4 电解液的弱酸性环境以及锌的热力学不稳定性,会使锌负极在电解液中吸收溶解氧,形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 随后与 SO_4^{2-} 结合生成 ZHS, 最终在锌负极表面形

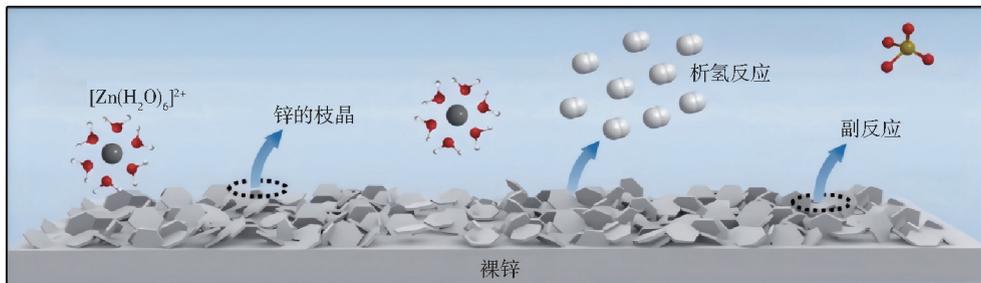


图 1 ZnSO_4 电解液中锌负极存在的主要问题^[28]

Fig. 1 Main problems existing in zinc anode of ZnSO_4 electrolyte

成由锌的氧化物、氢氧化物和硫酸盐组成的钝化膜^[24,25]。这种疏松多孔的钝化层不仅无法抑制副反应,反而会增加电极极化,破坏电极表面的均匀性,减少电化学活性比表面积,进而加剧枝晶生长,导致锌负极的不可逆容量损失和寿命衰减^[26,27]。

2 硫酸锌电解液添加剂

电解液中引入添加剂作为一种成本低廉且操作简便的改性策略,可以调控电极/电解液界面的化学和电化学性质,抑制不良副反应,是提升 AZIBs 综合性能的重要途径^[29]。目前,ZnSO₄ 电解液添加剂的种类及作用机理主要有如下几种。

2.1 有机添加剂

有机添加剂通过改变 Zn²⁺ 的溶剂化结构,来调节电解液的离子传输性能,提高电导率并抑制副反应,拓宽电化学窗口;同时可在锌阳极表面形成保护层,减少锌枝晶生长和界面副反应,从而提高锌阳极的循环稳定性和可逆性;此外,有机添加剂还能改善 Zn²⁺ 的沉积行为,使其均匀沉积,降低电极表面的不均匀性。Li 等^[30]提出在 ZnSO₄ 电解液中加入极低含量的壳聚糖(CHI)来保护电池。富含极性基团的 CHI 分子能够自发吸附在电极和新沉积层表面,形成动态界面保护层,有效屏蔽水的侵蚀,提升电池的防腐性能(见图 2(a));此外,CHI 分子中的其他基团能通过配位作用与 Zn²⁺ 离子结合,促进捕获→扩散→沉积过程,有效改善了 ZnSO₄ 电解液的离子传导性能。引入 CHI 添加剂后 Zn//MnO₂ 全电池的 electrochemical performance 要得到明显改善,不对称和对称电池在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下循环 600 次仍具有 99.3% 的平均库仑效率(CE)以及超过 1 380 h 的长循环寿命。Wang 等^[31]将 D-木糖(DX)作为多功能添加剂引入 ZnSO₄ 电解液中以获得可逆的 AZIBs。由于 DX 在阳极表面的优先吸附以及氢键网络的重建,使得阳极的副反应被有效抑制,同时金属锌的沉积行为得到调节(图 2(b))。对于 MnO₂ 阴极,DX 的吸附有助于界面电荷转移,增加反应活性位点,促进去溶剂化过程,从而提高了电池容量比并改善其动力学性能;此外,添加 DX 后电解液的 pH 值略有增加,为正极材料提供了更稳定的环境。得益于这些优点,DX 优化后的 Zn//Zn 对称电池在 5 mA·cm⁻² 下展示出 6 912 h 的寿命,并具有 17.28 Ah·cm⁻² 的超高容量,DX 优化后的 Zn//Cu 电池在 2 mA·cm⁻²

循环 2 000 h 后的 CE 高达 99.91%。Zhai 等^[32]将含有羟基(—OH)和醚键(—C—O)的四氢糠醇(THFA)作为双官能团型电解液添加剂,通过强烈抑制副反应和锌枝晶使 AZIBs 获得超长寿命(见图 2(c))。THFA 分子通过双位点氢键相互作用锚定水分子:—OH 基团提供氢键,而—C—O 基团则接受水分子,通过破坏原始的氢键网络来限制自由水的活性;此外,THFA 中的两个 O 原子作为双溶剂化位点,可取代 [Zn(H₂O)₆]²⁺ 中的两个水分子形成新的溶剂化结构 [Zn(H₂O)₄(THFA)]²⁺,这减少 Zn²⁺ 在沉积过程中锌阳极表面活性水的含量,有效抑制了析氢反应,拓宽了电化学窗口。结果表明,添加 2% THFA 的 Zn//Zn 对称电池在 0.5 mA·cm⁻² 和 0.5 mAh·cm⁻² 的条件下寿命为 8 800 h,远远超过纯 ZnSO₄ 电解液(150 h)。Chen 等^[33]引入了一种新的多功能添加剂四乙基碘化铵(TEAI)以抑制 AZIBs 中的副反应和锌枝晶的形成。与传统的电解液添加剂不同,TEAI 分子不仅可优先与 Zn²⁺ 配位形成 [Zn(H₂O)₅(TEAI)]²⁺ 来改变 Zn²⁺ 的溶剂化环境,从而改善离子传导性能,还在锌阳极上构建富碘的固体电解质界面膜(SEI),重塑电场分布并调节锌阳极表面的 Zn²⁺ 通道,改变 Zn²⁺ 的沉积行为,最终显著提高 AZIBs 的循环寿命(图 2(d))。由于 TEAI 分子的加入,Zn//Zn 对称电池在 5 mA·cm⁻² 和 1 mAh·cm⁻² 条件下的运行时间超过 3 500 h。此外,V₂O₅//Zn 全电池在 1 A·g⁻¹ 电流密度下初始比容量高达 381 mAh·g⁻¹,且在 800 次循环后仍保持着 102 mAh·g⁻¹ 的容量。

2.2 无机添加剂

无机添加剂通过离子协同效应、晶体取向诱导或调节配位状态,可调控 Zn²⁺ 的沉积位置,抑制锌枝晶生长,实现均匀的锌沉积。锌在负极上的沉积通常以(101)晶面为主,此晶面在电沉积过程中表现出较快的沉积动力学^[34]。然而,这种快速的锌沉积特性也会导致锌离子在电极表面的不均匀沉积,尤其是在高电流密度下更易引发锌枝晶的形成。相比而言,锌的(002)晶面具有最低的表面能和最高的析氢能垒,这种特性使得(002)晶面在电沉积过程中更倾向于形成平整的沉积层,从而有助于抑制锌枝晶的生长^[35,36]。此外,无机盐类添加剂还能与锌负极反应生成致密 SEI 层,抑制负极副反应,进一步保障 Zn²⁺ 的均匀沉积。例如,Yoo 等^[37]使用硫酸

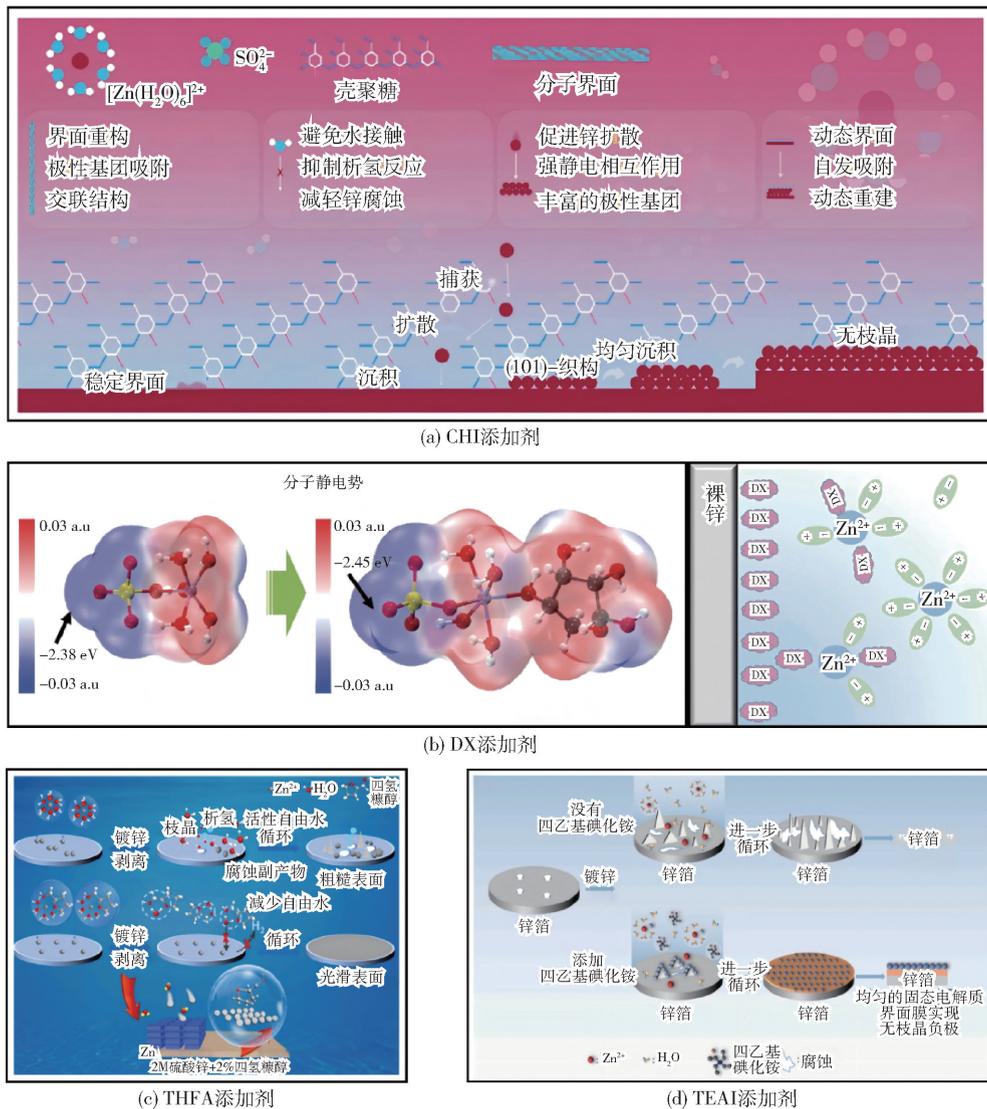


图2 ZnSO_4 电解液中(a) CHI 添加剂^[30], (b) DX 添加剂^[31], (c) THFA 添加剂^[32]和(d) TEAI 添加剂^[33]的作用机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the influence mechanism of (a) CHI additive^[30], (b) DX additive^[31], (c) THFA additive^[32] and (d) TEAI additive^[33] in ZnSO_4 electrolyte solution

氧钒(VOSO_4)电解液添加剂在锌阳极表面形成自组装的保护层,防止循环过程中钒在 V_2O_5 阴极处的溶解。 $\text{V}_2\text{O}_5//\text{Zn}$ 电池在充电期间暴露出锌的(002)晶面,削弱了腐蚀和析氢反应,拓宽了电化学窗口并减缓了副产物ZHS和ZVH($\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的生成(图3(a))。此外, VOSO_4 通过抑制阴极中钒的溶解来保护阴极,在 V_2O_5 中间层中嵌入水分子来促进 Zn^{2+} 在界面的扩散,提高阴极的电化学动力学。因此,采用 VOSO_4 添加剂的 $\text{V}_2\text{O}_5//\text{Zn}$ 电池表现出更高的放电容量($1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量为 $590 \text{ mAh} \cdot$

g^{-1})和倍率能力($5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量为 $420 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),电池的循环寿命延长了400次。Yu等^[38]将三官能的三磷酸钾(KTPP)加入 ZnSO_4 电解液中,以显著提高锌阳极的循环可逆性。KTPP能够在锌阳极表面诱导离子传导并形成牢固的SEI膜,有效抑制锌阳极与水的直接接触。此外,KTPP阴离子(TPP^{3-})能够自发地与 Zn^{2+} 形成可溶性络合物以调节 Zn^{2+} 的溶剂化结构。在此过程中, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中水分子会被 TPP^{3-} 取代并逐步形成 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{TPP}]^-$ 、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TPP}]^-$ 和 $[\text{Zn}$

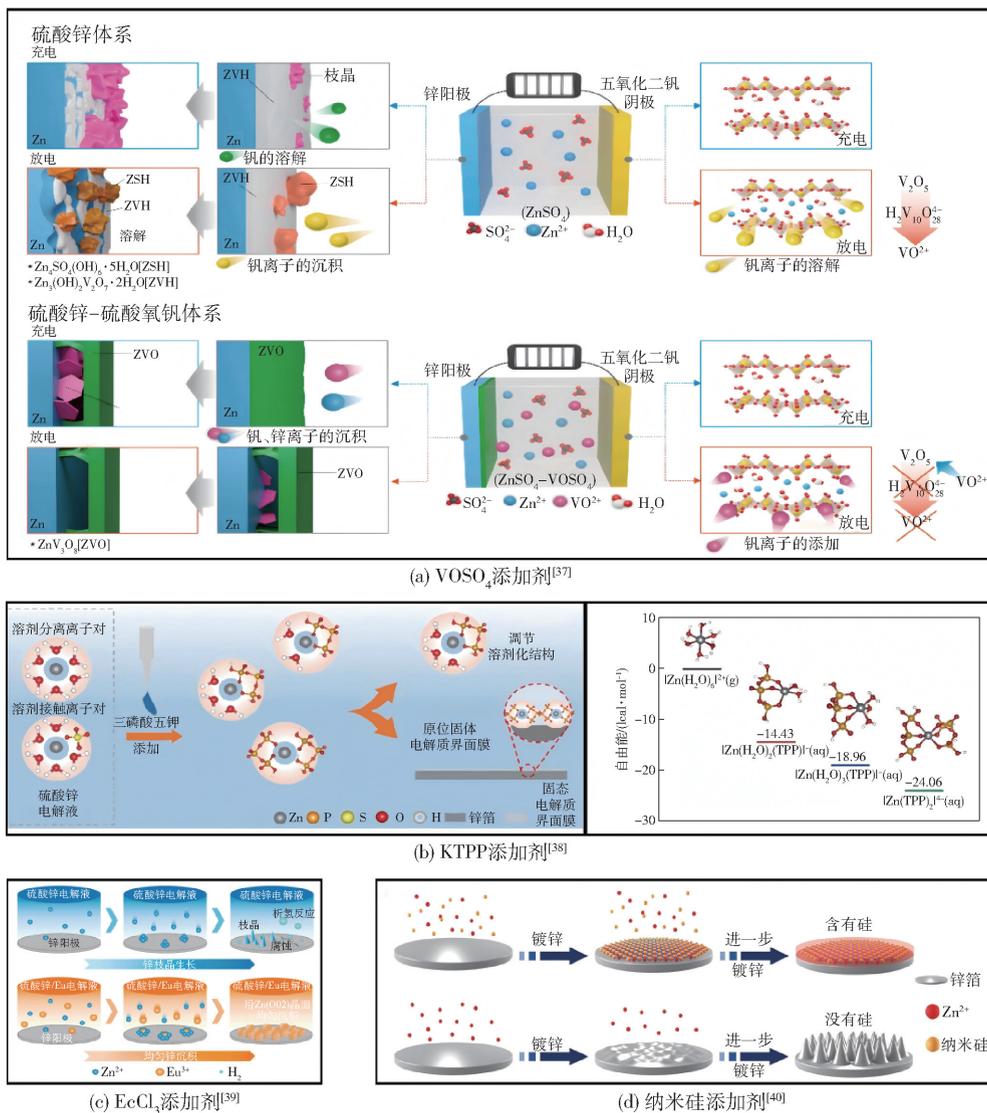


图 3 $ZnSO_4$ 电解液中 (a) $VOSO_4$ 添加剂^[37], (b) K TPP 添加剂^[38], (c) $EuCl_3$ 添加剂^[39] 和 (d) 纳米硅添加剂^[40] 的作用机理示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of the influence mechanisms of (a) $VOSO_4$ additive^[37], (b) K TPP additive^[38], (c) $EuCl_3$ additive^[39], and (d) nano-silicon additive^[40] in the $ZnSO_4$ electrolyte solution

(TPP)₂]⁴⁻, 这有效抑制了与水的副反应并改善了离子传输性能; K TPP 中的钾离子 (K⁺) 可吸附于锌阳极表面的尖端, 通过静电屏蔽作用诱导锌的均匀沉积 (图 3 (b))。因此, 添加 K TPP 后的 Zn//Zn 对称电池在 40/20 mA·cm⁻² 的大电流密度下实现了 6 400/7 200 mAh·cm⁻² 的超高容量。此外, 添加 K TPP 后的 Zn//MnO₂ 全电池表现出优异的循环性能, 800 次循环后 CE 接近 100%。Zhang 等^[39] 探索了一种低成本、高效且无毒的氯化铕 (EuCl₃) 电解液

添加剂用于稳定 AZIBs 性能。作为典型的稀土卤化物, EuCl₃ 能够诱导锌沿 Zn(002) 晶面优先沉积, 同时抑制枝晶的生长及其他副反应的发生 (图 3 (c))。ZnSO₄ 电解液加入 EuCl₃ 的 Zn//Zn 对称电池在电流密度为 1 mA·cm⁻² 且容量密度为 1 mAh·cm⁻² 条件下实现了 2 400 h 长循环, 在 5 mA·cm⁻² 和 2 mAh·cm⁻² 苛刻条件下的循环寿命达 3 000 h。Wu 等^[40] 采用硅纳米颗粒作为电解液添加剂, 用于保护金属锌阳极免受腐蚀并诱导 Zn²⁺ 的均匀沉积。硅

纳米颗粒表面因空气中的氧气和水分氧化而形成天然的羟基化层,电解液中的硅纳米颗粒均匀分布在锌阳极表面, $\text{Si}-\text{OH}$ 与 Zn^{2+} 离子相互作用原位形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ 交联结构。该结构调节界面电荷分布,降低锌沉积的成核能垒,可有效抑制锌枝晶生长(图3(d))。因此,电解液中加入纳米硅后, $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了1 250次的稳定循环, $\text{Zn}//\text{NaV}_3\text{O}_8$ 全电池则具有 $250\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量,并在长期循环后显著提高了容量保持率。

2.3 离子添加剂

离子添加剂既可以调节电解液的离子浓度,还可以提升电解液离子电导率,抑制锌枝晶的生长;同时,离子添加剂还能形成保护层,减少锌的副反应;部分离子添加剂还能可逆捕获 H^+/OH^- ,稳定固/液界面的pH值,抑制锌负极的腐蚀和析氢行为,拓宽电解液的电化学窗口。例如, Gan 等^[41]首次提出将 $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的微量阳离子表面活性剂十六烷基三甲基硫酸氢铵($\text{CHN}(\text{HSO}_4)$)作为添加剂应用于 ZnSO_4 电解液中。 $\text{CHN}(\text{HSO}_4)$ 对锌电极展现出良好的缓蚀能力,最大缓蚀率超过90%。其长链 CHN^+ 阳离子优先吸附在锌表面,显著抑制了水诱导的副反应,增加了反应活性。此外, CHN^+ 阳离子可在锌电极表面形成静电屏蔽层,通过调节 Zn^{2+} 的初始成核来抑制 Zn^{2+} 横向扩散引起的尖端效应,有效抑制电池循环过程中锌枝晶的生长(图4(a))。结果发现,添加微量 $\text{CHN}(\text{HSO}_4)$ 的 $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.5\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下实现了无锌枝晶的3 000 h稳定循环,优化后的 $\text{Zn}//\text{Cu}$ 半电池展现出99.6%的高库伦效率。张晓琴^[42]采用 Rb_2SO_4 添加剂来优化 ZnSO_4 电解液。大体积的 Rb^+ 由于较大的吸附能比水分子更容易吸附在锌金属表面,能形成更大的静电屏蔽面积,促使 Zn^{2+} 沿锌阳极表面均匀沉积,同时将水分子与锌金属隔离,调节阳极/电解液界面,减轻副反应的发生,拓宽了电化学窗口(图4(b))。添加 1.5 mmol/L Rb_2SO_4 的 $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.25\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下循环时间超过6 000 h,比未添加 Rb_2SO_4 的 $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池(300 h)长20倍。 Liu 等^[43]采用低成本的碳酸氢铵(NH_4HCO_3)作为 ZnSO_4 电解液的双离子型添加剂,以减轻锌枝晶的形成并抑制副反应。 NH_4^+ 和 HCO_3^- 会优先吸附在锌阳极上,避免锌和水的直接接触,抑制了析氢反应,扩大了电

池的电化学窗口; NH_4^+ 和 HCO_3^- 还可稳定pH,抑制副反应,最终获得无枝晶的锌金属阳极(图4(c))。电解液中添加 NH_4HCO_3 后, $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 可稳定运行3 000 h, $\text{Zn}//\text{Cu}$ 电池在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下可维持1 000次稳定循环。 Lv 等^[44]用水杨酸铵(AS)作为 ZnSO_4 电解液的双离子型添加剂。AS中的 NH_4^+ 和 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ 可协同稳定电极/电解质界面的pH值,有效抑制析氢反应,拓宽电池的工作电压。而且,AS添加剂能够取代 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的水分子形成两种新的溶剂化结构 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH})]^{2+}$,这一过程可优化 Zn^{2+} 的溶剂化结构,改善离子传输性能; NH_4^+ 优先于水分子吸附在锌阳极表面,屏蔽了“尖端效应”并引导了 Zn^{2+} 均匀沉积;此外, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ 在循环过程中与阴极中的 Zn^{2+} 共插层,增加了电池的可逆容量(图4(d))。在AS添加剂的作用下, $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了700 h的高度可逆循环; $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}//\text{Zn}$ 全电池也实现了更高的容量和更长的循环寿命。

2.4 聚合物添加剂

聚合物添加剂能够选择性吸附于锌的沉积位点,诱导锌负极附近离子浓度和电场分布的均匀化,优化锌负极与电解液的界面环境,遏制锌枝晶的生长。同时,聚合物添加剂还能降低锌负极的腐蚀与钝化程度,显著提升电池的循环稳定性和库仑效率。 乔世哲 ^[45]采用痕量的聚丙烯酸(PAA)作为添加剂,有效延长AZIBs的循环寿命。PAA分子通过化学作用优先吸附在锌金属表面,形成一层双分子层,其富含的 $-\text{OH}$ 基团能够有效排斥水分子,降低 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的去溶剂化势垒。此外,吸附在锌金属表面的PAA分子积累大量负电荷,改善了锌金属表面的静电场,帮助实现 Zn^{2+} 均匀沉积,并进一步促进去溶剂化过程(图5(a))。添加PAA的 $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下稳定循环了超过4 600 h, $\text{Zn}//\text{MnO}_2$ 全电池也展示出超过1 000 h的循环时间。 王静 ^[46]采用亲水性的聚乙烯亚胺(PEI)作为电解液添加剂,这种添加剂可增加锌负极附近 Zn^{2+} 沉积扩散层的厚度,抑制锌枝晶的生成,从而确保沉积层紧密平整(图5(b))。 ZnSO_4 电解液中含PEI的 $\text{Zn}//\text{Zn}$ 对称电池在 1 mA

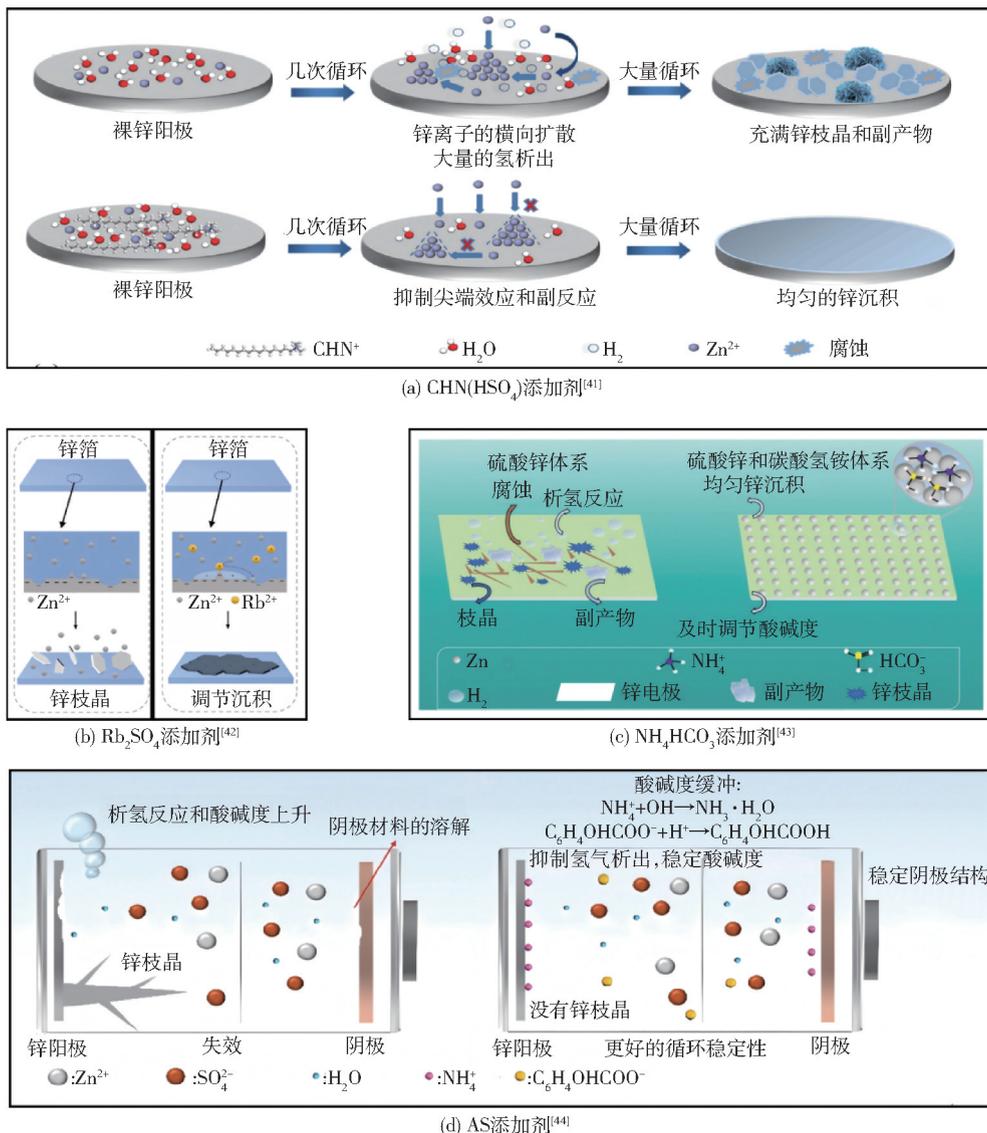


图 4 ZnSO₄ 电解液中 (a) CHN(HSO₄) 添加剂^[41], (b) Rb₂SO₄ 添加剂^[42], (c) NH₄HCO₃ 添加剂^[43] 和 (d) AS 添加剂^[44] 的作用机理示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of the influence mechanisms of (a) CHN(HSO₄) additive^[41], (b) Rb₂SO₄ additive^[42], (c) NH₄HCO₃ additive^[43] and (d) AS additive^[44] in the ZnSO₄ electrolyte solution

·cm⁻²和0.5 mAh·cm⁻²的条件下可循环1800 h。王雯晨^[47]合成了一种富含氮(N)、氧(O)官能团的碳化聚合物点(CPDs),并将其作为电解液添加剂用于稳定锌阳极(图5(c))。CPDs表面的丰富官能团能够通过静电作用与Zn²⁺结合形成团簇,降低锌沉积势垒,并以共沉积的方式诱导Zn²⁺均匀沉积。此外,CPDs中的N、O官能团可与水分子通过氢键相互作用,降低水的反应活性,抑制析氢行为,扩大了电化学窗口并提高了锌阳极的抗腐蚀性能。添加0.2 mol·L⁻¹ CPDs后,Zn//MnO₂全电池在0.5 mA·

g⁻¹循环600次后的容量高达193 mAh·g⁻¹,远高于无添加剂的全电池容量(145 mAh·g⁻¹)。

3 总结与展望

3.1 结论

硫酸锌(ZnSO₄)水溶液作为AZIBs的主流电解液,虽具有价格低廉、制备简易、化学/电化学性质稳定且环保无毒的优势,但ZnSO₄电解液体系的固有缺陷仍严重制约着AZIBs的性能提升与工业化应

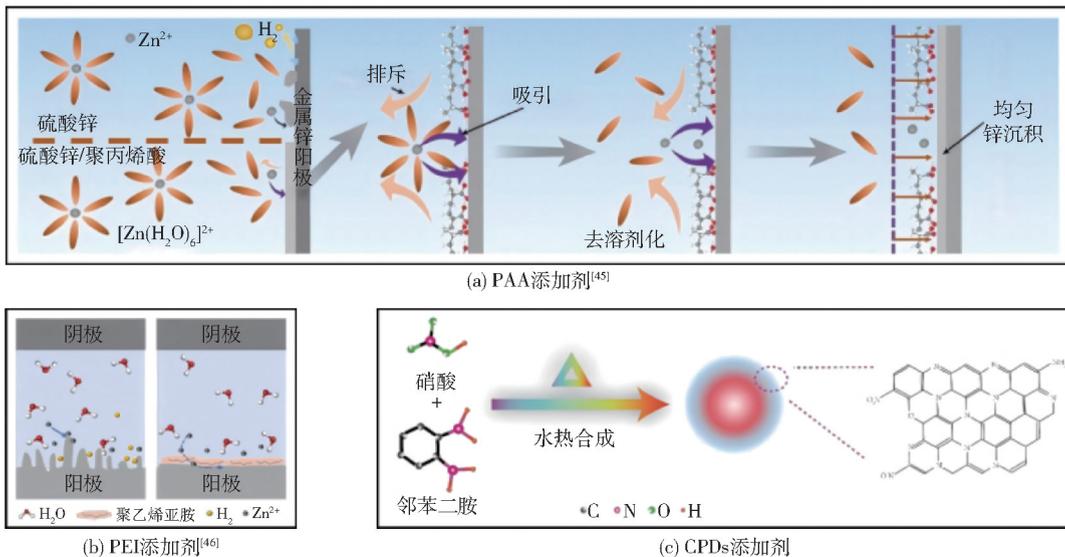


图5 ZnSO_4 电解液中(a) PAA 添加剂^[45], (b) PEI 添加剂^[46]的作用机理示意图和 (c) CPDs 添加剂^[47]的设计思想

Fig. 5 Schematic diagrams of the influence mechanisms of (a) PAA additive, (b) PEI additive and design idea of (c) CPDs additive

用。其一, 电化学窗口较窄, 受析氢、析氧反应及副产物生成影响, 限制了高电压正极材料的匹配与电池能量密度提升; 其二, 离子导电性欠佳, SO_4^{2-} 迁移缓慢及 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的强溶剂化效应导致离子电导率不足, 影响电池倍率性能; 其三, 高水活性诱发锌负极腐蚀、钝化及枝晶生长, 显著降低电池循环稳定性。

针对上述问题, 电解液添加剂改性策略已成为 AZIBs 领域的研究热点并取得诸多进展, 具体总结如下: 在有机添加剂方面, 壳聚糖、D-木糖、四氢糠醇等通过构建动态界面保护层、重构溶剂化结构、抑制副反应等机制, 有效提升了电池循环寿命与离子传输性能, 部分改性电池循环次数可达数千小时; 无机添加剂领域, 硫酸氧钒、三磷酸五钾、氯化铈等借助离子协同效应、诱导晶体取向生长及原位形成致密 SEI 层, 实现了锌的均匀沉积与电极保护, 显著改善了电池的容量与倍率特性; 离子添加剂中, 十六烷基三甲基硫酸氢铵、碳酸氢铵、水杨酸铵等通过静电屏蔽、pH 缓冲、优化界面电荷分布等作用, 高效抑制锌枝晶生长与析氢反应, 拓宽了电解液电化学窗口; 聚合物添加剂方面, 聚丙烯酸、聚乙烯亚胺、碳化聚合物点等通过选择性吸附、调节界面电场、降低去溶剂化势垒等方式, 优化了电极/电解液界面环境, 大幅

提升了电池的循环稳定性与可逆性。四类添加剂均通过界面调控、离子溶剂化结构优化、抑制副反应等核心作用路径, 针对性解决了 ZnSO_4 电解液的部分关键问题, 为 AZIBs 性能提升提供了多样化的技术方案。但当前研究仍存在不足, 各类添加剂的作用机制尚未完全明确, 单一添加剂难以同时破解电解液所有缺陷, 且在长期循环稳定性、规模化应用适应性等方面仍需进一步验证, 为后续研究指明了重点突破方向。

3.2 展望

当前, 尽管 ZnSO_4 电解液添加剂研究已在改善 AZIBs 界面稳定性、抑制锌枝晶等方面取得一定进展, 为电池性能优化提供了有效支撑。但单一添加剂功能有限、作用机制未完全明晰、规模化适配性不足等问题仍亟待解决, 未来仍需在开发多功能型添加剂和探索复合型添加剂方面进行深入研究 (图 6)。

1) 开发多功能型添加剂。针对 ZnSO_4 电解液开发具有多功能特性的添加剂是富有挑战性且潜力巨大的研究方向。其一, 采用锌沉积调控措施。在电解液中添加亲锌的有机分子 (如壳聚糖、聚乙二醇), 通过吸附在锌阳极表面形成均匀电场来促进锌离子均匀沉积并抑制锌枝晶生长; 同时, 某些有机

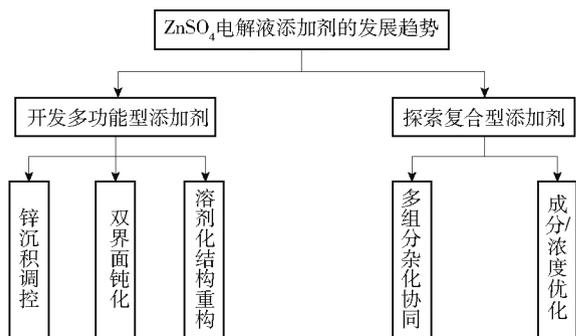


图6 AZIBs中 ZnSO_4 电解液添加剂的未来发展趋势

Fig. 6 Development trend of ZnSO_4 electrolyte additive in AZIBs

分子(如葡萄糖酸盐在电解液中电离出的葡萄糖酸根)可取代锌离子周围的部分结合水,形成的络合物可降低锌离子的去溶剂化能,提升锌沉积动力学和电解液离子电导率。其二,采取双界面钝化技术。比如在电解液中引入含多官能团的离子液体,既可以调节电解液黏度来增强宽温域性能,还可以利用阴离子在正极表面的吸附来抑制电极溶解、利用阳离子在负极形成疏水保护膜来减缓副反应,同步抑制析氢和腐蚀。其三,采用溶剂化结构重构策略。利用配位能力强的极性分子(如含氮、氧等杂原子的有机化合物)重构锌离子溶剂化鞘层,减少活性水分子数量,降低析氢电位的同时还可在电极表面形成致密SEI膜,抑制锌枝晶和副反应发生,提升电池循环寿命。

2)探索复合型添加剂。通过理论模拟计算(如第一性原理计算、分子动力学模拟)和先进表征技术(如原位金相光学显微镜、原位拉曼光谱),深入解析 ZnSO_4 电解液中各添加剂对电池性能的影响机理,根据添加剂的类型与作用机理,选取多种添加剂进行复配。其一,采用多组分杂化协同策略。比如将有机添加剂与无机添加剂进行组合使用,既可利用无机添加剂在优化电极/电解液界面电场分布、促进离子迁移传输方面的优势,还能发挥有机添加剂在锌阳极表面的易成膜性和对电解液中水分子的调控作用,协同提升电池的综合性能;或者选取无机添加剂或有机添加剂中的一种,将其与离子添加剂复配使用,在发挥前述添加剂作用的同时,还能借助离子添加剂的静电屏蔽效应诱导锌离子的均匀沉积、抑制析氢副反应、减缓电极腐蚀,同时实现界面

电场优化和保护电极结构的优良效果。其次,对成分/浓度进行优化。通过优化添加剂配方,对电解液添加剂的浓度和比例进行优化调整,通过实验系统总结出不同浓度和添加比例下电池的能量密度、循环寿命、充放电速率等电化学性能,通过精确的设计实现电池性能的最优化。

[参考文献]

- [1] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. Nature Materials, 2017, 16(1): 16-22.
- [2] 王鹏,张桂林,唐晶晶,等.水系锌离子电池正极材料研究进展[J].有色设备,2024,38(3):1-9.
WANG Peng, ZHANG Guilin, TANG Jingjing, et al. Advances of cathode materials in aqueous zinc-ion batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(3): 1-9.
- [3] CHEN W, CHEN T, FU J. Pivotal role of organic materials in aqueous zinc-based batteries: regulating cathode, anode, electrolyte, and separator[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(3): 2308015.
- [4] SCHON T B, McALLISTER B T, LI P F, et al. The rise of organic electrode materials for energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(22): 6345-6404.
- [5] FANG G, ZHOU J, PAN A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [6] ZHAO Q, WANG Y, LIU W, et al. An in-depth study of regulable zincophilic alloy matrix toward stable zinc metal batteries[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(7): 2102254.
- [7] LU C, YANG Z, DING Y, et al. Enhanced electrochemical performance of ammonium vanadate ($\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$) cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries by altering pH regulators[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105993.
- [8] CHAO D, ZHOU W, YE C, et al. An electrolytic Zn-MnO₂ battery for high-voltage and scalable energy storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 131(23): 7905-7910.
- [9] YADAV G G, TURNEY D, HUANG J, et al. Breaking the 2 V barrier in aqueous zinc chemistry: creating 2.45 and 2.8 V MnO₂-Zn aqueous batteries[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(9): 2144-2146.
- [10] NIE W, CHENG H, SUN Q, et al. Design strategies toward high-performance Zn metal anode[J]. Small Methods, 2024, 8(6): 2201572.
- [11] REN Q, TANG X, HE K, et al. Long-cycling zinc metal anodes enabled by an in situ constructed ZnO coating Layer[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(13): 2312220.
- [12] WEI J, ZHANG P, SUN J, et al. Advanced electrolytes for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(20): 10335-10369.
- [13] XU J, YANG Y, DAI Q, et al. Towards ultra-stable wide-

- temperature zinc-ion batteries by using ion-sieving organic framework membrane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(18): e202423118.
- [14] WEI T, ZHANG H, REN Y, et al. Building near-unity stacked (002) texture for high-stable zinc anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(14): 2312506.
- [15] ZHU M, LI X, SHI C, et al. Recent research progress in the design and modification of zinc metal anodes for aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113686.
- [16] WU B, YAN T, LIU S, et al. Reconstructing electric double layer with β -diketone additive for highly invertible Zn anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, Online First. DOI:10.1002/adfm.202421244.
- [17] LI Y, WANG Z, CAI Y, et al. Designing advanced aqueous zinc-ion batteries: principles, strategies, and perspectives [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(3): 823–851.
- [18] QIN T, LI K, LIU Y, et al. Low-concentration hydrogel polyelectrolyte with in situ formed interphases enables 2.7 V aqueous pouch Cell[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(25): 2300733.
- [19] GAO X, DAI Y, ZHANG C, et al. When it's heavier: interfacial and solvation chemistry of isotopes in aqueous electrolytes for Zn-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135(16): e202300608.
- [20] ZHANG Q, MA Y, LU Y, et al. Designing anion-type water-free Zn^{2+} solvation structure for robust Zn metal anode [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(43): 23357–23364.
- [21] GENG L, MENG J, WANG X, et al. Organic-solvent-free primary solvation shell for low-temperature aqueous zinc batteries [J]. *Chem*, 2025, 11(2): 102302.
- [22] 孙旦, 柳欣遇, 陈娜, 等. 锌金属电镀过程中锌枝晶的生长行为及影响因素[J]. *大学化学*, 2023, 38(04): 68–77.
SUN D, LIU X Y, CHEN N, et al. The growth behavior and influencing factors of zinc dendrite in zinc electroplating process [J]. *University Chemistry*, 2023, 38(4): 68–77.
- [23] YAN H, LI S, ZHONG J, et al. An electrochemical perspective of aqueous zinc metal anode[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 15.
- [24] FENG Z, FENG Y, FAN F, et al. Functionalization design of zinc anode for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *SusMat*, 2024, 4(2): e184.
- [25] HAO J, YUAN L, ZHU Y, et al. Triple-function electrolyte regulation toward advanced aqueous Zn-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(44): 2206963.
- [26] GUO H, SHAO Z, ZHANG Y, et al. Electrolyte additives inhibit the surface reaction of aqueous sodium/zinc battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 1481–1488.
- [27] SHI Z, CHEN S, XU Z, et al. Metal oxide aerogels: a new horizon for stabilizing anodes in rechargeable zinc metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(20): 2300331.
- [28] LI T, HU S, WANG C, et al. Engineering fluorine-rich double protective layer on Zn anode for highly reversible aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(51): e202314883.
- [29] QU Y F, QIAN J W, ZHANG F, 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.
- [30] LI Q, WANG C, DU W, et al. Dynamic interface layer regulation with extremely low content of chitosan additive enables stable zinc metal anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 625: 235673.
- [31] WANG Y, ZHAO R, YANG J, et al. Toward the rechargeable aqueous zinc ion batteries with improved overall performance: electrolyte with surface adsorptive additive[J]. *Small*, 2024, 20(50): 2406871.
- [32] ZHAI Y, XIE B, ZHENG C, et al. Trace alcohol ether electrolytes with dual-site hydrogen bonds and modulated solvation structures for ultralong-life zinc-ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678: 886–895.
- [33] CHEN Z, FENG J, YAO P, et al. Construction of iodine-rich solid electrolyte interphase to achieve highly stable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 508: 145291.
- [34] MA G, YUAN W, LI X, et al. Organic cations texture zinc metal anodes for deep cycling aqueous zinc batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(35): 2408287.
- [35] LIU X, GUO Y, NING F, et al. Fundamental understanding of hydrogen evolution reaction on zinc anode surface: A first-principles study[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 111.
- [36] YU X, LI Z, WU X, et al. Ten concerns of Zn metal anode for rechargeable aqueous zinc batteries [J]. *Joule*, 2023, 7(6): 1145–1175.
- [37] YOO G, LEE Y G, IM B, et al. Integrated solution for a stable and high-performance zinc-ion battery using an electrolyte additive[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 61: 102845.
- [38] YU Y, ZHANG P, WANG W, et al. Tuning the electrode/electrolyte interface enabled by a trifunctional inorganic oligomer electrolyte additive for highly stable and high-rate Zn anodes[J]. *Small Methods*, 2023, 7(10): 2300546.
- [39] ZHANG R, CUI Y, LIU L, et al. A dual-functional rare earth halide additive for high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 602: 234351.
- [40] WU H, YAN W, XING Y, et al. Tailoring the interfacial electric field using silicon nanoparticles for stable zinc-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2213882.
- [41] GAN Y, ZENG J, LI H, et al. Stable zinc anode achieved through ultramicro long chain cationic surfactant as interface regulator in aqueous electrolyte [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 390: 122988.
- [42] 张晓琴. 水系锌离子电池电解液添加剂的设计及枝晶抑制机

- 理研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2024.
- ZHANG X Q. Design and dendrite inhibition mechanism of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2024.
- [43] LIU H, CHEN H, LIAO Y, et al. Achieving dendrite-free zinc metal anode via a low-cost and pH buffer electrolyte additives [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024; 1 - 10.
- [44] LV R, CHEN Z, ZHOU W, et al. Bidirectional pH buffer effect facilitates high-reversible aqueous zinc ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(50): 2406635.
- [45] 乔世哲. 电解液添加剂在水系锌离子电池中的去溶剂化研究 [D]. 保定: 河北大学, 2024.
- QIAO S Z. De-solvation of electrolyte additives in aqueous zinc-ion batteries[D]. Baoding: Hebei University, 2024.
- [46] 王静. 有机电解液添加剂对水系锌离子电池负极保护的研究 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2022.
- WANG J. Study on organic electrolyte additive for anode protection of aqueous zinc ion batteries[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2022.
- [47] 王雯晨. 碳化聚合物点作为电解液添加剂诱导金属负极均匀沉积[D]. 吉林: 东北师范大学, 2023.
- WANG W C. Carbonized polymer dots as electrolyte additives to induce uniform deposition of metal negative electrodes [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2023.

Progress of zinc sulfate electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries

HU Yijia, LU Chao

(School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have emerged as a promising new generation of electrochemical energy storage devices due to their high specific capacity, excellent safety, and economic advantages. However, the ZnSO_4 electrolyte system is plagued by issues such as a narrow voltage window, poor ionic conductivity, high water activity leading to zinc anode corrosion and dendrite growth, which significantly hinders the performance improvement and industrial application of AZIBs. Many researchers have attempted to modify the ZnSO_4 electrolyte by introducing additives. The introduction of organic additives (such as chitosan, D-xylose, tetrahydrofurfuryl alcohol, etc.) into the electrolyte can effectively enhance the battery's cycle life and ionic conductivity through mechanisms such as forming a dynamic interface protective layer, reconfiguring the solvation structure, and suppressing side reactions. Some modified batteries can achieve thousands of hours of cycling. The addition of inorganic additives (such as vanadium sulfate, potassium tripolyphosphate, europium chloride, etc.) can achieve uniform zinc deposition and electrode protection by leveraging the ion synergy effect, inducing crystal orientation growth, and in-situ forming a dense SEI layer, significantly improving the battery's capacity and rate performance. The introduction of ionic additives (such as ammonium hexadecyltrimethyl sulfate, ammonium bicarbonate, ammonium salicylate, etc.) can effectively inhibit zinc dendrite growth and hydrogen evolution reactions, and broaden the electrochemical window of the electrolyte through electrostatic shielding, pH buffering, and optimizing the interface charge distribution. The addition of polymer additives (such as polyacrylic acid, polyethyleneimine, carbonized polymers, etc.) can optimize the electrode/electrolyte interface environment through selective adsorption, regulating the interface electric field, and reducing the desolvation barrier, significantly enhancing the battery's cycle stability and reversibility. Although the introduction of additives in the electrolyte has targeted solutions to some key problems of the ZnSO_4 electrolyte, there are still issues such as the unclear mechanism of action of various additives and the difficulty of a single additive to simultaneously address all defects of the electrolyte. Moreover, the long-term cycle stability and scalability of AZIBs still need further verification. In the future, in-depth research is needed in areas such as developing multifunctional additives (zinc deposition regulation, dual-interface passivation, solvation structure reconstruction) and composite additives (multi-component hybrid synergy, composition/concentration optimization) to enhance the performance of AZIBs and promote their industrial application.

Key words: aqueous zinc-ion batteries (AZIBs); narrow voltage window; poor ion transport; zinc anode corrosion; organic additives; inorganic additives; ionic additives; polymer additives