科学通报 2025 年 第 70 卷 第 9 期: 1247 ~ 1263
面向未来发展的动力电池和储能电池专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

水系锌离子电池负极界面双电层结构调控及先进表征研究进展

周梦奇[1,2†], 赵学松[1†], 程展翼[1], 潘慧霖[1,3*]

1. 浙江大学化学系, 杭州 310058
2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001
3. 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027
† 同等贡献
* 联系人, E-mail: panhuilin@zju.edu.cn

2024-08-30 收稿, 2024-11-23 修回, 2024-12-02 接受, 2024-12-03 网络版发表
国家重点研发计划(2022YFB2404700)和国家自然科学基金(22179117)资助

摘要 近年来, 水系锌基电池因其本征安全性以及资源丰富的特点引起了研究者的广泛关注. 然而, 由于锌负极与电解液界面稳定性差, 极大地降低了锌负极的循环稳定性, 阻碍了水系锌离子电池的发展. 双电层的结构是控制负极界面性能的关键因素, 但由于表征技术的限制, 对其微观层面的理解仍处于起步阶段. 本文系统地讨论了双电层的结构、界面反应机制、调控策略以及对双电层的先进表征和理论模拟方法. 重点关注了水体系下锌负极界面处双电层的结构演化机制、锌离子溶剂化结构和界面双电层的调控策略以及双电层的先进表征方法, 为锌负极界面双电层调控及表征提供了参考和借鉴意义.

关键词 水系锌离子电池, 锌负极, 双电层结构和表征, 锌负极界面反应机制

面对全球能源困境, 发展新型可再生能源势在必行. 清洁能源如太阳能、风能、潮汐能等受到研究者的广泛关注. 然而, 可再生能源在时间和空间上具有间歇性及分散性的特点, 使得大规模发电和远距离输送的成本较高. 因此, 开发高效的储能和转换装置对于实现可再生能源的有效利用和分配具有重要意义[1]. 水系金属离子电池因其安全性高、成本低、易加工等优点, 有望用于大规模储能系统. 目前, 锌离子电池、铝离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池和钙离子电池等不同类型的水系金属离子电池陆续被报道[2~4]. 相较于其他金属, 锌具有资源丰富、安全性高、成本低廉、适宜的氧化还原电位(−0.76 V vs. SHE, standard hydrogen electrode)、高的体积比容量(5855 mAh cm^{-3})和质量比容量(820 mAh g^{-1})等诸多优势, 因此受到广泛关注. 然而, 由于锌负极与水系电解液界面不稳定, 锌在水溶液中易发生腐蚀、副产物生成和Zn枝晶生长等问题, 极大地阻碍了锌离子电池的进一步发展和应用[5~8].

在水系锌离子电池中, 锌金属的沉积/剥离过程发生在双电层(electric double layer, EDL)区域, 因此锌负极/电解液界面处双电层结构的调控对电化学性能有显著影响. 锌负极循环性能的衰退与界面双电层结构的演变密切相关[9,10]. 近年来, 在锌金属负极的研究中, 研究者们在宏观层面上关于锌负极电极结构设计、表面修饰、合金负极及电解液工程等方面取得了积极进展, 为高性能锌负极的开发和应用提供了有益的见解[11~14]. 然而, 对于水体系下锌负极双电层结构在微观层面的理解仍相对匮乏.

引用格式: 周梦奇, 赵学松, 程展翼, 等. 水系锌离子电池负极界面双电层结构调控及先进表征研究进展. 科学通报, 2025, 70: 1247–1263
Zhou M Q, Zhao X S, Cheng Z Y, et al. Research progress on structural regulation and advanced characterization of electric double layer at Zn anode interface of aqueous Zn-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1247–1263, doi: 10.1360/TB-2024-0919

© 2024《中国科学》杂志社

本文重点讨论水体系下锌负极研究中较少关注的双电层结构问题，包括双电层结构调控对锌负极性能的影响及双电层的先进表征技术等方面，这些都是开发高性能水系锌离子电池负极的关键. 从锌负极/电解液界面处双电层结构的角度深入探讨锌负极面临的科学问题和挑战, 为水系锌离子电池的发展提供参考.

1 锌负极界面/电解液双电层的形成及反应机制

1.1 双电层的结构模型

EDL是电化学中最基本但也是最复杂的概念之一. 一方面, 固体电极与离子溶液接触时, 两者不同的电化学势导致界面处形成EDL，这是电化学储能、电催化和电镀中普遍存在的现象. 关于EDL的认识对我们深入研究和理解界面电化学反应机理有着重要的意义[15]. 另一方面, 建立精细的EDL模型来描述电极表面电荷分布、界面吸附和界面溶剂化结构等特征的动态演化是探索高倍率和长寿命电池技术的重要理论基础.

自19世纪50年代Helmholtz最早提出EDL的概念以来，EDL已经广泛成为众多工程学科基础和应用研究的焦点(图1). 在Helmholtz定义的EDL模型中，它是一个简单的由电子区和离子区组成的平行平面电容器, 两个平行平面之间的距离等于反离子半径[16]. Helmholtz的EDL模型体现了由于固有的电化学电位差或施加电压后引起的电荷分离和极化现象，模型认为两个平行平面之间的静电势与离子热运动无关，呈线性变化. 随后，Gouy和Chapman通过引入扩散层(diffuse layer, DL)的概念, 并运用泊松-玻尔兹曼方程, 更为精细地描绘了EDL中离子分布的非均匀性，揭示了考虑离子热运动后，静电势随距离呈指数衰减的规律[17]. 1924年, Stern对EDL模型进行了重要修正, 将双电层分为两个部分: 内层是较为紧密的亥姆霍兹层, 该层中的离子受到静电引力和范德华引力的作用，紧紧地吸附在电极表面, 形成固定的吸附层. 外层是扩散层, 其中的离子浓度随与电极表面的距离增加而逐渐减小，这

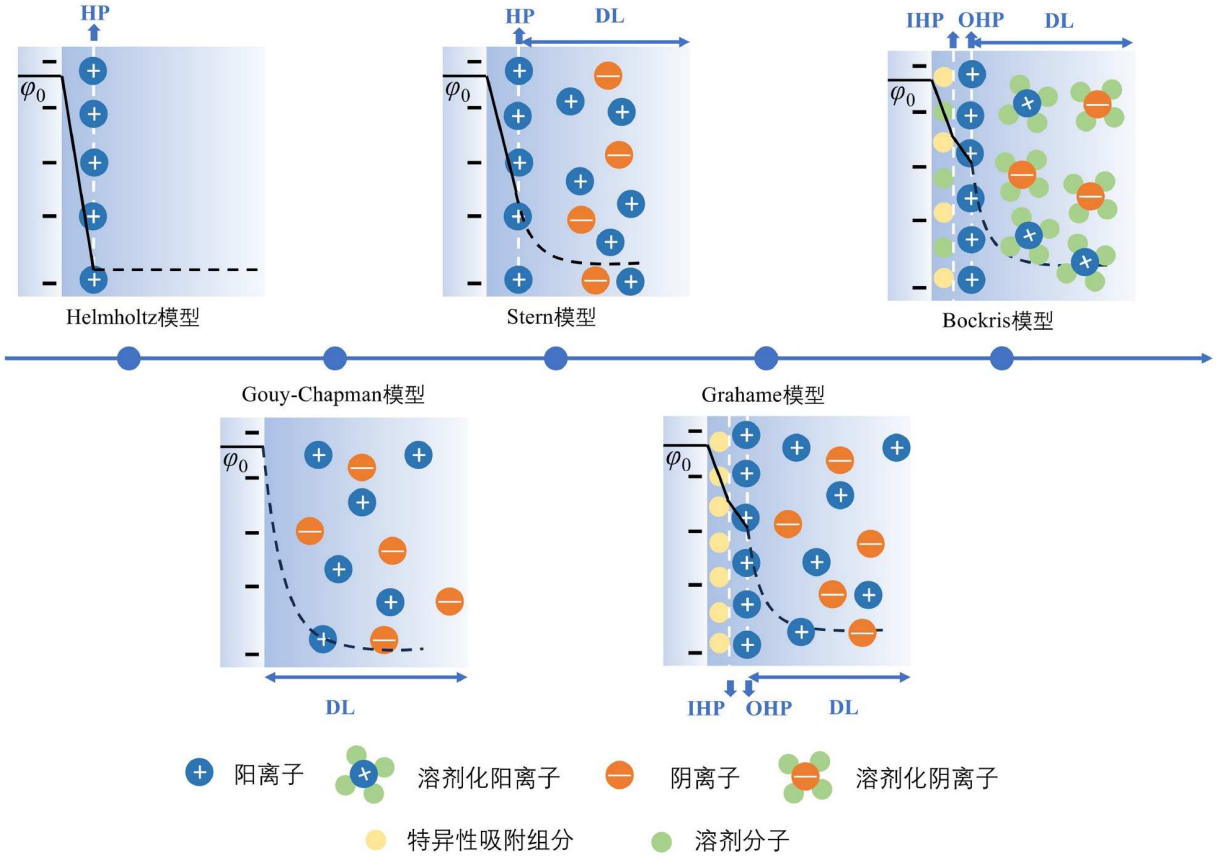


图 1 (网络版彩色)EDL模型发展历史
Figure 1 (Color online) Historical development of EDL models

一模型加深了对EDL结构的理解. 然而, Stern模型未能全面解释某些离子种类在电极表面的特异性吸附现象. 为弥补这一不足, Grahame在1947年进一步细化了Helmholtz平面, 将其区分为内亥姆霍兹平面(inner Helmholtz plane, IHP)和外亥姆霍兹平面(outer Helmholtz plane, OHP). 其中, 连接这些特定吸附物质中心的直线表示为IHP, 而离电极最近的溶剂化离子中心轨迹表示为OHP. 因此, 在Grahame的EDL模型中, IHP被视为具有特异性吸附物质的离子层, 并且IHP中的静电势会随着特异性吸附物质的电荷积累而变化. 同时, 一些EDL模型认为, 如果没有特异性吸附, IHP主要为溶剂吸附层[18]. 此外, Bockris等人在此基础上进一步推动了EDL模型的发展, 他们提出IHP实际上是由溶剂分子与可能存在的特异性吸附物质共同构成的复杂体系, 这一观点为理解和模拟电极/电解液界面提供了更为丰富的视角[19,20].

1.2 锌负极/电解液界面反应机制

结合EDL模型, Zn^{2+}的电沉积可看作一个多步骤过程. 如图2所示, 以$ZnSO_4$电解液为例, 存在于初级溶剂化鞘中的6个H_2O分子会与一个Zn^{2+}中心配位生成水合Zn^{2+}, 其沉积过程可大致分为以下4个步骤[21~23]: (1) 水合Zn^{2+}的传质过程; (2) 水合Zn^{2+}的脱溶剂过程; (3) 裸Zn^{2+}的电化学还原过程; (4) Zn原子的结晶成核和生长过程. 首先, 水合Zn^{2+}在电场作用下穿过扩散层转移到锌/电解液界面的OHP中, 该过程与电解液的离子电导率有关. 水合Zn^{2+}在OHP过程中发生脱溶剂化, 生成Zn^{2+}并进入IHP中, 吸附在锌负极表面. 吸附在锌负极表面的Zn^{2+}接受电子并在电极表面还原为Zn原子. 同时, Zn负极电极表面的特定吸附物质和Zn^{2+}溶剂化结构成分也可能还原为不溶产物, 可在锌负极/电解液界面处形成固态电解质(solid electrolyte interphase, SEI)膜. 被还原的Zn原子聚集在电极表面的富电子区进行成核和生长. 由于Zn原子在固相中的扩散相对有限, 因此在非均电极表面易于发生非均匀金属Zn沉积, 诱发Zn枝晶的生长.

此外, 由于Zn/Zn^{2+}的低氧化还原电位和IHP中丰富的水偶极子的存在, Zn负极界面通常会发生析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER). 在IHP中, HER反应加速了Zn负极的腐蚀, 同时产生了大量OH^-. 在外加电场的作用下, 水分子不断地在IHP中反应, 并从OHP中补充. 不断生成的OH^-在IHP中与丰富的Zn^{2+}、SO_4^{2-}快速反应, 形成绝缘且不均匀分布的副产物$Zn_4SO_4(OH)_6{\cdot}xH_2O$, 极大地降低了电池的库仑效率和循环稳定性[24~26]. OHP中$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$的高去溶剂化能会引起局部极化, 显著影响锌离子电池的倍率性能. 同时, 高去溶剂化能抑制了Zn^{2+}在OHP和IHP之间的快速扩散和还原, 导致锌负极界面Zn^{2+}通量的非均匀分布, 加剧

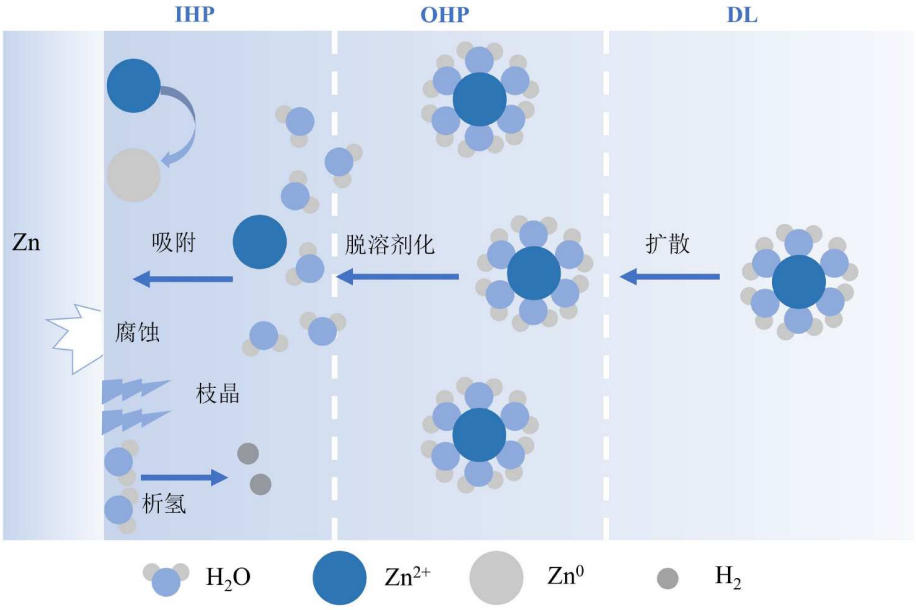


图 2 (网络版彩色)$ZnSO_4$水溶液中Zn负极的EDL结构示意图
Figure 2 (Color online) Schematic illustrations of the EDL structure for Zn anodes in $ZnSO_4$ aqueous systems

Zn枝晶的形成过程. 综上, 锌负极的界面副反应和Zn枝晶的生长是耦合互生的, 调控锌负极界面上的EDL结构对于开发高性能水系锌离子电池至关重要.

2 金属锌负极界面双电层调控策略

由于双电层在锌负极/电解液界面处形成, 因此我们将双电层的调控策略大体分为两个方面: 电解液调控策略和负极界面调控策略[27]. 具体来说, 电解液调控策略主要分为电解液浓度调控以及电解液添加剂的引入[28,29]. 界面保护层策略主要包括原位保护层和人工界面保护层的构筑[30,31]. 从分子层面看, 电解液改进策略更多的是通过调控Zn^{2+}的溶剂化结构以及IHP中的组成和结构, 抑制HER及副产物生成. 界面保护层则可以在物理上隔离大量的水, 并可以根据需要灵活设计锌负极附近EDL中所有物种的相互作用和各组分的空间分布. 因此, 本节将从电解液调控和界面保护层两个角度出发, 具体阐述双电层调控策略.

2.1 电解液调控策略

2.1.1 电解液浓度调控

溶剂化鞘和电解液的组成影响着电极界面的物理化学性质, 在常用的电解液中溶剂分子数远远大于Zn^{2+}的第一溶剂化鞘所需的溶剂分子数, 因此会导致副反应的发生, 降低锌负极的库仑效率以及循环稳定性[9,32]. 增加电解质盐浓度是降低水分子溶剂数的一种可行方法, 由于Zn^{2+}周围溶剂水分子的缺乏, 会导致不同Zn^{2+}之间产生共享溶剂分子, 进而形成一种互相交织的溶剂化结构. 这种结构的产生会降低IHP中Zn^{2+}周围水偶极子的含量, 从而抑制界面水的反应活性及腐蚀等副反应. 此外, 当阴离子与一个或多个阳离子配位时, 阴离子的高密度分布增加了阴离子的还原电位, 会促进金属负极表面SEI膜的形成, 有助于提升锌负极稳定性.

Hwang等人[33]提出了一种由4 mol/L $Zn(OTF)_2$ + 2 mol/L $LiClO_4$组成的高浓混合水电解液体系. 在该体系中, OTF^-阴离子部分取代了Zn^{2+}的第一溶剂化鞘中的水分子, 改变了Zn^{2+}的溶剂化结构. 此外, 循环后锌负极表面形成一层由盐阴离子形成的致密光滑的SEI (图3(a)). 该SEI层保证了电流的均匀分布, 实现了高度可逆的Zn沉积/剥离, 抑制了Zn枝晶的形成, 并实现了接近100%的库仑效率. Tao等人[34]分别研究了高浓度的$ZnCl_2$、$Zn(ClO_4)_2$、$Zn(BF_4)_2$对Zn^{2+}溶剂化结构的影响. 结果发现, 相对于ClO_4^-和BF_4^-, Cl^-表现出更强的电荷浓度, 有利于阴离子参与Zn^{2+}的溶剂化鞘, 并在$ZnCl_2$电解液中形成了四配位的$[Zn(H_2O)Cl_3]^-$, 从而降低了IHP中活性H_2O分子的量(图3(b)). Zn^{2+}溶剂化结构中含水量的减少促进了其在OHP界面处更快的脱溶过程, 减少了活性水分子引起的副反应的发生, 极大地提高了Zn负极的库仑效率和循环稳定性. Alshareef等人[35]开发了一种0.5 mol/L $ZnClO_4$+18 mol/L $NaClO_4$的混合电解液, ClO_4^-阴离子会取代活性H_2O分子主导Zn^{2+}溶剂化鞘, 导致IHP中活性水分子减少, 抑制了电子结构的变化. ClO_4^-还能在锌负极界面上原位还原形成阴离子衍生的SEI层, 提高了Zn沉积/剥离的稳定性和库仑效率. 此外, 高浓度的电解液降低了自由H_2O分子的活度, 从而抑制了HER, 同时还保持了高离子电导率, 可以有效地阻止钒酸钠正极的溶解, 实现良好的循环稳定性和倍率性能(图3(c), (d)).

然而, 在实际应用过程中高浓度电解液仍然面临着很多问题, 如: 电解液黏度增加导致的Zn^{2+}扩散动力学变差、溶液界面张力的升高以及成本上升的问题. 因此, 在高浓度电解液的选择和实施过程中, 必须综合考虑其优势和缺点, 在实验设计时进行适当的优化和调整, 以获得理想的电化学性能.

2.1.2 电解液添加剂设计

电解液添加剂的设计是目前研究最广泛的双电层调控策略. 目前水系锌离子电池的电解液包括硫酸锌、三氟甲磺酸锌、醋酸锌、高氯酸锌等多种不同锌盐体系. 其中, 硫酸锌盐体系具有成本较低、稳定性高、研究最为广泛等优势, 本文关于锌负极界面双电层的调控与表征均主要基于硫酸锌电解液进行讨论. 在稀$ZnSO_4$水系电解液中, 锌负极界面EDL的IHP主要由SO_4^{2-}和偶极H_2O分子组成, 因此在电池的反应过程中会导致HER和$Zn_4SO_4(OH)_6{\cdot}xH_2O$副产物的产生, 从而大大降低了锌离子电池的电化学性能. 电解液添加剂是重构界面双电层、调控Zn^{2+}溶剂化结构最有效的策略之一. 通常, 添加剂可以参与Zn^{2+}溶剂化结构的配位, 从而部分取代H_2O分子, 部分取代的溶剂化Zn^{2+}在从OHP扩散到IHP的过程中被脱溶, 释放出添加剂和更少的H_2O分子[31,36]. 部分添加剂和金属锌之间有更大的结合能, 能紧密吸附在锌金属表面, 并将活性H_2O分子从IHP中排出, 形成贫水IHP, 有利于提高锌的利用率和电池循环稳定性. 此外, 在OHP和DL中, 添加剂通过破坏原有H_2O分子的氢键网络, 降低了Zn^{2+}的脱溶剂化能.

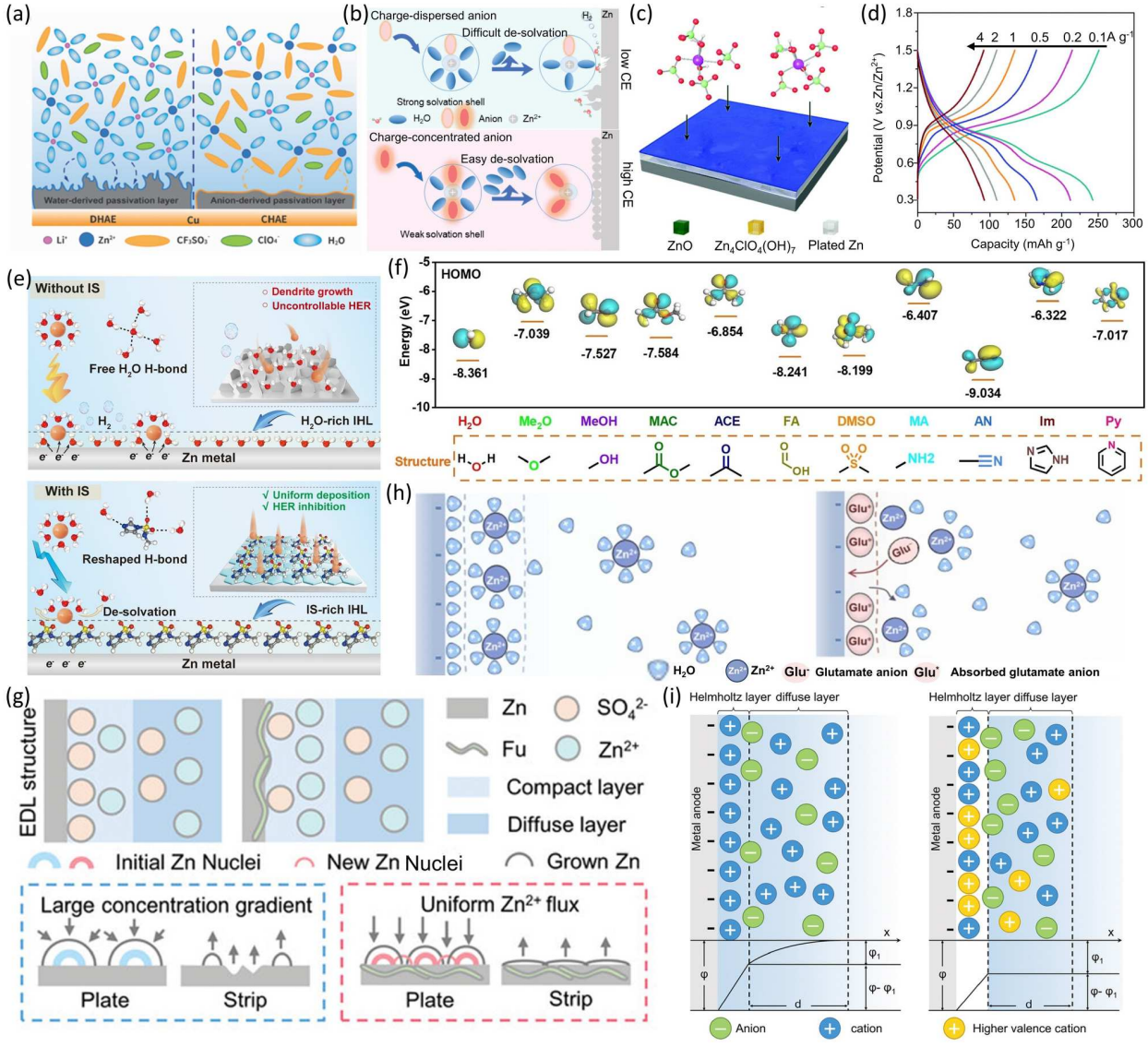


图 3 (网络版彩色)不同的电解液调控策略. (a) 在高浓度电解液4 mol/L $Zn(OTF)_2$ + 2 mol/L $LiClO_4$和低浓度电解液1 mol/L $Zn(OTF)_2$ + 2 mol/L $LiClO_4$中锌基电池的溶剂化结构和原位钝化层示意图[33], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (b) 3 mol/L $ZnCl_2$, $Zn(ClO_4)_2$和$Zn(BF_4)_2$高浓度电解液对锌离子溶剂化结构及负极界面调控示意图[34], Copyright © 2024, Wiley-VCH; 0.5 mol/L $Zn(ClO_4)_2$ + 18 mol/L $NaClO_4$中Zn^{2+}的溶剂化结构和界面反应示意图(c)以及不同电流密度下的恒流充放电曲线(d)[35], Copyright © 2021, the Royal Society of Chemistry; (e) 在有无IS添加剂存在下锌离子脱溶剂化过程、IHP的组成以及锌负极界面处的反应; (f) 10种不同官能团有机分子的HOMO能级的计算[38], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (g) 有无岩藻聚糖添加剂诱导的EDL对锌离子电镀/剥离行为差异示意图[22], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (h) 有无谷氨酸阴离子存在的锌负极界面层中EDL的结构示意图[37], Copyright © 2022, Elsevier Ltd.; (i) 不同厚度扩散层的EDL模型示意图: 较厚的扩散层(左)和较薄的扩散层(右)[40], Copyright © 2024, the Royal Society of Chemistry

Figure 3 (Color online) Different electrolyte regulation strategies. (a) Schematic representation of the solvation structure and *in situ*-formed passivation layer in concentrated hybrid aqueous electrolyte 4 mol/L $Zn(OTF)_2$ + 2 mol/L $LiClO_4$ and diluted hybrid aqueous electrolyte 1 mol/L $Zn(OTF)_2$ + 2 mol/L $LiClO_4$, respectively[33], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (b) schematic diagram of 3 mol/L $ZnCl_2$, $Zn(ClO_4)_2$, and $Zn(BF_4)_2$ highly concentrated electrolytes regulating the solvation structure and the interface regulation of the Zn anode[34], Copyright © 2024, Wiley-VCH; schematics of Zn^{2+} solvation structures and the corresponding interfacial reactions in 0.5 mol/L $Zn(ClO_4)_2$ + 18 mol/L $NaClO_4$ (c) and galvanostatic charge–discharge curves at different current densities (d)[35], Copyright © 2021, the Royal Society of Chemistry; (e) the composition of IHP, the de-solvation process of zinc ions, and corresponding interfacial reactions of the zinc metal anode in the electrolyte with and without IS; (f) HOMO energy of organic molecules with different functional groups[38], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (g) diagram of differences in Zn^{2+} electroplating/stripping behavior induced by the EDL structure with or without fucoidan additives[22], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (h) schematic illustration of the EDL structure in electrolytes without and with MSG[37], Copyright © 2022, Elsevier Ltd.; (i) schematic illustration of the EDL model of the diffuse layer with different thicknesses: Thicker (left) diffuse layer and thinner diffuse layer (right)[40], Copyright © 2024, the Royal Society of Chemistry

因此, 引入合适的添加剂可以有效抑制HER, 促进Zn负极的均匀沉积[37]. 本节将详细阐述电解液添加剂对于锌负极双电层的调控.

由于和锌金属间的强结合能, 亲锌电解液添加剂通常能够吸附在锌负极的表面, 重构锌负极界面IHP. Li等人[38]通过计算对比了10个常见官能团在锌负极上的吸附能力以及对Zn^{2+}的结合能, 然后通过官能团组装策略设计了N,N-二甲基-1H-咪唑-1-磺酰胺(N, N-dimethyl-1H-imidazole-1-sulfonamide, IS). 该化合物含有对锌金属具有高吸附能力的咪唑基团和对Zn^{2+}具有强结合能的砜基团(图3(e), (f)). 将IS引入硫酸锌电解液中, 结合实验分析和理论计算表明, IS分子通过咪唑基团优先吸附在锌负极表面, 形成贫水的IHP. 同时, IS中的砜基作为活性位点加速了Zn^{2+}的脱溶剂化, 促进了锌的均匀沉积. 此外, IS分子在OHP和DL中重构了水的氢键网络, 进一步降低了游离H_2O的活性, 抑制了HER. Zhou等人[22]在$ZnSO_4$电解液中引入了一种生物质大分子岩藻聚糖, 岩藻聚糖是一类具有丰富的横向分配的羟基和硫酸盐阴离子基团的生物大分子, 通过量子化学计算证明了岩藻聚糖分子在锌金属表面不同晶面的吸附能均高于H_2O对于Zn负极的吸附能. 因此, 岩藻聚糖分子能够自发地吸附在锌负极表面并排出锌负极界面的H_2O分子. 此外, 由于电荷相斥原理, 具有丰富硫酸盐阴离子的岩藻聚糖会排出IHP中的SO_4^{2-}并重塑IHP结构, 有效地抑制了HER及副产物的生成, 有利于Zn^{2+}的均匀沉积(图3(g)). 同时, 均匀排列的岩藻聚糖能够在负极表面形成一个富含Zn^{2+}的致密层, 极大地缓解了高倍率下锌沉积过程中的浓度极化, 从而延长了形成枝晶的Sand时间, 实现了锌的均匀沉积. 除此之外, 阿斯巴甜[39]、吡啶[32]、γ-丁内酯[24]以及丙酮[15]等亲锌分子的引入, 同样能够实现对锌负极表面双电层的修饰和调控.

除了上述对锌负极有特异性吸附的分子型添加剂之外, 离子型添加剂的引入对于锌负极双电层结构和组分的调控同样受到了研究者的广泛关注. Huang等人[37]将谷氨酸钠作为电解液添加剂加入到$ZnSO_4$电解液中, 如图3(h)所示, 谷氨酸钠在电解液中会解离为游离的Na^+和谷氨酸阴离子(glutamate anions, Glu^-), Glu^-阴离子会优先吸附在锌负极的表面, 并排除IHP中的活性H_2O分子以及SO_4^{2-}, 在锌负极界面处形成贫水IHP, 抑制了HER和副产物的生成. 此外, 吸附后的Glu^-可以有效地促进$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$的脱溶剂化, 从而实现均匀快速的Zn^{2+}传输动力学. Chen等人[40]采用直接差分电容法以及分子动力学模拟对元素周期表中所有的硫酸盐阳离子进行计算模拟后得知, Ce^{4+}的引入显著减小了扩散层中Zn^{2+}与Helmholtz层之间的距离. 因此, 添加$Ce(SO_4)_2$后的$ZnSO_4$电解液在电极/电解液界面处能够原位形成压缩的EDL, 从而提高了Zn^{2+}沉积的过电位, 降低了Zn电极的腐蚀速率(图3(i)).

近年来, 离子液体作为一种新型的添加剂策略也能够有效调控锌离子电池双电层, 实现锌离子电池的长循环稳定性[41]. 由于离子液体的种类多样化, 其中一些成本较低且制备过程相对容易, 这些优势使得离子液体成为高性能锌离子电池研究中的潜在选择.

2.2 锌负极界面保护层构筑

对锌负极进行界面保护是改变EDL结构的另一种可行性策略, 通常包括原位SEI和人工SEI层的修饰. 可以根据设计需要对锌负极的SEI层进行设计, 调控锌负极界面处EDL中不同的功能化基团以及H_2O分子的分布, 实现锌负极性能的提升.

2.2.1 原位SEI的形成

在锌负极与电解液界面处, 通常可认为EDL的形成先于界面SEI膜产生, 这意味着初始EDL的组分在原位SEI膜的形成中起着至关重要的作用, 尤其是IHP中的竞争吸附行为与SEI膜的界面化学密切相关. 在$ZnSO_4$电解液中, 由于SO_4^{2-}具有较高的热力学稳定性, 难以发生氧化还原反应形成均匀的SEI膜[42], 因此选择具有较低的未占据分子轨道能量的阴离子在IHP中进行特异性吸附形成富含阴离子的IHP层界面, 有助于SEI膜进一步重构锌负极界面的EDL. Chen等人[43]在$ZnSO_4$电解液中引入了亲锌的糖精阴离子, 第一性原理计算结果表明, 糖精阴离子在锌表面具有比H_2O分子更高的吸附能, 会排除IHP中的活性H_2O分子生成一种独特的富含糖精阴离子的IHP界面. 放电过程中, 糖精阴离子会在锌负极表面发生分解生成SEI层(图4(a), (b)), 不仅可以通过隔离锌负极表面的H_2O分子作为副反应抑制层, 还可以通过调节Zn^{2+}离子在锌表面的扩散行为, 抑制Zn枝晶的生长. Huang等人[44]使用甘油磷酸胆碱作为三功能添加剂. 作为一种正负电荷分离的高极化分子, 甘油磷酸胆碱分为带正电的季铵片段、带负电的磷酸片段, 以及甘油片段(图4(c)). 季铵离子会在静电作用下吸附在锌负极的表面, 排除IHP中的活性H_2O分子, 磷酸盐片段则会与Zn^{2+}反应, 在锌负极表面

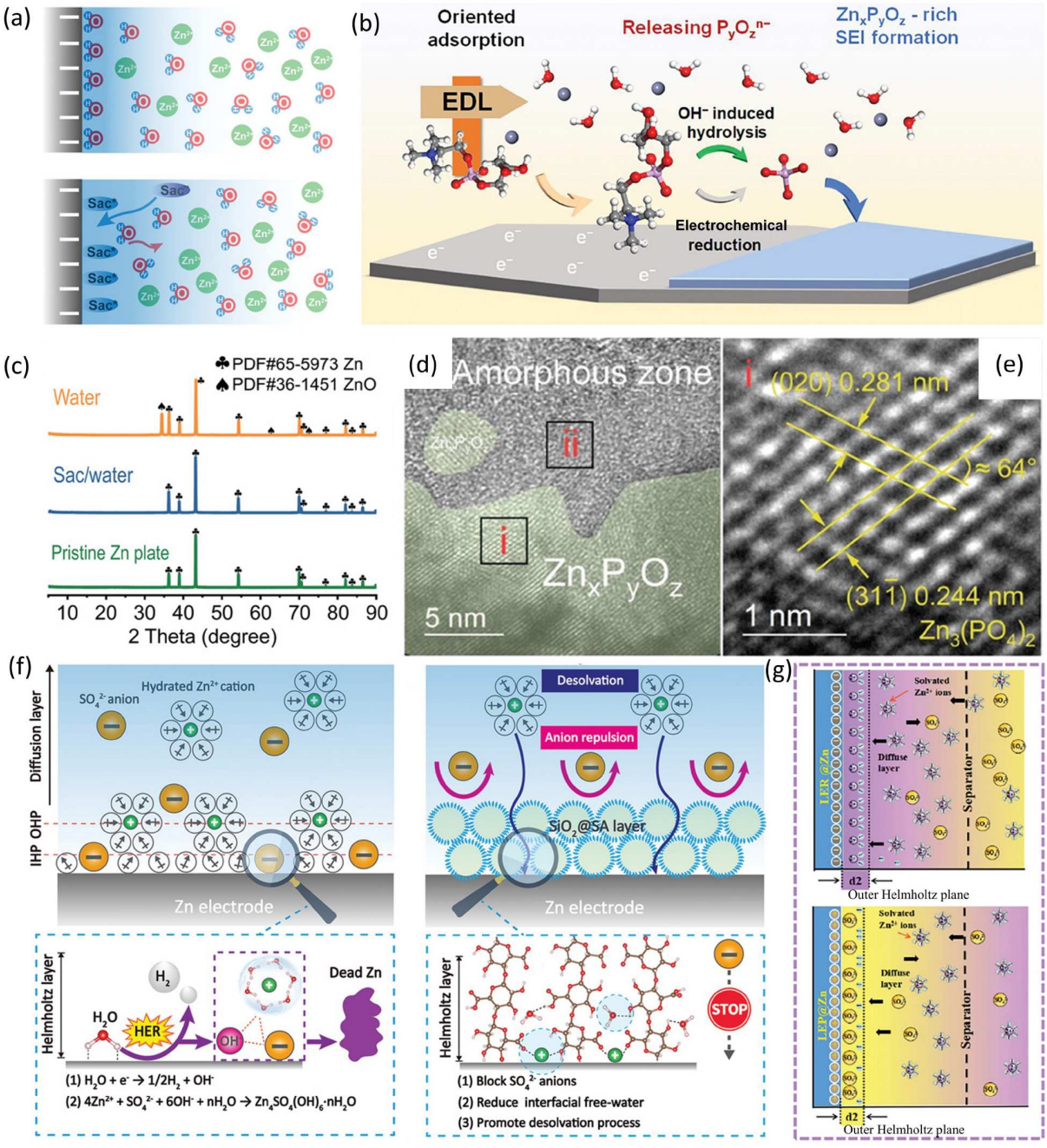


图 4 (网络版彩色)锌负极保护层构筑策略. (a) 引入Sac前后的EDL结构示意图(Sac⁻表示自由的Sac阴离子, Sac*表示与Zn表面化学键合的Sac阴离子); (b) 原始Zn负极、水浸泡后的Zn负极和浸泡在糖精/水混合溶液后的锌负极XRD谱图[43], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (c) 甘油磷酸胆碱衍生的富$Zn_xP_yO_z$ SEI形成机理示意图; (d, e) 在甘油磷酸胆碱添加剂的电解液中形成的SEI层的高分辨率透射电子显微镜图[44], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) 裸锌负极及二氧化硅-海藻酸钠复合涂层锌负极界面的EDL结构示意图[30], Copyright © 2022, Wiley-VCH; (g) $ZnSO_4$电解液中LER@Zn和LEP@Zn负极上EDL的组成结构差异[45], Copyright © 2024, Wiley-VCH

Figure 4 (Color online) Construction strategy of the Zn anode electrode protective layer. (a) The schematic descriptions of the EDL structure before and after introducing Sac (Sac⁻ represents free Sac anions, Sac* represents Sac anions chemically bonded with Zn surfaces); (b) the XRD patterns of pristine Zn plate, Zn plate soaked in water, and Zn plate soaked in Sac/water[43], Copyright © 2021, Wiley-VCH; (c) schematic illustration of the formation mechanism of $Zn_xP_yO_z$-rich SEI derived from glycerophosphorylcholine; (d, e) high-resolution transmission electron microscope images of the SEI layer formed in glycerophosphorylcholine electrolyte[44], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) schematic illustrations of the EDL structure for bare Zn and Zn@SiO_2-SA electrodes[30], Copyright © 2022, Wiley-VCH; (g) the composition difference of the EDL on LER@Zn and LEP@Zn anodes in $ZnSO_4$ electrolyte[45], Copyright © 2024, Wiley-VCH

生成具有高Zn^{2+}电导性的$Zn_xP_yO_z$ SEI层(图4(d), (e)), 抑制了锌负极表面副反应的生成. 此外, 富含羟基的甘油片段可以阻碍OHP和DL中H_2O分子之间的氢键形成, 重建EDL中的氢键网络, 从而更有效地抑制HER. 这种三功能化电解液添加剂重构了锌负极表面双电层, 使得锌负极在45.3%的高放电深度下稳定工作超1450小时.

2.2.2 人工界面层的设计

除了电解液调控界面原位SEI层之外, 人工SEI层的构筑也是调控锌负极界面IHP及抑制HER和副产物生成的重要策略. Li等人[30]提出了一种二氧化硅-海藻酸钠有机/无机杂化膜重构了锌金属负极界面的双电层, 海藻酸钠中大量带负电的羧基能将带负电的SO_4^{2-}排除在IHP之外, 抑制了碱式硫酸锌副产物的产生, 此外, 羧基氧的存在还能与Zn^{2+}优先配位, 调节了水合Zn^{2+}的溶剂化鞘环境, 促进了Zn^{2+}的快速转移(图4(f)). 配位聚合物作为一种能够通过微调配位环境而改变带电性质的物质, 在电池研究中受到了广泛关注. Wang等人[45]分别合成了具有相似框架的局域富电子(localized electronic-rich, LER)和贫电子(localized electronic-poor, LEP)结构的均相配位聚合物, 并将之作为锌负极的SEI层, 由于局部富电子/贫电子结构的存在, 锌负极界面的EDL结构不同(图4(g)). 贫电子的LEP带正电, 使得LEP@Zn能够吸引SO_4^{2-}和OH^-, 导致电化学循环中会生成额外的副产物. 相反, 带负电荷的LER有利于Zn^{2+}的富集, 且可以有效地阻止OH^-/SO_4^{2-}进入IHP, 带有负电荷的LER能够捕获Zn^{2+}, 提高了Zn^{2+}在OHP及DL中的脱溶剂化能力. 这种重排的Zn^{2+}-H_2O-SO_4^{2-}结构能够在锌负极界面形成独特的EDL结构, 抑制了锌负极界面副产物的生成, 提高了锌负极的循环稳定性.

3 锌负极界面双电层表征方法

作为影响锌负极沉积-溶解行为的关键因素, 锌负极和电解液界面处的双电层结构极大地影响锌电极界面上电解液的氧化还原反应速率和阈值, 以及锌负极的溶解和沉积行为. 因此, 对双电层的原位监测和可视化表征对于理解锌负极的电化学反应机制, 以及指导锌负极的高效改进策略至关重要. 发生在固液界面的各种电化学过程通常都涉及双电层过程, 早期研究者们已发展了多种电化学方法来研究双电层行为[46,47]. 近年来, 研究者们开始重视锌负极/电解液界面的行为及其微观结构的演变过程. 除了借鉴之前研究者提出的电化学方法来表征或模拟锌负极/电解液之间形成的双电层结构, 最近还发展了一些新型可视化表征方法和模拟方法, 用于原位观察和研究锌负极/电解液中的双电层行为及其动态演变过程.

3.1 锌负极界面的电化学表征

在电化学研究过程中, 研究者们通常通过在小电压范围内进行循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)快速扫描, 拟合闭合曲线中值电流差值与扫速之间的关系直线, 以获得双电层的电容数值信息[48~51]. 一般情况下, 电压范围为±15 mV, 扫速范围为4~22 mV/s (图5(a~c))[49]. 选择较小的电压范围和较快的扫速是为了避免测试过程中金属锌的沉积和溶解反应, 从而更好地反映双电层电容行为带来的电流响应. 需要指出的是, 不同于超级电容器界面存储行为, 锌负极/电解液界面的双电层充放的电压区间范围比较小(约几毫伏). 如图5(a)中所示CV扫描范围(±15 mV)内, 除了双电层充放电, 可能还存在一定赝电容、锌沉积-溶解及副反应电流的贡献, 因此测试结果表现通常并不为理想的矩形. 在文献报道通常选用的±15 mV电压范围, 对于相同电解液、电极、测试参数, 得到的双电层电容的值仍具有定性比较的合理性. 此外, 在理想电容器的双电层行为中, CV曲线中的正负电流是几乎相等的, 而实际上由于不同电解液组成和对称电池的两侧锌负极表面初始状态差异, 工作电极相比于对电极的电压并不是严格为0 V. 因此, 在采用对称电池的界面电容测试的CV曲线中, 正负电流常存在不严格对称的问题. 需要注意的是, 这种电压和扫速范围并不适用于所有改性方法计算双电层电容. 当改性后的锌负极/电解液界面的金属锌沉积-溶解动力学显著提升时, 上述范围内也可能发生明显的金属锌的沉积和溶解, 此时拟合得到的双电层电容值会包括一部分锌沉积-溶解的氧化还原电流, 因此通常会比实际电容值偏大, 不能准确反映实际的双电层电容值.

除了上述方法, 最近还有研究者通过使用微分电容测试研究电解液中添加剂的吸附行为. 具体方法是在一定电压范围内施加固定频率和交流振幅的扫速进行扫描, 锌负极表面特异性吸附的微分电容值会下降. Chen等人[40]通过微分电容测试对高价阳离子进行大面积筛选, 得到了具有高电容值的高价态铈离子(Ce^{4+})来压缩双电层厚度(图5(d)), 从而提高电池循环稳定性. Yu等人[48]的测试结果表明, 具有较大分子体积的三羟

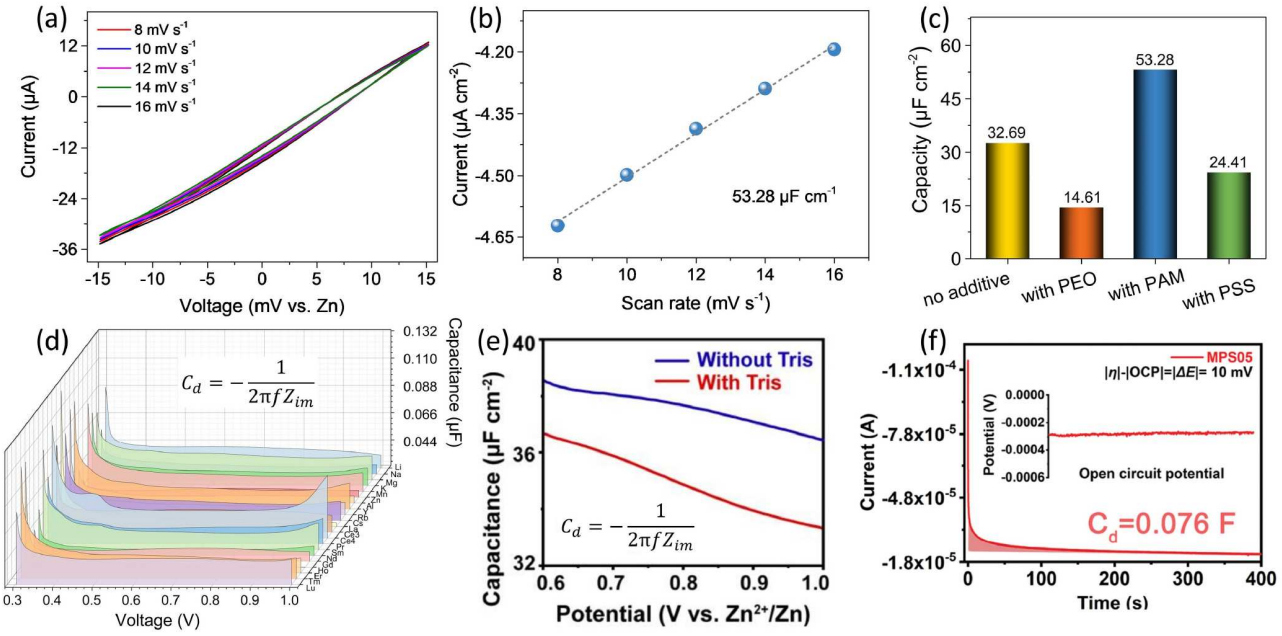


图 5 EDL测试过程. (a) 不同扫描速率下Zn||Zn对称电池在−15~15 mV电压范围内的循环伏安曲线; (b) 电容电流与扫描速率的关系图; (c) 三电极测试中得到的不同水系电解液中的EDLC值[49], Copyright © 2021, American Chemical Society; (d) 添加不同金属阳离子的$ZnSO_4$电解液的差分电容电位曲线[40], Copyright © 2024, the Royal Society of Chemistry; (e) 有无Tris的Ti电极的非法拉第电容电位曲线[48], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) 用MPS05计算Zn||Zn对称电池中小幅度电位阶跃产生的*I-t*曲线得到的差分电容[52], Copyright © 2024, Wiley-VCH

Figure 5 Test process of the EDL. (a) Cyclic voltammograms curves for Zn-Zn symmetric coin cells in a voltage range from −15 mV to 15 mV under various scanning rates; (b) plots of capacitive current versus scan rate; (c) EDLC in different aqueous electrolytes using three-electrode cell configurations[49], Copyright © 2021, American Chemical Society; (d) the differential capacitance-potential curves in $ZnSO_4$ electrolyte with different metal cation additives[40], Copyright © 2024, the Royal Society of Chemistry; (e) non Faradaic capacitance-potential curves of the Ti electrodes with/without Tris[48], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) *I–t* curves generated by a small amplitude potential step and the differential capacitance calculated in Zn||Zn symmetric cells with MPS05[52], Copyright © 2024, Wiley-VCH

甲基甲胺添加剂有效取代了部分吸附在电极表面的水分子(图5(e)). Wang等人[52]通过微分电容测试表明, 双电层中Zn^{2+}的活性吸附位点显著增加(图5(f)), 微分电容测试对理解带电固液界面结构具有重要意义. 然而, 在高浓度电解液中, 通常存在显著的阴阳离子对作用. 此外, 当锌负极在高电流密度下工作时, 电极界面的水分子会明显极化, 导致不可忽视的界面水分子极化对界面电容的贡献[53]. 同时, 其他添加剂分子或有机溶剂分子在界面的复杂吸附行为也进一步增加了解析难度. 因此, 合理利用和解释微分电容以理解实际锌负极/电解液界面结构仍面临巨大挑战. 未来, 结合界面分子动力学模拟和多种界面表征技术, 有望在分子层面上深入理解双电层结构.

除了通过电化学方法直接对双电层的电化学行为和电容值进行表征和计算, 最近研究者们还通过原位电化学数字全息显微镜(electrochemical digital holographic microscopy, EDHM)监测界面离子浓度的变化. 在金属锌沉积-溶解过程中, 锌负极/电解液界面侧离子浓度的变化会导致电解液的折射率发生变化. 通过数值重建干涉条纹, 将其转换为相位图, 可以直观、动态地呈现沉积过程中扩散层的离子浓度演变(图6(a)). Zhao等人[54]利用EDHM原位监测金属锌沉积-溶解过程中的离子浓度演变, 观察到纯锌负极表面存在可能诱导枝晶生长的Zn^{2+}浓度梯度(图6(b)). 在介孔通道内分布的Zn^{2+}捕获基团能够主动、均匀地从体相电解液中吸收Zn^{2+}, 使得Zn^{2+}在表面均匀分布. Wang等人[55]也通过EDHM对界面离子浓度变化进行了原位观察, 发现原始锌负极在小电流密度下界面会出现聚集状的贫Zn^{2+}区域, 可能导致Zn枝晶的产生. 随着电流密度逐渐增加, 这些区域逐渐演变为均匀且较宽的贫Zn^{2+}区域, 从而实现平滑的Zn沉积, 如图6(c), (d)所示.

3.2 锌负极界面的光学表征技术

数字全息技术所使用的可见光波长限制导致的空

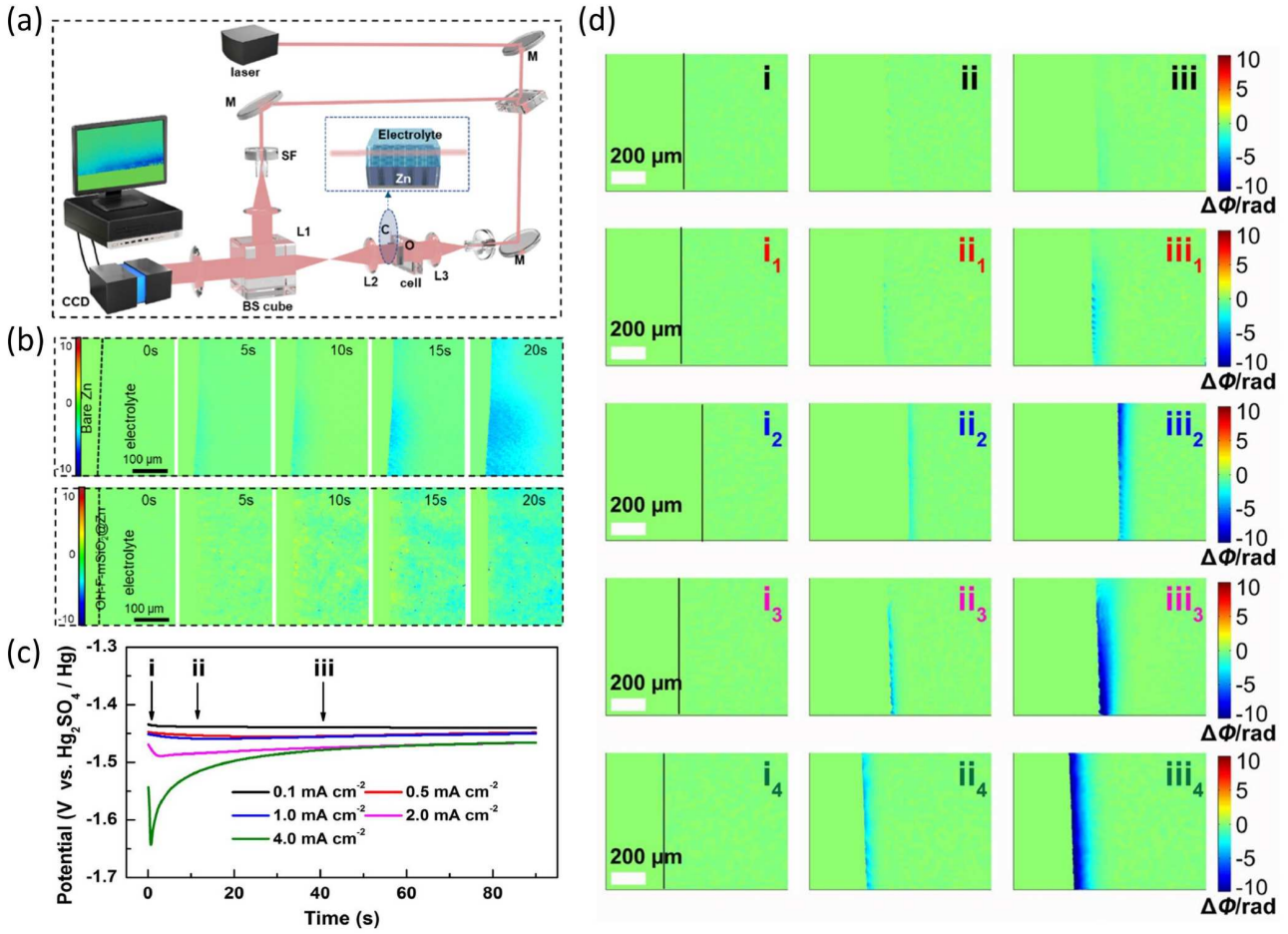


图 6 (网络版彩色)EDHM测试策略. (a) EDHM的原理示意图; (b) 在10 mA cm^{-2}下不同沉积时间时裸Zn(上)和OH-F-mSiO$_2$@Zn(下)电极的原位EDHM[54], Copyright © 2024, American Chemical Society; (c) 在2 mol/L $ZnSO_4$电解液中, 不同电流密度下的恒流锌沉积电压分布图; (d) 图(c)中点(i~iii)对应的原位EDHM图: (i~iii) 0.1 mA cm^{-2}, (i_1~iii_1) 0.5 mA cm^{-2}, (i_2~iii_2) 1.0 mA cm^{-2}, (i_3~iii_3) 2.0 mA cm^{-2}, (i_4~iii_4) 4.0 mA cm^{-2}[55], Copyright © 2024, Springer Link

Figure 6 (Color online) Test strategy of EDHM. (a) Schematic diagram of the EDHM; (b) *in situ* EDHM of bare Zn (upon) and OH-F-mSiO$_2$@Zn (down) electrodes at different deposition times at 10 mA cm^{-2}[54], Copyright © 2024, American Chemical Society; (c) the voltage profiles of galvanostatic Zn deposition at different current densities in 2 mol/L $ZnSO_4$ electrolyte; (d) the phase maps corresponding to points (i–iii) in (c): (i–iii) 0.1 mA cm^{-2}, (i_1–iii_1) 0.5 mA cm^{-2}, (i_2–iii_2) 1.0 mA cm^{-2}, (i_3–iii_3) 2.0 mA cm^{-2}, (i_4–iii_4) 4.0 mA cm^{-2}[55], Copyright © 2024, Springer Link

间分辨率较低, 无法更精确地观察扩散层的离子浓度变化以及亥姆霍兹层的离子分布. 通过高精度拉曼(Raman)和傅里叶转换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)的光束聚焦分辨率可达0.5 μm甚至更高, 可以更好地对锌负极/电解液双电层实现更高分辨的观察. Chen等人[41]通过原位Raman光谱对双电层的演变进行表征, 观察到3-(1-甲基咪唑)丙磺酸盐添加剂和SO_4^{2-}均在界面处逐渐富集的现象(图7(a)). 理论上由于EDL的电荷排斥作用, 应该减少的SO_4^{2-}浓度反而增加了, 这可能是由于EDL中Zn^{2+}活性吸附位点增加, 为了保持电荷平衡导致SO_4^{2-}的浓度增加. Zhou等人[56]也通过原位Raman监测SO_4^{2-}的拉曼信号得到Zn^{2+}的浓度变化, 发现在连续镀Zn过程中SO_4^{2-}信号强度逐渐降低了83%左右, 而添加了海藻糖添加剂的仅下降了55%(图7(b), (c)), 说明海藻糖的引入大大减轻了电解过程中Zn^{2+}的消耗, 证实了其对界面反应动力学的增强. 除了保持溶液的电荷平衡外, Zn^{2+}的溶剂化结构中SO_4^{2-}阴离子和Zn^{2+}的第一溶剂化鞘中配位数约为1[57], 而溶液中Zn^{2+}的溶剂化结构一般被认为即使在亥姆霍兹层和扩散层中也是稳定存在的, 这在一定程度上可以说明在$ZnSO_4$电解液中, Zn^{2+}在双电层中的吸附富集行为其实是和SO_4^{2-}耦合在一起的, 可以通过

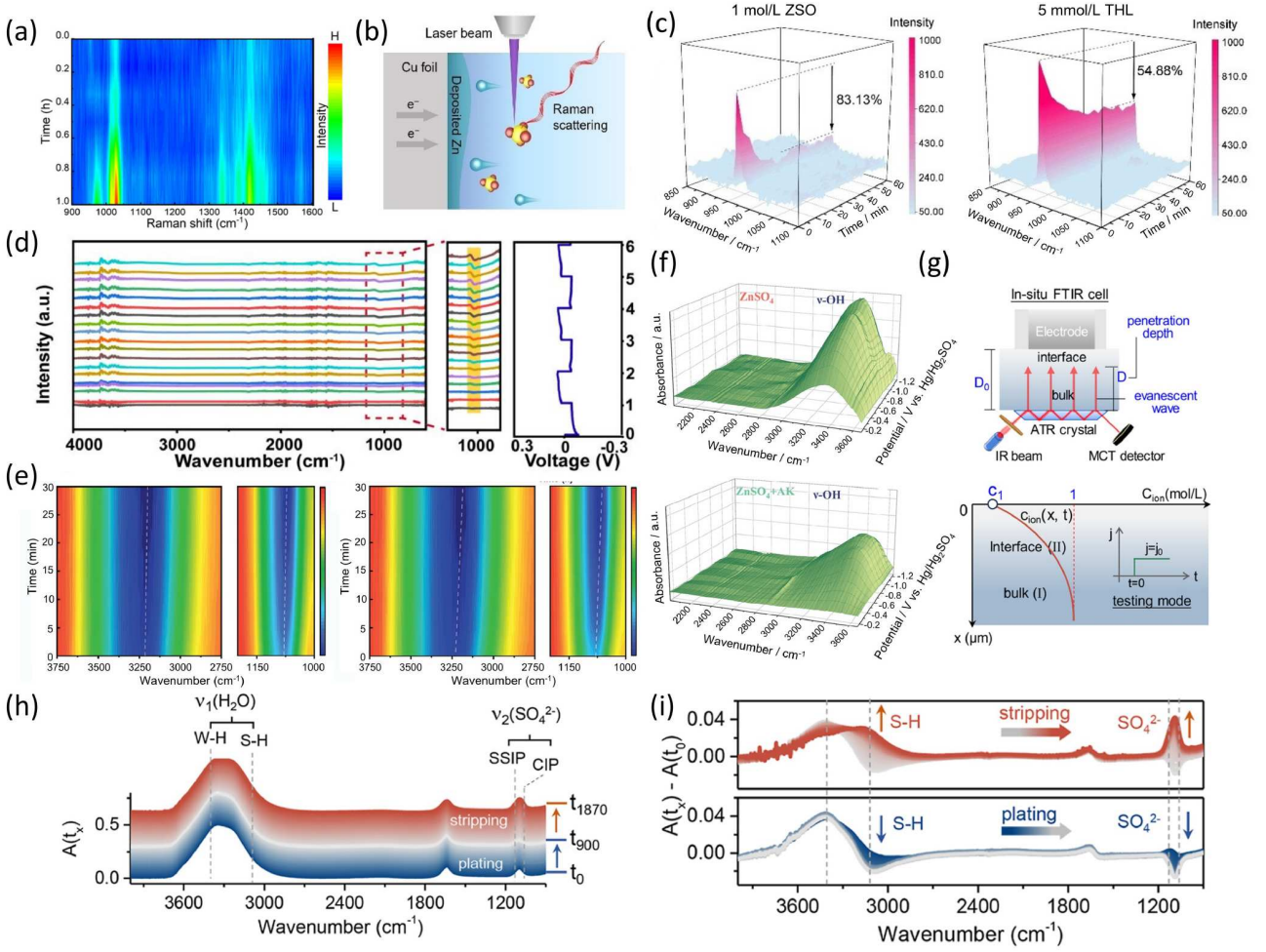


图 7 (网络版彩色)锌负极界面光学表征技术. (a) ImS/ZSO电解液中工作电极的表层原位Raman光谱[41], Copyright © 2022, the Royal Society of Chemistry; Cu衬底上Zn沉积过程界面环境的原位Raman测试原理图(b)和(c)不同电解液的对应光谱[56], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (d) 在0.1 mA cm^{-2}下, $ZnSO_4$/Tris电解液循环过程中Zn负极/电解液界面的原位FTIR[48], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (e) 在MPS00和MPS05电解液中不同沉积阶段的锌箔表面的原位FTIR[52], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) 在BE和BE/AK电解液中测试得到的原位ATR-SEIRAS[58], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (g) 用于现场红外光谱测量的电化学电池示意图和计时电位法测试的相应离子浓度分布图; (h) 在镀锌/剥离过程中收集实时FTIR光谱, 光谱颜色从蓝色(镀锌, 底部)到橙色(剥锌, 顶部)变化. 需要注意的是, 首先在大气中采集背景, 然后采集电解液填充后的第一个光谱[$A(t_0)$, 无电流]、第二个光谱[$A(t_z)$, 有电流, 在IR时间分辨率内], 以及随后的光谱[$A(t_x)$, 有电流]; (i) 1 mol/L ZSE在镀锌(下)和剥锌(上)过程中的相对吸光度$A(t_x)$–$A(t_0)$的演变[59], Copyright © 2024, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) Optical characterization technique of the Zn anode interface. (a) *In situ* Raman spectra of the surface layer of the working electrode in the ImS/ZSO electrolyte[41], Copyright © 2022, the Royal Society of Chemistry; illustration of operando Raman detection of interfacial environment during Zn deposition on Cu substrate (b) and corresponding spectra in different electrolytes (c)[56], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (d) *in situ* FTIR of the Zn/electrolyte interface upon Zn plating/stripping in $ZnSO_4$/Tris at 0.1 mA cm^{-2}[48], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (e) *in situ* FTIR spectra of zinc foil surface at different deposition stages in MPS00 and MPS05 electrolytes[52], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (f) *in situ* ATR-SEIRAS results in BE and BE/AK electrolytes[58], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (g) schematic of the electrochemical cell for *in situ* FTIR measurements and corresponding ion concentration profile tested by chronopotentiometry; (h) *in situ* FTIR spectra are collected during the Zn-electroplating/stripping with the variation of spectra color from blue (Zn-plating, bottom) to orange (Zn-stripping, top). Note that the background was first collected in the atmosphere, and then, the first spectrum after filling the electrolyte [$A(t_0)$, without current], and the second spectrum [$A(t_z)$, with current, within the time resolution of IR], as well as the subsequent spectra [$A(t_x)$, with current] were collected; (i) evolution of the relative absorbance $A(t_x)$–$A(t_0)$ of 1 mol/L ZSE during Zn-plating (bottom) and Zn stripping (top)[59], Copyright © 2024, American Chemical Society

SO_4^{2-}拉曼信号的强度变化反映Zn^{2+}的富集程度, 同样地, 也可以在FTIR中通过SO_4^{2-}红外信号反映Zn^{2+}浓度.

Qu等人[48]通过原位FTIR光谱观察到微量三羟甲基甲胺添加剂中的羟基峰会随着循环动态增加(图7(d)), 表明这种添加剂在锌负极/电解液界面处构建了动态吸附层, 原位调节界面处Zn^{2+}的通量和的沉积-

溶解动力学. Wang等人[52]在通过原位FTIR监测双电层行为时也观察到了类似的SO_4^{2-}强度增加的现象，在金属锌的沉积过程中O-H键和SO_4^{2-}强度随时间增加的同时均发生红移(图7(e))，说明在脱溶过程中大量释放的H_2O分子引起H_2O富集，而随着Zn^{2+}吸附越来越多，SO_4^{2-}也更多吸附到EDL中以保持电荷平衡. Peng等人[58]通过原位FTIR三电极测试同样观察到沉积过程中H_2O强度的逐渐增加, 微量安赛蜜添加剂的引入通过破坏界面氢键网络排斥部分H_2O，极大降低了界面水O-H键的强度和反应性(图7(f)). Qiao等人[59]通过搭建原位FTIR观测池，原位观测到了富水双电层瞬时形成和后续界面氢键的动力学演变过程，提出在金属锌沉积过程中，由于Zn^{2+}大量消耗形成了富水氢键增强网络的稀释界面，会促进和Zn^{2+}沉积竞争的析氢反应，导致大量氢气的产生，而金属锌在溶解过程中由于大量生成Zn^{2+}与H_2O分子溶剂化，形成贫水的高浓度界面，这时主要由电解液自身带来的腐蚀析氢主导，抑制竞争反应产生的析氢, 氢气产生受到抑制(图7(g~i)).

3.3 理论模拟

受到谱学技术空间分辨率的限制，双电层的内层结构较难分辨，前文提到的大多数表征方法主要可观测双电层的扩散层结构. 周期密度泛函理论(DFT)计算的从头算分子动力学(AIMD)模拟可以对双电层中的亥姆霍兹层以及扩散层的物质、电荷及电势分布提供有价值的见解. 研究者们通过DFT方法计算不同添加剂分子在金属锌的一系列晶面上的吸附能，得到分子特征吸附的信息，往往可以在特定晶面有较强的特征吸附，在金属锌沉积-溶解过程中使得特定晶面具有择优取向[56,60~62].

Kang等人[62]首先通过DFT计算发现四苯基卟啉四磺酸可能特征性地吸附到Zn(002)晶面上，进一步通过MD计算得知该分子会优先吸附在Zn平面上(图8(a))，作为屏蔽层排出IHP中的自由H_2O分子，有效促进Zn的均匀沉积. Niu等人[63]也通过MD模拟发现, 在Zn^{2+}沉积过程中，吡咯烷酮羧酸阴离子由于与Zn^{2+}和金属Zn具有更高的亲和力，会聚集在锌负极/电解液界面(图8(b))，从而去除并抑制部分游离和溶剂化的H_2O分子活性. Chen等人[64]通过MD模拟得知，蔗糖分子可以进入Zn负极/电解液界面，使EDL内的界面H_2O含量在不同电场下均降低至纯水系电解液中的一半. 此外，蔗糖分子还会进入EDL的内层，并分布在整个EDL中，起

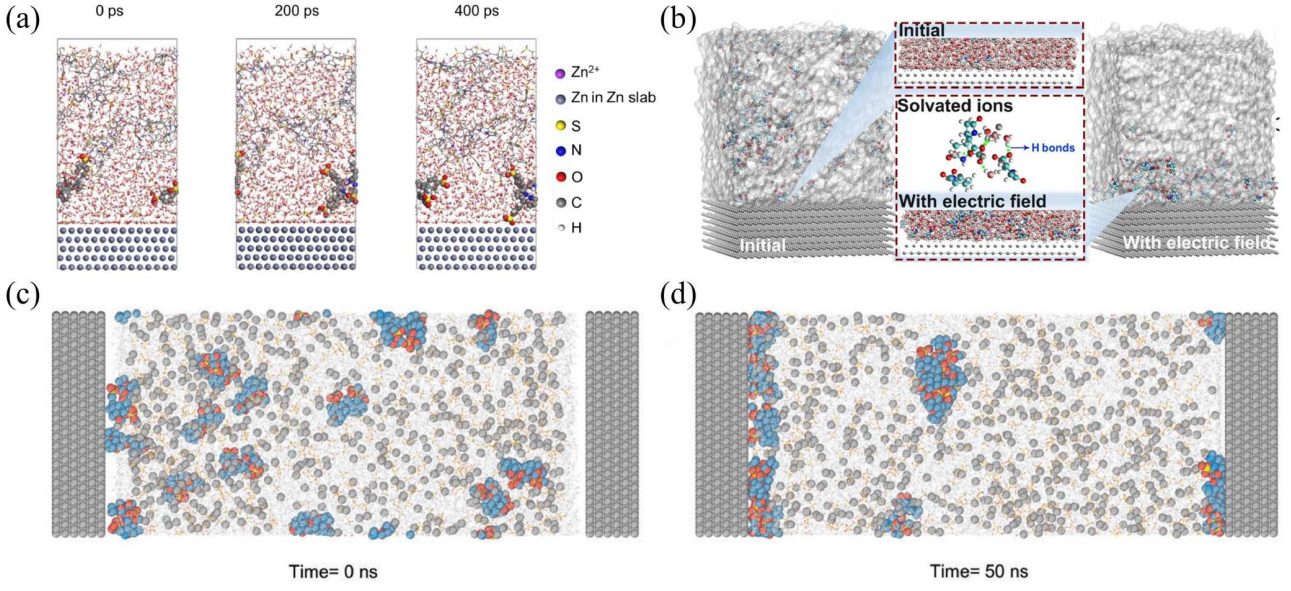


图 8 (网络版彩色)锌负极界面双电层分子动力学模拟. (a) 0、200和400 ps时TPPS/$ZnSO_4$电解液在Zn原子层表面附近的MD模拟快照[62], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (b) 有/无外加电场的PCA-Zn电解液和Zn负极间的MD模拟快照[63], Copyright © 2024, Wiley-VCH; 50 ns前(c)和后(d)Zn对Fu吸附过程的MD模拟快照[22], Copyright © 2024, Wiley-VCH

Figure 8 (Color online) Molecular dynamics simulation of the EDL in Zn anode interfaces. (a) Snapshots of MD simulations with TPPS/$ZnSO_4$ electrolyte in the vicinity of the Zn slab surfaces after 0, 200, and 400 ps[62], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (b) MD simulation snapshots of PCA-Zn electrolyte with Zn anode and with the addition of electric field[63], Copyright © 2024, Wiley-VCH; MD simulation of the Fu adsorption process on Zn before (c) and after (d) 50 ns[22], Copyright © 2024, Wiley-VCH

到水屏蔽层和界面化学修饰的作用. Zhou等人[22]通过MD模拟验证了墨角藻聚糖分子在锌负极上的优先吸附, 其横向排列数量增加(图8(c), (d)), 这种平行排列保证了墨角藻聚糖分子拥有足够的相互作用位点和较强的吸附强度. 尽管MD模拟可以通过构建不同取向的Zn原子平面和电解液盒子, 来获得静态或电场存在情况下界面双电层的信息, 但仍需不断调试离子和H_2O分子的力场参数, 以便在各种条件下(如黏度、密度等体相性质)得到更接近实际情况的数值, 从而通过DFT和AIMD更精确地描述双电层.

在充放电过程中, 锌负极/电解液界面的双电层结构处于动态变化过程[59], 双电层的动态演变可能与界面的几何形状、电解液浓度、溶剂化作用、反应电流、温度等因素相关[65]. 深入了解双电层的动态结构对理解电极/电解液界面结构与电池电化学性能之间的联系非常关键.

另外, 随着对双电层行为和演变的观察手段越来越多样化, 研究者们可能需要多种方法结合使用, 深入观察和验证双电层的变化, 在通过电化学测试得到锌负极/电解液双电层电容区别的基础上, 使用光学表征策略进行微米级的DL层面上的原位谱学分析, 结合理论模拟在纳米层面对IHP/OHP/DL的理解, 三者互相结合印证, 进而更加深入和准确地理解双电层的动态演变. 同时, 上述大部分测试方法的精度在微米级, 需要开发精度更高的原位纳米表征技术和研究方法, 以便对电极/电解液界面处EDL的动态演化进行更深入的研究. 这样可以更准确地跟踪EDL在充放电过程中离子的扩散、脱溶剂和输运的动态过程, 更加合理地理解双电层的内层结构和模型. 需要指出的是, 在实际电池体系中, 电极通常为多孔结构, 电池容量可以达到安时级, 且电解液用量较少. 这些实际情况与理想化的电极/电解液界面模型存在较大差异. 因此, 针对实际电化学体系的界面模型建立还需进行深入研究.

4 总结与展望

水系锌离子电池的稳定性主要取决于锌负极/电解液界面的特性. 因此, 为了提升锌离子电池循环稳定性, 对锌负极界面双电层的研究是十分必要的. 本文从双电层模型的演变、双电层界面结构、在锌负极界面的重构策略以及双电层的先进表征方法等方面进行了简要的综述, 总结了调节双电层来提升锌负极界面稳定性的研究进展, 为构筑稳定的锌负极界面以及开发新型双电层表征体系提供了参考. 尽管研究者们基于双电层的结构和性质提出了一系列有效的改性手段, 然而, 为了广泛地研究和推动锌离子电池的实用化研究, 仍然需要解决以下几个方面的挑战.

EDL模型中Zn^{2+}界面溶解沉积反应的机理: 在金属锌的沉积和溶解过程中, 锌负极/电解液界面的EDL结构会随着充放电条件发生变化. 深入研究电流密度和深度充放电条件下锌负极界面EDL的动态模型及界面稳定策略, 对于提高锌负极的倍率性能和长循环寿命具有重要的指导意义.

锌负极界面EDL模型与锌负极界面SEI膜的关联性: 关于锌负极界面的EDL模型与界面SEI膜的形成、界面离子输运及界面稳定性之间的关联性仍缺少清晰的认识.

界面电化学双电层表征技术与理论模拟的结合: 揭示充放电过程中EDL的动态结构及其演变, 对于合理设计锌离子电池的电解液和界面至关重要. 未来, 应综合多种界面表征技术, 例如结合高空间分辨率的原子力显微镜、和频光谱、表面增强红外光谱和拉曼光谱等, 深入研究界面处离子和溶剂的微观结构、空间分布、扩散运输及脱溶剂化等微观过程. 此外, 发展先进的固液界面理论模拟方法, 并充分结合前沿的界面表征技术, 将有助于从分子层面深入理解电化学双电层结构, 推动固液界面结构理论的发展, 并为开发高性能新型锌离子电池技术提供必要的理论支持.

参考文献

1 Zhu Z, Jiang T, Ali M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage. Chem Rev, 2022, 122: 16610–16751

2 Huang J, Zhu Y, Feng Y, et al. Research progress on key materials and technologies for secondary batteries (in Chinese). Acta Physico Chim Sin, 2022, 38: 2208008 [黄俊达, 朱宇辉, 冯煜, 等. 二次电池研究进展. 物理化学学报, 2022, 38: 2208008]

3 Yue J, Chen S, Yang J, et al. Multi-ion engineering strategies toward high performance aqueous zinc-based batteries. Adv Mater, 2023, 36: 2304040

4 Zhang C, Cai Z, Huang R, et al. Hybrid aqueous/non-aqueous electrolytes for lithium-ion and zinc-ion batteries: A mini-review. Batteries Supercaps, 2023, 6: e202300053

5 Blanc L E, Kundu D, Nazar L F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries. Joule, 2020, 4: 771–799

6 Yu X, Li Z, Wu X, et al. Ten concerns of Zn metal anode for rechargeable aqueous zinc batteries. Joule, 2023, 7: 1145–1175
7 Liang Y, Yao Y. Designing modern aqueous batteries. Nat Rev Mater, 2023, 8: 109–122
8 Zhou J, Shan L, Tang B, et al. Development and challenges of aqueous rechargeable zinc batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3562–3584 [周江, 单路通, 唐博雅, 等. 水系可充电锌电池的发展及挑战. 科学通报, 2020, 65: 3562–3584]
9 Jiang L, Li D, Xie X, et al. Electric double layer design for Zn-based batteries. Energy Storage Mater, 2023, 62: 102932
10 Du H, Song K, Yang M, et al. Interface regulation via electric double layer for rechargeable batteries. ChemSusChem, 2023, 16: e202300708
11 Yang Y, Liu C, Lv Z, et al. Synergistic manipulation of Zn^{2+} ion flux and desolvation effect enabled by anodic growth of a 3D ZnF_2 matrix for long-lifespan and dendrite-free Zn metal anodes. Adv Mater, 2021, 33: 2007388
12 Guo R, Liu X, Xia F, et al. Large-scale integration of a zinc metasilicate interface layer guiding well-regulated Zn deposition. Adv Mater, 2022, 34: 2202188
13 Wang W, Huang G, Wang Y, et al. Organic acid etching strategy for dendrite suppression in aqueous zinc-ion batteries. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2102797
14 Yan M, Huang F, Zhao X, et al. Constructing three-dimensional topological Zn deposition for long-life aqueous Zn-ion batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 51010–51017
15 Shi X, Wang J, Yang F, et al. Metallic zinc anode working at 50 and 50 mAh cm^{-2} with high depth of discharge via electrical double layer reconstruction. Adv Funct Mater, 2022, 33: 2211917
16 Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme inkörperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. Ann Phys-Berlin, 1853, 165: 211–233
17 Chapman D L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci, 1913, 25: 475–481
18 Grahame D C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem Rev, 1947, 41: 441–501
19 Frumkin A, Damaskin B, Grigoryev N, et al. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances—I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals. Electrochim Acta, 1974, 19: 69–74
20 Wu X R, Jia Z J, Ma H Y, et al. Fundamentals of electrochemistry(III)—Electrical double layer model and its development (in Chinese). Energy Storage Sci Technol, 2013, 2: 152–156 [吴旭冉, 贾志军, 马洪运, 等. 电化学基础(III)——双电层模型及其发展. 储能科学与技术, 2013, 2: 152–156]
21 Wang D, Li Q, Zhao Y, et al. Insight on organic molecules in aqueous Zn-ion batteries with an emphasis on the Zn anode regulation. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2102707
22 Huang J, Zhong Y, Fu H, et al. Interfacial biomacromolecular engineering toward stable Ah-level aqueous zinc batteries. Adv Mater, 2024, 36: 2406257
23 Wang Y, Wang T, Bu S, et al. Sulfolane-containing aqueous electrolyte solutions for producing efficient ampere-hour-level zinc metal battery pouch cells. Nat Commun, 2023, 14: 1828
24 Huang H, Xie D, Zhao J, et al. Boosting reversibility and stability of Zn anodes via manipulation of electrolyte structure and interface with addition of trace organic molecules. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2202419
25 Wang M, Ma J, Meng Y, et al. High-capacity zinc anode with 96 % utilization rate enabled by solvation structure design. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202214966
26 Li M, Wang X, Meng J, et al. Comprehensive understandings of hydrogen bond chemistry in aqueous batteries. Adv Mater, 2023, 36: 2308628
27 Xiang Z, Qiu Y, Guo X, et al. Inherited construction of porous zinc hydroxide sulfate layer for stable dendrite-free Zn anode. Energy Environ Sci, 2024, 17: 3409–3418
28 Wu X, Xu Y, Zhang C, et al. Reverse dual-ion battery via a $ZnCl_2$ water-in-salt electrolyte. J Am Chem Soc, 2019, 141: 6338–6344
29 Lin C, He L, Xiong P, et al. Adaptive ionization-induced tunable electric double layer for practical Zn metal batteries over wide pH and temperature ranges. ACS Nano, 2023, 17: 23181–23193
30 Yang Y, Hua H, Lv Z, et al. Reconstruction of electric double layer for long-life aqueous zinc metal batteries. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2212446
31 Huang C, Zhao X, Hao Y, et al. Selection criteria for electrical double layer structure regulators enabling stable Zn metal anodes. Energy Environ Sci, 2023, 16: 1721–1731
32 Luo J, Xu L, Zhou Y, et al. Regulating the inner Helmholtz plane with a high donor additive for efficient anode reversibility in aqueous Zn-ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202302302
33 Olbasa B W, Huang C, Fenta F W, et al. Highly reversible Zn metal anode stabilized by dense and anion-derived passivation layer obtained from concentrated hybrid aqueous electrolyte. Adv Funct Mater, 2021, 32: 2103959
34 Li D, Sun T, Ma T, et al. Regulating Zn^{2+} solvation shell through charge-concentrated anions for high Zn plating/stripping coulombic efficiency. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2405145
35 Zhu Y, Yin J, Zheng X, et al. Concentrated dual-cation electrolyte strategy for aqueous zinc-ion batteries. Energy Environ Sci, 2021, 14: 4463–

4473
36 Cao J, Zhang D, Zhang X, et al. Strategies of regulating Zn^{2+} solvation structures for dendrite-free and side reaction-suppressed zinc-ion batteries. Energy Environ Sci, 2022, 15: 499–528
37 Zhong Y, Cheng Z, Zhang H, et al. Monosodium glutamate, an effective electrolyte additive to enhance cycling performance of Zn anode in aqueous battery. Nano Energy, 2022, 98: 107220
38 Liu L, Wang X, Hu Z, et al. Electric double layer regulator design through a functional group assembly strategy towards long-lasting zinc metal batteries. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202405209
39 Qi K, Liang P, Wei S, et al. Trade-off between H_2O-rich and H_2O-poor electric double layers enables highly reversible Zn anodes in aqueous Zn-ion batteries. Energy Environ Sci, 2024, 17: 2566–2575
40 Hu Z, Zhang F, Wu F, et al. Screening metal cation additives driven by differential capacitance for Zn batteries. Energy Environ Sci, 2024, 17: 4794–4802
41 Lv Y, Zhao M, Du Y, et al. Engineering a self-adaptive electric double layer on both electrodes for high-performance zinc metal batteries. Energy Environ Sci, 2022, 15: 4748–4760
42 Cao J, Zhao F, Guan W, et al. Additives for aqueous zinc-ion batteries: Recent progress, mechanism analysis, and future perspectives. Small, 2024, 20: 2400221
43 Huang C, Zhao X, Liu S, et al. Stabilizing zinc anodes by regulating the electrical double layer with saccharin anions. Adv Mater, 2021, 33: 2100445
44 Lyu H, Zhao S, Liao C, et al. Electric double layer oriented eutectic additive design toward stable Zn Anodes with a high depth of discharge. Adv Mater, 2024, 36: 2400976
45 Liu J, Li C, Lv Q, et al. Reconstruction of electric double layer on the anode interface by localized electronic structure engineering for aqueous Zn ion batteries. Adv Energy Mater, 2024, 14: 2401118
46 Da Silva L M, De Faria L A, Boodts J F C. Determination of the morphology factor of oxide layers. Electrochim Acta, 2001, 47: 395–403
47 Fedorov M V, Kornyshev A A. Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. Electrochim Acta, 2008, 53: 6835–6840
48 Han M, Zhang J, Yu C, et al. Constructing dynamic anode/electrolyte interfaces coupled with regulated solvation structures for long-term and highly reversible zinc metal anodes. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202403695
49 Yan M, Dong N, Zhao X, et al. Tailoring the stability and kinetics of Zn anodes through trace organic polymer additives in dilute aqueous electrolyte. ACS Energy Lett, 2021, 6: 3236–3243
50 Zhao X, Zhang X, Dong N, et al. Advanced buffering acidic aqueous electrolytes for ultra-long life aqueous zinc-ion batteries. Small, 2022, 18: 2200742
51 Yan M, Xu C, Sun Y, et al. Manipulating Zn anode reactions through salt anion involving hydrogen bonding network in aqueous electrolytes with PEO additive. Nano Energy, 2021, 82: 105739
52 Wu T, Hu C, Zhang Q, et al. Helmholtz plane reconfiguration enables robust zinc metal anode in aqueous zinc-ion batteries. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2315716
53 Le J B, Fan Q Y, Li J Q, et al. Molecular origin of negative component of Helmholtz capacitance at electrified Pt(111)/water interface. Sci Adv, 2020, 6: eabb1219
54 Wang L, Zhang B, Zhou W, et al. Tandem chemistry with janus mesopores accelerator for efficient aqueous batteries. J Am Chem Soc, 2024, 146: 6199–6208
55 Ren K, Li M, Wang Q, et al. Thioacetamide additive homogenizing Zn deposition revealed by *in situ* digital holography for advanced Zn ion batteries. Nano-Micro Lett, 2024, 16: 117
56 Li H, Ren Y, Zhu Y, et al. A bio-inspired trehalose additive for reversible zinc anodes with improved stability and kinetics. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202310143
57 Sun P, Ma L, Zhou W, et al. Simultaneous regulation on solvation shell and electrode interface for dendrite-free Zn ion batteries achieved by a low-cost glucose additive. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 18247–18255
58 Li P, Zhang J, Chen Y, et al. Interfacial H_2O structure matters: Realizing stable zinc anodes with trace Acesulfame-K in aqueous electrolyte. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2316605
59 Yu X, Chen M, Li Z, et al. Unlocking dynamic solvation chemistry and hydrogen evolution mechanism in aqueous zinc batteries. J Am Chem Soc, 2024, 146: 17103–17113
60 Zhang H, Zhong Y, Li J, et al. Inducing the preferential growth of Zn (002) plane for long cycle aqueous Zn-ion batteries. Adv Energy Mater, 2022, 13: 2203254
61 Han D, Wang Z, Lu H, et al. A self-regulated interface toward highly reversible aqueous zinc batteries. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2102982

62 Zhao X, Wang Y, Huang C, et al. Tetraphenylporphyrin-based chelating ligand additive as a molecular sieving interfacial barrier toward durable aqueous zinc metal batteries. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202312193
63 Yang M, Zhu J, Bi S, et al. The construction of anion-induced solvation structures in low-concentration electrolyte for stable zinc anodes. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202400337
64 Dou H, Wu X, Xu M, et al. Steric-hindrance effect tuned ion solvation enabling high performance aqueous zinc ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202401974
65 Wei S, Cheng Z, Nath P, et al. Stabilizing electrochemical interfaces in viscoelastic liquid electrolytes. Sci Adv, 2018, 4: eaao6243

Summary for “水系锌离子电池负极界面双电层结构调控及先进表征研究进展”

Research progress on structural regulation and advanced characterization of electric double layer at Zn anode interface of aqueous Zn-ion batteries

Mengqi Zhou[1,2†], Xuesong Zhao[1†], Zhanyi Cheng[1] & Huilin Pan[1,3*]

[1] *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*
[2] *School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China*
[3] *State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*
† Equally contributed to this work
* Corresponding author, E-mail: panhuilin@zju.edu.cn

Resource depletion and environmental degradation have driven the development of renewable energy sources, such as solar and wind power, to replace fossil fuels. However, the inherent intermittency of these renewable energy sources poses a significant challenge to the power grid, necessitating the development of large-scale energy storage systems. Recently, rechargeable aqueous Zn batteries using Zn metal as the anode have been revisited as a potential solution for grid energy storage due to the advantages of non-flammability, environmental benignity, low cost, etc. Unlike most metals including Li, Na, K, Mg, Al, etc., Zn metal can be directly applied as the anode for aqueous batteries and also exhibits a high theoretical capacity of 819 mAh g^{-1}, superior volumetric capacity of 5854 mAh cm^{-3} and low redox potential of −0.762 V vs. the standard hydrogen electrode. The performance of aqueous Zn-ion batteries, however, remains unsatisfactory for their further commercial application due to uncontrollable dendrite growth and interfacial side reactions. Specifically, the deposition-stripping process of Zn metal is controlled by the Zn anode-electrolyte interface, where the structural evolution of the electric double layer (EDL) is the critical issue for the excellent electrochemical performance of zinc anodes. The EDL is the region where electrochemical reactions occur, and it plays a critical role in electrochemical energy conversion and storage. Previous reports reveal that EDL is crucial to the formation of solid electrolyte interphases and conventional electrochemical double layer capacitors. Generally, the dipolar H_2O molecules exist in the inner Helmholtz layer of the EDL, participating in the interfacial reactions during battery operation. Consequently, uncontrollable electrochemical and chemical corrosion reactions continuously occur, significantly degrading the battery performance. Moreover, the de-solvation process of $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ and the Zn deposition process both occur in the EDL, determining the electrochemical reactions at the surface of the Zn anode and the morphology of Zn deposition. Modifying the EDL structure can greatly influence the efficiency, stability, and overall performance of the battery system. In recent years, researchers have made some achievements in the research of Zn anodes by proposing various modification strategies in Zn anode-electrolyte interface modification. However, due to the limitation of characterization methods, the reaction mechanism of the EDL still remains unclear.

In this work, we systematically investigate the structural evolution mechanism, interfacial reaction mechanisms regulation strategies, electrochemical and *in-situ* spectral characterization methods, and theoretical simulations of the EDL at zinc anode-electrolyte interfaces. Moreover, we introduce novel perspectives for the investigation of the EDL at the Zn anode-electrolyte interface in the future. These include, for example, a multi-scale study on the evolution of the EDL at the zinc anode through the integration of electrochemical, spectroscopic, and theoretical modeling methodologies. Furthermore, we propose to examine the evolution behavior of the EDL at the Zn anode-electrolyte interface under practical application conditions within Ah-scale Zn batteries. These research endeavors will offer references for the practical deployment of aqueous Zn-ion batteries.

aqueous Zn-ion battery, Zn anode, structure and characterization of electric double layer, reaction mechanism of Zn anode interface

doi: 10.1360/TB-2024-0919