



水系锌电池正极表界面调控

刘新[†], 郑加贤[†], 郑宇国, 王周成, 梁汉锋^{*}

固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省能源材料科学与技术创新实验室(IKKEM), 厦门大学化学化工学院, 厦门361005

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, Email: hfliang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2023-03-30; 接受日期: 2023-06-26; 网络版发表日期: 2023-06-29

国家自然科学基金(编号: 22001081; 22075236)和嘉庚创新实验室人才培养项目(编号: H RTP-[2022]-7)资助项目

摘要 水系锌电池是一种安全环保的二次电池, 有望作为锂离子电池的补充体系, 应用于规模化储能. 然而, 其所用的正极材料在循环过程中存在结构崩塌和副反应等问题, 严重制约了其商业化应用. 由于这些问题与正极材料的表界面性质密切相关, 因此通过表界面调控有望改善正极材料性能. 本文从水系锌电池正极材料的反应机理出发, 系统总结和分析了正极材料表界面调控的研究进展, 并对未来的研究方向进行了展望, 为高稳定高容量的正极材料的设计与创制提供参考.

关键词 水系锌电池, 正极材料, 表界面调控

1 引言

在众多电化学储能器件中, 锂离子二次电池具有高能量密度和长使用寿命等优点, 自90年代商业化以来迅速成为主要的储能设备, 被广泛应用于便携式电子器件及电动汽车等领域^[1-5]. 随着锂离子电池应用的普及, 一系列问题开始凸显并制约其在大规模储能领域的应用^[6]: 一是金属锂在地壳中的储量有限且分布不均, 生产成本低; 二是锂离子电池普遍采用有毒且易燃的有机电解液, 尽管可以实现较宽的电位窗口, 但在使用过程中存在严重的安全隐患. 利用水系电解液取代有机电解液, 能够提高电池的安全性并降低生产成本. 同时, 水系电解液的离子电导率比常规有机电解液大约高2个数量级^[7], 因而水系电池通常具有更高的功率密度. 基于此, 开发可替代锂离子电池的可充

电电池体系, 尤其是水系电池体系成为当前的研究热点^[8].

在诸多水系电池体系中, 水系锌电池具有低成本、高安全、高功率密度等优点而备受关注. 水系锌电池通常采用中性或弱酸性电解液(如 ZnSO_4), 通过 Zn^{2+} 在锌负极的溶解/沉积和在正极的电化学嵌入/脱出, 实现电能的可逆存储和释放^[9]. 与 Li^+ 相比, Zn^{2+} 可以携带更多的电荷, 具有更高的比容量和能量密度^[10], 有望在大规模储能领域得到应用. 近年来水系锌电池已取得不少进展, 但实现产业化仍然存在许多阻碍^[11]. 目前主要制约因素之一为缺少可供 Zn^{2+} 快速稳定嵌入/脱出的正极材料. 正极材料作为水系锌电池最重要的部件之一, 直接影响水系锌电池的工作电压、循环稳定性和倍率性能等.

当前大量研究的锌电池正极材料可分为无机和有

引用格式: Liu X, Zheng J, Zheng Y, Wang Z, Liang H. Surface and interface regulation of cathode in aqueous zinc batteries. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1510–1526, doi: [10.1360/SSC-2023-0075](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0075)

机正极材料(图1). 其中有机正极材料具有天然丰度高、结构多样性、能够灵活设计的优点, 但其电压和容量往往较低, 且具有一定的毒性^[12,13]. 而无机正极材料主要包括钒基氧化物、锰基氧化物、普鲁士蓝类化合物和硫化物等, 其中又以钒和锰氧化物最为常见, 其电压和容量均较高, 但也面临不少问题^[14]. 一方面, 水合锌离子具有较大的溶剂化离子半径(~ 4.7 Å), 使得其在材料表面扩散的动力学缓慢; 当其嵌入至材料体相时, 由于 Zn^{2+} 与 Li^{+} 相比具有更大原子质量和更高电荷密度, 故会产生更大的静电排斥力, 易导致电极材料结构不稳定乃至坍塌^[15,16]. 此外, 在水系电解质中正极材料表面还存在析氧(OER)和自腐蚀等副反应, 进一步限制了电池的库伦效率和循环寿命^[15,16]. 由于上述问题与正极材料的表界面性质密切相关, 因此通过表界面调控有望改善正极材料性能. 关于水系锌电池负极材料的表界面调控问题已有不少报道对其进行总结^[17], 而对于水系锌电池正极材料的表界面结构调控策略的总结报道还相对较少.

本文将侧重讨论目前常用的锰及钒基氧化物正极材料, 从反应机理出发, 系统总结并分析其表界面调控策略(图2), 包括核壳结构、缺陷工程、掺杂、异质结构和人工CEI(正极-电解质界面)构筑等. 最后, 对未来

正极材料表界面的设计策略进行展望, 为兼具高稳定性和高容量正极材料的设计与创制提供参考.

2 正极材料的反应机理

由于 MnO_2 具有理论比容量较高、资源储量丰富和成本低廉的优势, 早在1868年就被用作碱性锌锰干电池的正极材料^[24]. 然而, MnO_2 在弱酸性体系中的充放电机理尚未完全明确, 目前主流观点认为在放电过程中存在下述两个步骤(图3a, b): (1) 电解质中的 H^{+} 嵌入 MnO_2 的晶格; (2) $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 脱溶剂化形成 Zn^{2+} 的嵌入反应. 在放电过程中, 由于 Zn^{2+} 和 H^{+} 的共嵌入使得 MnO_2 转化为 Zn_2MnO_4 、 MnOOH 和 Mn_2O_3 等多种中间体; 而在充电过程中, H^{+} 从 MnOOH 中间相脱出, Zn^{2+} 从 Zn_2MnO_4 中脱出形成 MnO_2 ^[16,25-28]. 上述过程构成了 MnO_2 可逆充放电的基础. 需要指出的是, 在放电过程中由于 H^{+} 的嵌入导致正极表面pH的升高, 形成副产物碱式硫酸锌($\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或ZBS), 引起正极导电性降低^[29]. 同时, 在放电过程中易形成不稳定的 Mn^{3+} , 容易歧化形成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , 导致正极活性材料溶解. 尽管充电电压达到1.7 V以上时, 会有部分 Mn^{2+} 重新沉积到正极表面, 但沉积的 MnO_2 导电性较差, 无法贡献

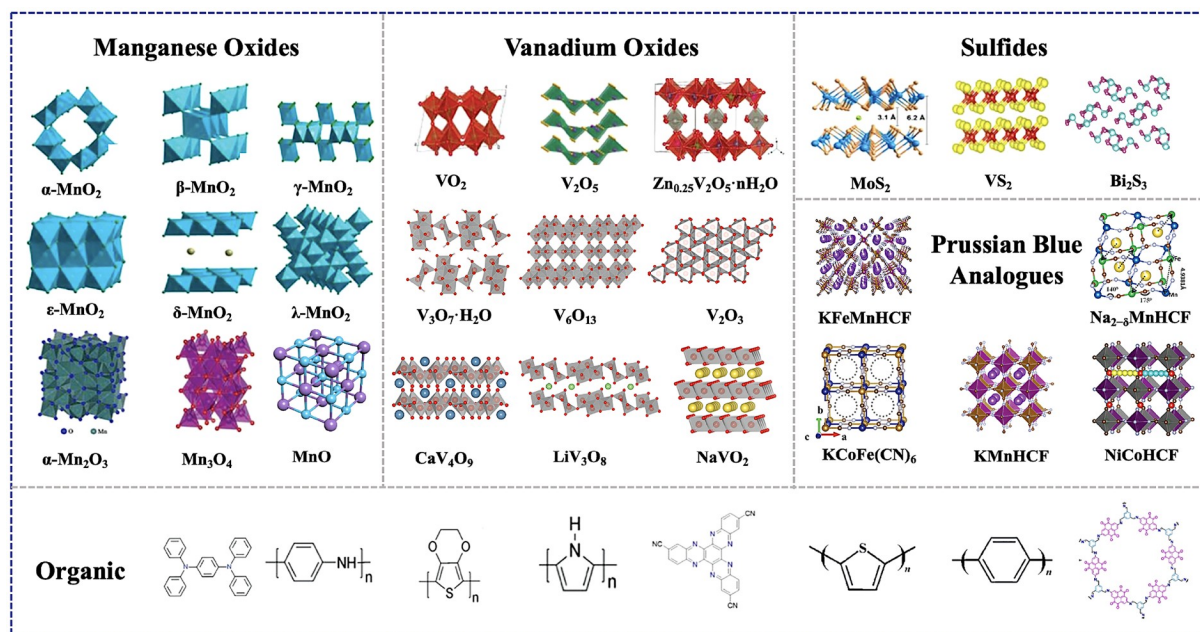


图1 各种正极材料结构示意图^[18-23] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagrams of the structures of various cathode materials [18-23] (color online).

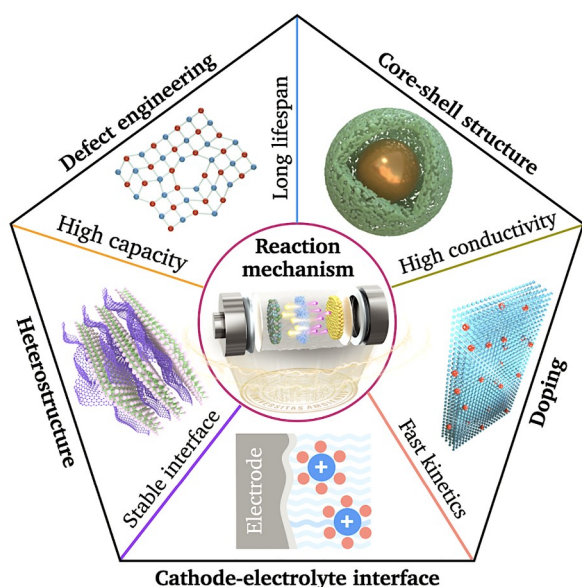


图2 正极材料表面调控策略 (网络版彩图)

Figure 2 Surface and interface regulation strategies of cathode materials (color online).

足够的容量^[30,31]。

与锰基氧化物正极材料相比, 钒基氧化物存在多种氧化态(+2、+3、+4和+5)。常见的钒基氧化物有 VO_2 、 V_3O_7 、 V_6O_{13} 和 V_2O_5 , 其通常具有较高的理论比容量, 如 V_2O_5 理论比容量高达 589 mAh g^{-1} ^[32]。钒基氧化物(如 V_2O_5)的储能机制主要为 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共同嵌入/脱出反应(图3c)^[32,33]。对于层状结构的 V_2O_5 而言, 其电化学性能与层间距密切相关, 可以通过使用不同的金属离子插层对其层间距进行调节, 进而有效提高其容量^[34]。然而, 与锰基正极类似, 钒基氧化物也面临 Zn^{2+} 扩散速率缓慢、活性材料溶解和电化学惰性物质(如 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的生成积聚等问题, 使得其容量在循环过程中不断衰减^[35]。

普鲁士蓝类似物因其具备可调节的氧化还原电位、三维结构和较高的电压平台, 在多价离子电池中也应用较广。普鲁士蓝类似物正极材料的充放电容量主要由 Zn^{2+} 嵌入/脱出的反应机制贡献。以锰基的普鲁士蓝类似物($\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$)为例, 由于放电过程中 Zn^{2+} 的嵌入, 诱导其相结构转变, 由起始不稳定的单斜相转变为适合 Zn^{2+} 储存的三方相(图3d), 进而实现 Zn^{2+} 的可逆存储。但普鲁士蓝类似物容量普遍偏低, 同时其反应机理复杂, 电化学窗口窄, 易发生析氧等副反应, 这些

问题限制了其进一步发展^[21,36,37]。

过渡金属硫化物因其与 Zn^{2+} 适度的静电相互作用和层间距可调的特点, 近年来也引起了人们的关注^[38,39]。常见硫化物如 MoS_2 等, 其充放电容量主要由 Zn^{2+} 嵌入/脱出的反应机制贡献(图3e), 故受到的层间距、亲水性以及离子/电子电导率等的影响^[39]。 MoS_2 有3种常见的结构相态, 分别是1T(tetragonal)、2H(hexagonal)和3R(rhombohedral)。由于1T相的 MoS_2 表现出类金属性质和较好的亲水性, 而2H相的则表现出半导体性质(带隙 $\sim 1.3 \text{ eV}$)^[40], 因此提高1T- MoS_2 在体相中的比例被认为是提高导电性和亲水性的有效途径。值得说明的是, 在放电过程中, Zn^{2+} 的嵌入会导致部分的2H相会向1T相转变; 相应地随着充电过程不断进行, Zn^{2+} 不断脱出, 1T相又会向2H相转变^[38,41,42]。尽管相比于锰基及钒基材料, MoS_2 的耐腐蚀性较好, 但其电压平台($\sim 0.75 \text{ V}$)^[41]相比常见的锰基氧化物(如 MnO_2 的电压平台在 $\sim 1.25 \text{ V}$)^[27]较低, 同时其较小的层间距也限制了其容量。通过对 MoS_2 进行修饰改性, 如扩大 MoS_2 的层间距、引入缺陷等可以提高 MoS_2 的容量和扩散动力学^[42]。

综上, 理想的正极材料应具有稳定的结构、丰富的离子存储位点、快速的离子传输和电荷转移通道。显然目前常用的正极材料无法满足上述要求, 但是通过表面调控可以增强正极材料单一或多方面性能, 进而提升容量和稳定性^[15]。以下我们将对目前常用的一些表界面调控策略展开讨论。

3 表界面调控

3.1 核壳结构

对于常见的锰基、钒基等正极材料, 其较低电子电导率造成材料的倍率性能较差。除此之外, 这些材料在弱酸性电解液中的溶解也降低了其循环稳定性。通过利用理化性质稳定、电子/离子电导高和骨架结构稳定的壳层物质将正极活性物质包裹在内, 在提高正极材料导电性的同时, 一定程度上抑制正极的溶解, 是改进正极材料性能的一种重要策略^[44,45]。

碳材料被广泛用于修饰各类金属电池电极界面。正极活性物质表面的碳包裹层能够保持材料的形貌结构稳定并有效提高材料的导电性。Yu等^[46]采用介孔碳包覆 $\text{K}_{0.48}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 0.49\text{H}_2\text{O}$ (KMOH)形成KMOH@C核

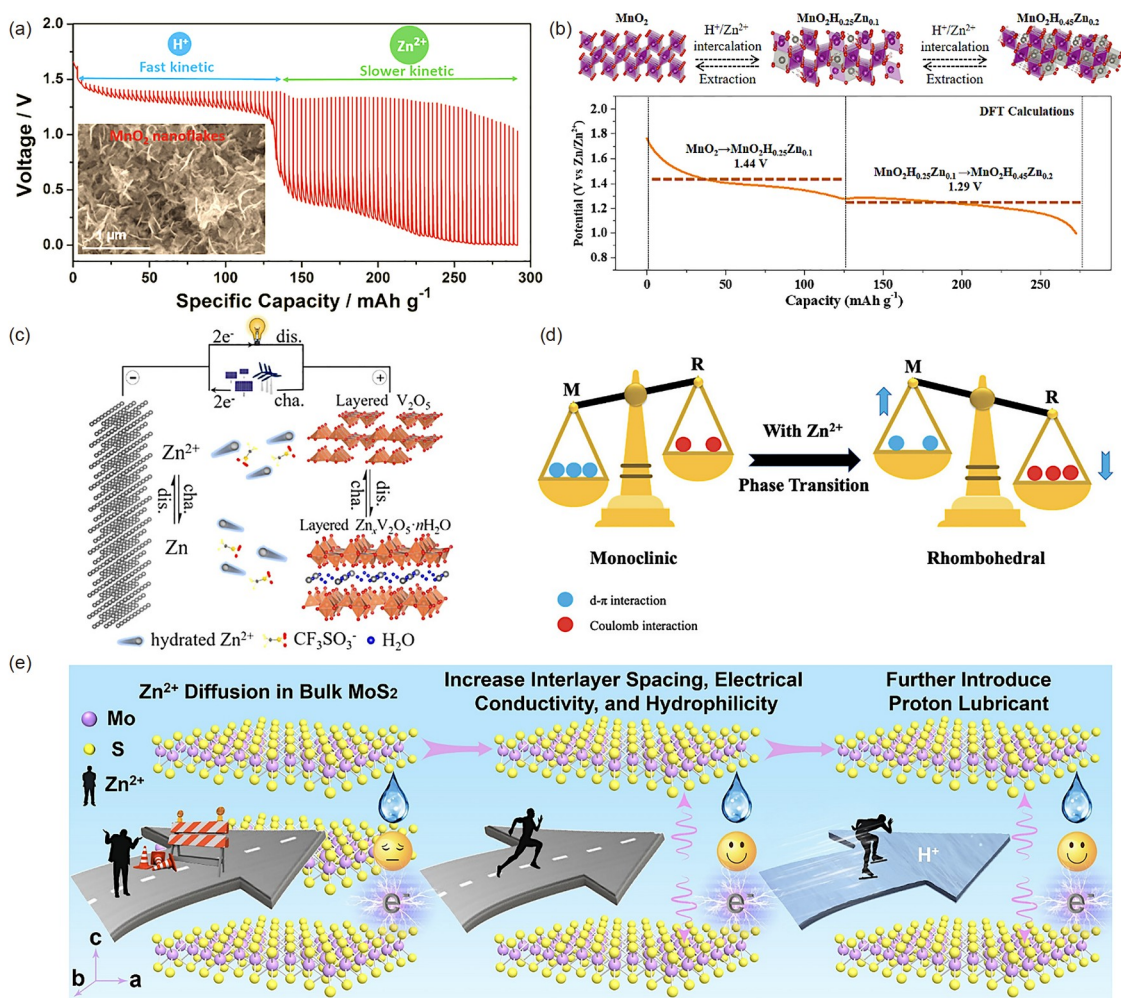


图 3 (a) Zn-MnO₂ 电池放电过程机理图^[28]; (b) 根据 DFT 计算得到的 Zn-MnO₂ 电池的 1st 和 2nd 放电平台^[43]; (c) V₂O₅ 的反应机理^[32]; (d) 普鲁士蓝类似物的相变机理示意图^[21]; (e) MoS₂ 的结构和机理图^[39] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Discharge process mechanism diagram of the Zn-MnO₂ battery [28]; (b) Illustration of voltage of the Zn-MnO₂ battery from DFT calculations for the 1st and 2nd discharge plateaus [43]. (c) The rechargeable aqueous Zn-V₂O₅ battery chemistry [32]. (d) Schematic diagram of the phase transition mechanism of Prussian blue analogues [21]. (e) Schematic illustration of the structure and mechanism of MoS₂ [39] (color online).

壳结构(图4a)。表面碳壳构筑了导电网络,优化了Zn²⁺在正极材料表面的扩散动力学(图4b, c);同时能够有效缓解充放电过程中由于Zn²⁺嵌入/脱出引起的KMOH的膨胀/收缩,进而提升循环过程中材料结构的稳定性,使得KMOH@C在2 A g⁻¹下循环2000圈容量仍然保持158.5 mAh g⁻¹。而同等条件下,未覆盖的KMOH仅能循环不到1000圈。Yao等^[47]在ε-MnO₂表面覆盖碳形成ε-MnO₂@C,有效缓解了由Mn³⁺歧化引起的溶解,在1 A g⁻¹下循环1700圈后,容量保持率为91%,大幅优于原始ε-MnO₂的41%。高导电性的碳材料对于维持正极在大电流下的循环稳定性具有显著优

势。Zhou等^[48]使用高导电性的石墨烯对H₁₁Al₂V₆O_{23.2}进行包裹获得了H₁₁Al₂V₆O_{23.2}@石墨烯(HAVO@G)。在2 A g⁻¹下二者具有接近的初始容量(~300 mAh g⁻¹),但在循环200圈后,HAVO@G仍能保持280.2 mAh g⁻¹的容量,而HAVO的容量则衰减到了~100 mAh g⁻¹。

与碳材料相比,导电聚合物能够接枝多种官能团,利用不同的官能团可以调控离子在电极界面的扩散行为,因此具有更好的便利性和功能性。例如, Liu等^[49]采用聚多巴胺(PDA)包覆MnO₂@NMC (NMC: 氮掺杂介孔碳)制备得到PDA@MnO₂@NMC,发现PDA表面大量的亲水性官能团可以捕获更多的H⁺,增加了正极

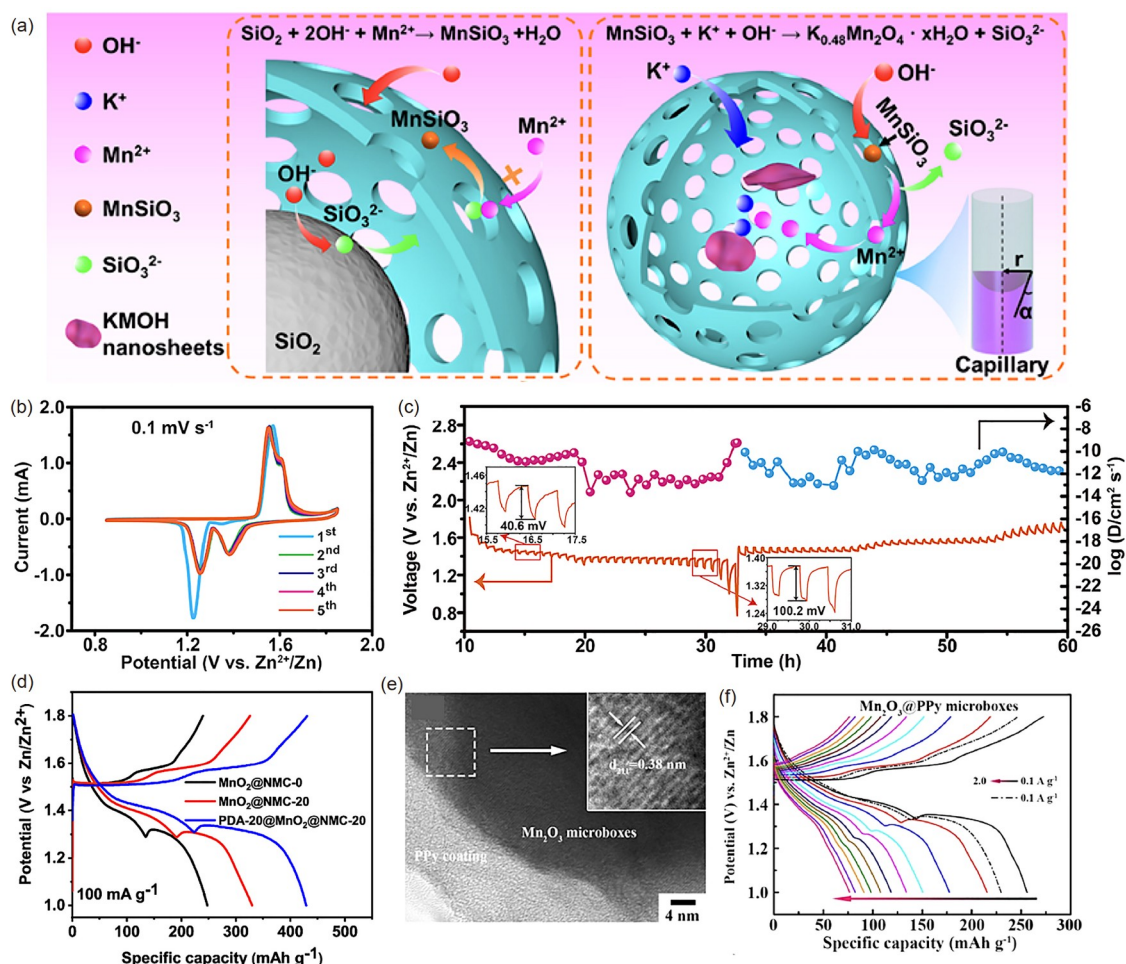


图 4 (a) KMOH@C核壳结构示意图^[46]; (b) KMOH@C的CV曲线^[46]; (c) KMOH@C的GITT测试^[46]; (d) 不同样品的充放电曲线^[49]; (e) Mn₂O₃@PPy的HRTEM图^[50]; (f) Mn₂O₃@PPy在不同电流密度下的充放电曲线^[50] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic diagram of KMOH@C core-shell structure ^[46]. (b) CV curves of KMOH@C ^[46]. (c) GITT of KMOH@C ^[46]. (d) Galvanostatic charge-discharge profiles of different samples ^[49]. (e) HRTEM image of Mn₂O₃@PPy ^[50]. (f) GCD profiles of the Mn₂O₃@PPy at various current rates ^[50] (color online).

材料的表面电容, 扩展了放电平台(图4d)。同时, PDA改性的正极材料表现出更大的比表面积和孔体积, 使得电极润湿性得到提高, 进一步增强了离子扩散速率。PDA@MnO₂@NMC的放电比容量高达428.6 mAh g⁻¹, 显著优于MnO₂@NMC样品(325.6 mAh g⁻¹)高24.03%。此外, 导电聚合物还有助于提高正极材料的导电性并防止正极材料在电解液中的溶解, 进而提高电极的循环寿命。Yuan等^[50]通过自引发聚合的方法在Mn₂O₃上构筑了聚吡咯(PPy)保护层, 获得了具有丰富孔结构(~30 nm)的Mn₂O₃@PPy正极材料(图4e)。PPy的形成保证了良好的导电网络, 实现了更快的电子传输, 使得其能够拥有更好的倍率性能。在0.1 A g⁻¹下, 纯Mn₂O₃获

得了超过250 mAh g⁻¹的容量, 其容量与Mn₂O₃@PPy接近, 然而当电流密度增加到1.6 A g⁻¹, 其容量保持率下降到了26.6%。相比之下, Mn₂O₃@PPy在更高的2 A g⁻¹的电流密度下, 仍能维持30%的容量(图4f)。导电聚合物PPy还能抑制Mn₂O₃的溶解。PPy包裹层在0.4 A g⁻¹下将Mn₂O₃的循环寿命从200圈延长到了2000圈, 且具有较高的容量保持率(接近100%), 凸显了其优异的稳定性。除此之外, 部分导电聚合物能够储存Zn²⁺, 进一步提高正极的容量。Huang等^[51]在铁氰化锌(ZnHCF)表面原位聚合聚苯胺(PANI), 获得了ZnHCF@PANI。该复合物具有两个放电平台(ZnHCF在~1.8 V, PANI在~1.1 V), 有效增加了正极的容量, 将ZnHCF的容量从

60提高到了125 mAh g⁻¹.

综上所述, 具有高导电性和稳定结构的碳材料壳层能够有效提升正极材料导电性和结构稳定性, 进而提升锰基和钒基材料的循环寿命. 而导电聚合物作为一种能同时接枝多种官能团且孔隙可调的材料, 相比于碳材料更加具有优势. 通过接枝不同的官能团, 调节孔隙的大小, 可以赋予聚合物壳层多种功能, 例如加快Zn²⁺传输速率, 作为亲锌位点吸引Zn²⁺等. 然而, 大多数壳层物质只能在一定程度上延缓材料结构坍塌和副反应的发生, 依然无法实现在反应过程中从材料晶体结构和物理化学性质方面改进电极材料的稳定性并调控电极材料的容量. 因此, 对于材料本身结构的设计是制备高性能正极材料的重要思路之一.

3.2 缺陷工程

晶体缺陷指的是晶体中原子排列偏离理想结构^[52]. 按照缺陷类型可以分为: 点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷. 现实中不存在完美的晶体, 每种晶体都存在有一定缺陷, 但当缺陷的浓度到达一定程度, 会对晶体的物理化学性质产生显著的影响. 通过正极

材料的缺陷设计能够有效提高单位体积材料的利用率和电池性能^[53]. 常见的缺陷调控方法主要是通过构筑正极材料阳离子空位和阴离子空位. 下文将针对这两种缺陷进行着重讨论与分析.

正极材料的阳离子空位能够显著减弱Zn²⁺与材料之间的静电相互作用, 促进Zn²⁺从材料表界面到体相的嵌入/脱出过程. 阳离子空位可以通过电化学预充电、阳离子取代和阴离子取代等方法诱导产生^[54]. Zhou等^[55]利用MnO在充电过程中的溶解特性, 通过预充电的方式得到了含有Mn空位的MnO, 降低了Zn²⁺嵌入过程中的反应能垒. 阳离子空位的存在使得材料表面暴露更多的阴离子, 带负电的阴离子能够有效吸引带正电的Zn²⁺, 形成亲锌活性位点. Sun等^[56]同样通过预充电活化策略, 向镍锰铁三元氢氧化物(Ni₃Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDH)引入H空位, 暴露了Ni₃Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDH层板上的晶格O并作为Zn²⁺储存的活性位点(图5a). 晶格O的暴露减小了Zn²⁺与H空位周围主体材料之间的静电相互作用, 有效降低了Zn²⁺在其体相扩散的能垒(图5b), 促进了Zn²⁺在体相材料中的扩散速率. 最终, 带有H空位的正极材料的容量较没有空位的Ni₃Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDH提

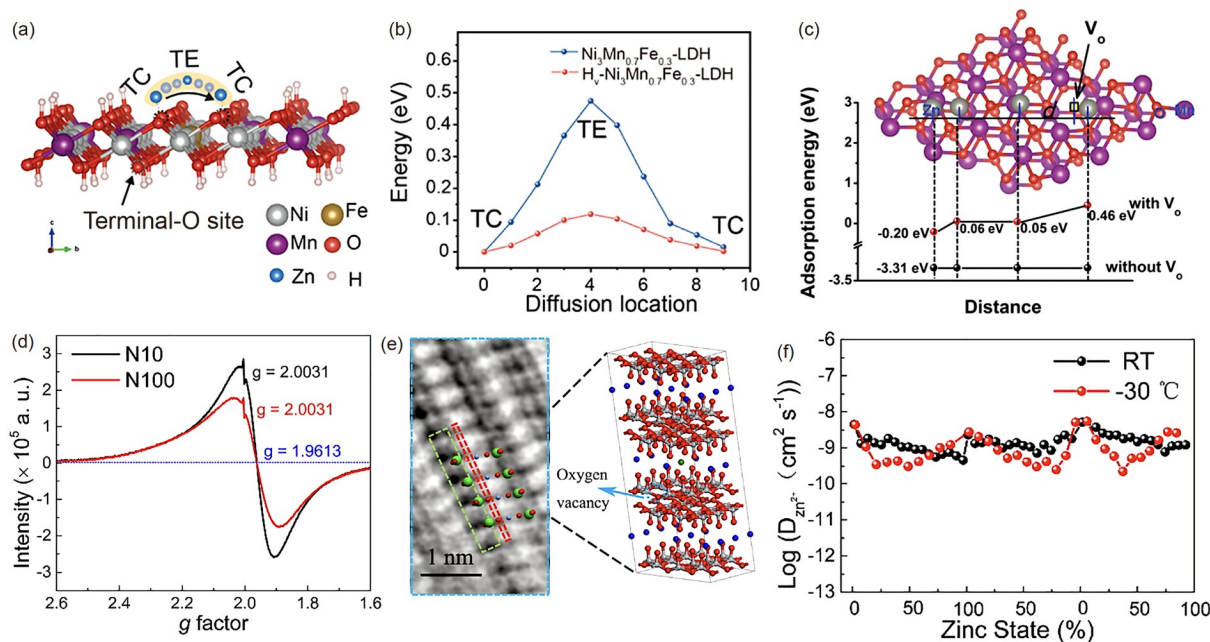


图 5 (a) Zn²⁺在H_x-Ni₃Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDH中扩散示意图^[56]; (b) Zn²⁺的扩散势垒分布^[56]; (c) Zn²⁺在O_δ-MnO₂和MnO₂表面的吸附能^[58]; (d) NH₄V₄O₁₀ (N100)和NVOH (N10)的ESR谱图^[58]; (e) NVOH的ABF-STEM图和晶体结构; (f) O_δ-NH₄V₄O₁₀在常温和低温下的扩散系数^[60] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of Zn²⁺ migration in H_x-Ni₃Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDH ^[56]. (b) Diffusion barriers for Zn²⁺ ^[56]. (c) The adsorption energies for Zn²⁺ on the O_δ-MnO₂ and MnO₂ ^[58]. (d) ESR spectra of NH₄V₄O₁₀ (N100) and NVOH (N10) ^[58]. (e) ABF-STEM image and crystal structure of NVOH ^[60]. (f) Diffusion coefficients of O_δ-NH₄V₄O₁₀ at room temperature and low temperature ^[60] (color online).

升了接近一倍, 达到 328 mAh g^{-1} . Zhang等^[57]采用水热的方式, 在 $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中同时引入V空位和插层的 Ca^{2+} , 不仅扩展了层间距, 还提供了额外的 Zn^{2+} 存储位点, 在 10 A g^{-1} 大电流下容量为 135.8 mAh g^{-1} , 而未改性的 $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 样品容量仅为 81.7 mAh g^{-1} .

正极材料的阴离子空位也被发现能够降低 Zn^{2+} 的扩散能垒, 促进 Zn^{2+} 的扩散, 并提高 Zn^{2+} 嵌入/脱出的可逆性. Xue等^[58]发现 Zn^{2+} 在 MnO_2 正极的吸附能高达 -3.31 eV , 表现为强吸附; 而带有氧空位的 MnO_2 对 Zn^{2+} 的吸附能大幅降至 $-0.20 \sim -0.46 \text{ eV}$, 更接近热中性区(吸附能接近 0 eV 的区域, 图5c), 使得 Zn^{2+} 吸附/解吸过程更容易发生, 进而提高了 Zn^{2+} 在体相材料中的扩散速率. 此外, 氧空位的存在使得 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的成键只需要用更少的电子, 导致更多的价电子贡献给正极材料的离域电子云, 从而提高 MnO_2 电化学储锌性能, 使其在 0.2 A g^{-1} 下的容量从280提高到了 345 mAh g^{-1} . 类似地, Deng等^[59]发现 Zn^{2+} 在具有氧空位的 $\text{V}_6\text{O}_{13-\delta}$ 纳米卷正极上的吸附能更接近热中性区, 表明 Zn^{2+} 更容易发生可逆的吸/脱附, 有利于 Zn^{2+} 在体相材料中的快速、可逆地扩散, 最终实现了在 10.0 A g^{-1} 条件下超过2000圈的循环寿命, 容量保持率高达93.4%. 同时, 氧空位能够在较宽温度范围内保持稳定, 使 Zn^{2+} 在低温环境下也能在体相材料中快速扩散. 例如, Wang等^[60]合成了具有氧空位的 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}(\text{NVOH})$ 电极, 通过电子自旋共振谱(ESR)和环形明场扫描透射电镜(ABF-STEM)验证了氧空位的存在, 即便在 -30°C 的低温条件下, 正极材料依旧表现出和常温状态下接近的扩散系数(图5d, f), 证明了氧空位能够在较宽的温度范围内稳定存在并降低 Zn^{2+} 的扩散能垒. 此外, 常见锰和钒基氧化物的容量是由 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出决定, 因此 H^+ 在体相材料中的扩散行为会对正极材料的容量和结构稳定性产生显著影响. Liang等^[61]探究了氧空位对 H^+ 在体相材料中扩散行为的影响, 发现氧空位能提高 $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 的施主能级密度, 降低氧化还原反应过程中电荷转移的能垒, 进而促进 H^+ 在材料中的扩散. 通过对比发现具有氧空位的 $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 电极在 1.0 A g^{-1} 下有接近 150 mAh g^{-1} 的容量, 而 $\alpha\text{-MnO}_2$ 仅有 50 mAh g^{-1} 的容量. Wang等^[62]制备了具有丰富硫缺陷的 MoS_2 纳米片. 理论计算表明缺陷位和边缘位点更容易吸附并稳定 Zn^{2+} , 因而可以提供更高的储 Zn^{2+} 容量. 在 0.1 A g^{-1} 下, 电池的容量为 128 mAh g^{-1} , 而普通 MoS_2

的容量不到 10 mAh g^{-1} . 在 1 A g^{-1} 大电流下, 含硫缺陷的 MoS_2 循环1000圈后依然保持 88.6 mAh g^{-1} 的可逆容量.

准确量化材料的缺陷浓度有助于了解缺陷浓度与性能之间的关系, 从而进一步合理设计正极材料. Song等^[63]为了准确定量 V_2O_3 中的缺陷浓度, 采用多光谱联用的手段, 使用中子粉末衍射(NPD)和X射线粉末衍射(XRD)精修的手段确定了所合成的 V_2O_3 中V空位的浓度, 发现当V空位含量在5.7%的时候具有更出色的循环稳定性. 在 5 A g^{-1} 下, 5.7% V空位浓度的 V_2O_3 能够稳定循环30000圈, 容量保持率高达81%. 而当V空位浓度降低到了4.7%时, 仅能循环600圈, 容量保持率为44%. 当V空位浓度继续下降到3%, 循环寿命有所延长, 达到了1000圈, 但依然低于5.7% V空位浓度的 V_2O_3 . 理论计算表明部分V空位可以作为 Zn^{2+} 的预嵌入位点以维持结构的稳定性, 而其他V空位可以有效减弱 Zn^{2+} 和 V_2O_3 间的相互作用, 进而实现 Zn^{2+} 的可逆嵌入/脱出.

综上所述, 通过缺陷构筑, 可以一定程度上增强正极材料的导电性、降低 Zn^{2+} 与宿主间的相互作用、提供额外的储 Zn^{2+} 位点, 进而提升正极材料的容量、循环稳定性和倍率性能. 需要说明的是, 目前对于缺陷的精细调控较为困难, 如特定位点、特定类别缺陷的精准构筑, 以及缺陷浓度的精确调控等还难以实现, 因此研究材料缺陷及电化学性能间的构效关系仍然具有较大的挑战性.

3.3 掺杂

掺杂是将异质元素掺入到目标材料的表面或体相结构, 是改变目标材料的物理化学性质的有效手段. Sun等^[64]利用S对层状 MnO_2 进行掺杂(S-MnO_2)以提升导电性, 同时由于S比O的电负性更小, 可以有效减弱 Zn^{2+} 与正极材料层板之间的相互作用, 从而提升 MnO_2 的容量, 在200和 2000 mA g^{-1} 下其容量达到324和 205 mAh g^{-1} , 分别为纯 MnO_2 的1.1和5.8倍. 此外, S-MnO_2 的稳定性也获得一定提升, 在 0.2 A g^{-1} 循环100圈能够维持 320 mAh g^{-1} 的容量, 而纯的 MnO_2 在60圈循环后就从接近300下降到了 80 mAh g^{-1} (图6a). 值得指出的是, S-MnO_2 的主要容量仍来源于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 单电子反应, 其容量提升并不显著. 基于此, 该课题组进一步将 Mo^{5+} 掺杂到 $\delta\text{-MnO}_2$ 内部(Mo-MoO_2)以促进 ZnMn_2O_4 中

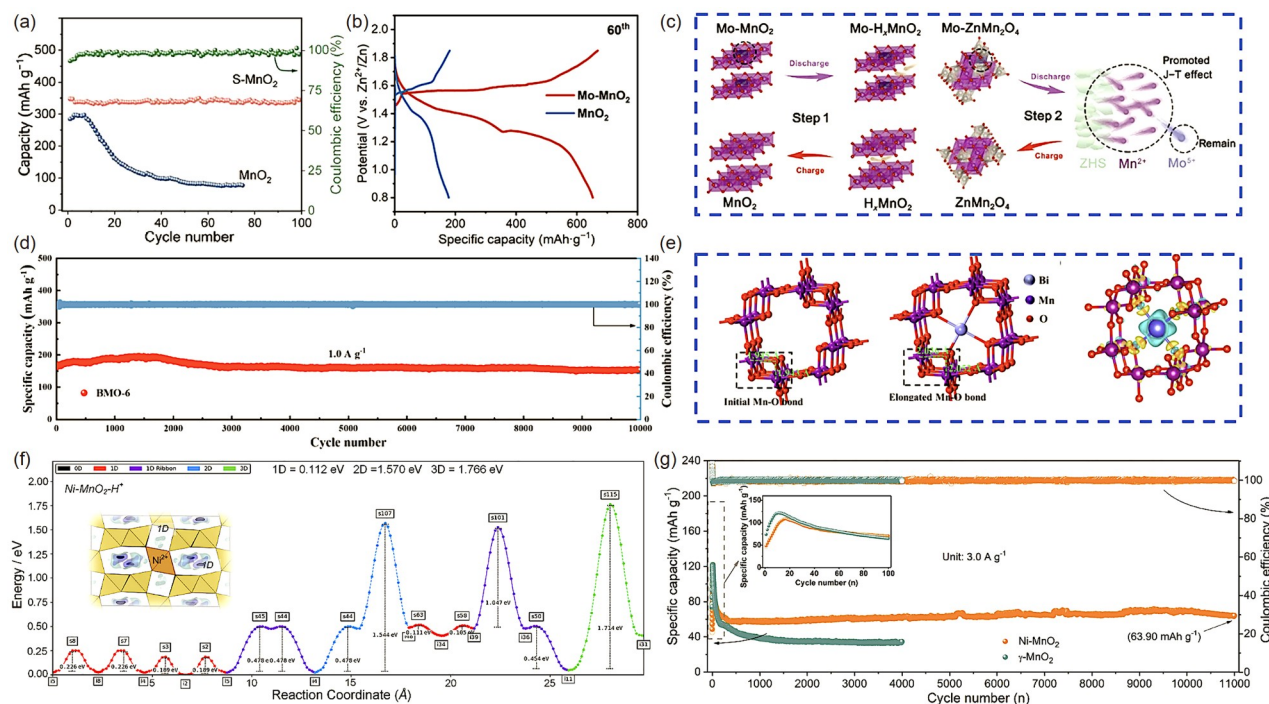


图 6 (a) MnO₂和S-MnO₂的长循环性能^[64]; (b) δ-MnO₂和Mo-MnO₂的充放电曲线; (c) Mo-MnO₂充放电过程机理图^[65]; (d) BMO的长循环性能^[69]; (e) α-MnO₂, BMO的晶体结构及BMO的电荷密度分布^[69]; (f) H⁺扩散路径^[69]; (g) γ-MnO₂和Ni-MnO₂的长循环性能^[69] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Cycling performance of MnO₂ and S-MnO₂ [64]. (b) Charge-discharge curves of δ-MnO₂ and Mo-MnO₂ [65]. (c) Schematic illustration of the mechanism of Mo-MnO₂ [65]. (d) Cycling performance of BMO [69]. (e) Crystal structure of α-MnO₂ and BMO; charge density distribution of BMO [69]. (f) H⁺ self-diffusion path [69]. (g) Cycling performance of γ-MnO₂ and Ni-MnO₂ [69] (color online).

[MnO₆]八面体的Jahn-Teller畸变, 进而加快了Mn³⁺/Mn²⁺的氧化还原反应, 使得δ-MnO₂的储能机制从Mn⁴⁺/Mn³⁺单电子反应转变为Mn⁴⁺/Mn²⁺双电子反应(图6b), 从而大幅提升了材料的储Zn²⁺容量, 在0.2 A g⁻¹下达到了652 mAh g⁻¹(图6c)^[65]. 除了提升容量, 还可以通过掺杂增强材料结构的稳定性. 如隧道状结构α-MnO₂具有较高的比容量, 但是其在充放电过程中会发生相变生成层状δ-MnO₂, 进而导致容量快速衰减. Yuan等^[66]通过Bi掺杂α-MnO₂ (BMO), 利用Bi形成的Bi-O键稳定其隧道结构, 提升电极的电导率以及改变O的电子云分布来减弱Zn²⁺与O之间的相互作用力, 从而实现了反应过程中Zn²⁺/H⁺的快速共嵌入/脱出. 在1.0 A g⁻¹下获得153 mAh g⁻¹的容量, 且循环10000圈后容量保持率接近93%(图6d, e). 类似地, ZnHCF在放电过程会发生立方相到菱方相的不可逆转变, 这种相变过程会使得活性材料发生溶解, 进而导致容量发生衰减. Ni等^[67]将少量Mn掺入ZnHCF, 抑制了立方-菱方

的相变. 在0.25 A g⁻¹下循环500圈后, 容量保持率仍高达94%, 而纯ZnHCF的容量保持率仅为17%. 除此之外, Mn的掺杂在钒基正极中还被发现具有提高导电性的作用. Yan等^[68]制备了Mn掺杂的VO₂(MVO)正极材料, 发现MVO的带隙相比于纯VO₂发生了减小, 大电流下的循环寿命和容量保持率得到了提高. 在5 A g⁻¹下, MVO能够在循环10000圈后保持80.7%, 而纯VO₂仅在循环3000圈后容量保持率就下降到了51%.

在水系锌电池中, 存在Zn²⁺和H⁺两种载流子. 对于Zn²⁺不易嵌入的晶体结构, 可以通过掺杂优化H⁺传输的路径、降低H⁺嵌入的反应能垒以提升正极材料容量并延长循环寿命. Wang等^[69]在碳布上均匀沉积了Ni²⁺掺杂的γ-MnO₂(Ni-MnO₂), 通过计算表明Ni²⁺掺杂大幅降低了H⁺在γ-MnO₂中的扩散能垒(图6f), 使得H⁺可以沿着γ-MnO₂一维隧道快速迁移, 进而增强反应动力学; 此外, Ni²⁺掺杂还可以选择性诱导离子嵌入, 缓解因嵌入离子与晶格间的静电作用力带来的结构破

坏. 在 3.0 A g^{-1} 的电流密度下, Ni-MnO_2 能够循环超过11000圈, 容量维持在 63.90 mAh g^{-1} ; 相比之下, 未掺杂的样品的循环寿命为4000圈左右, 容量不到 40 mAh g^{-1} (图6g).

上述分析表明, 掺杂不同离子对正极材料的晶体结构和电荷分布会产生显著影响. 通过掺杂的方式能够增强正极材料晶体结构的稳定性, 提升正极材料的循环稳定性. 此外, 杂质原子的掺入会提高正极材料的电子电导率, 改善正极材料的倍率性能. 从目前的研究结果看, 通过合适的元素掺杂还可以激活锰基正极的多电子氧化还原反应, 进而贡献更大的容量, 而这在其他正极材料中还较少报道. 同时需要指出的是, 掺杂引入的元素其本身也可能存在氧化还原反应并贡献容量, 导致体系的储能机制将更为复杂, 在一定程度上会影响对目标材料本征电化学活性的考察.

3.4 异质结构

异质结构是具有两种功函数不同的材料组成界面区域的复合结构. 由于两相界面区域的功函数不同, 能够促进电子在两种材料间的界面自发转移, 改善材料的传荷速率. 因此, 构筑异质结构可以从电极内部界面出发提升锌电池正极材料比容量、倍率以及循环稳定性^[70,71]. 相比普通复合材料, 异质结构在合成过程中存在两相材料共同构造的界面. 在电镜下能清楚地观察到材料存在两相界面相互耦合, 通过电子衍射能观察到归属于两种原始材料衍射环或者斑点(如 $\text{VO}_2/\text{graphene}$, 图7a). 对异质结构正极材料而言, 由于其两相组分的电势不同, 当界面相互耦合时会形成内建电场, 电荷从高能级流向低能级, 在内建电场的作用下 Zn^{2+} 发生定向迁移并储存在两相界面, 同时加快 Zn^{2+} 传输速率^[72].

Balogun等^[73]构造了 TiN/MoS_2 异质结界面(图7b), 利用内建电场促进了 Zn^{2+} 的扩散(图7c). 大量的电化活性位点将 MoS_2 的初始容量从50提高到了 200 mAh g^{-1} . TiN/MoS_2 正极材料的循环稳定性也较 MoS_2 得到了进一步的提升. 在 0.5 A g^{-1} 电流密度下, TiN/MoS_2 的循环寿命可达3000圈, 且容量保持率为81%, 而 MoS_2 不到1000圈. Mao等^[74]制备了一种 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 异质结. 密度泛函理论计算表明态密度(DOS)的一个峰穿过了费米能级, 证明 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 异质结具有良好的导电性, 其更快的电荷转移速率有利于加快电极表面的氧化还

原反应速率, 在 0.1 A g^{-1} 下, 容量为 183 mAh g^{-1} . 随着电流提高到 1.5 A g^{-1} , $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 正极材料的容量还能保持在 124 mAh g^{-1} , 显示出优异的倍率性能.

然而, 大部分氧化物或硫化物导电性较差, 造成在反应过程中正极材料界面产生较大的极化, 限制了活性物质在电极界面发生氧化还原反应速率的进一步提高. 因此, 近年来大量研究报道了利用高导电材料来构筑异质结构. Mai等^[72]制备了 VO_x/rGO 异质结构. 通过电容贡献率的变化证实了两相异质结界面的形成有助于保持较高的赝电容行为(图7d). Zn^{2+} 在界面扩散能垒相对于体相更低, 进一步说明了界面的存在更有利于 Zn^{2+} 扩散(图7e). 因此, 拥有异质结构的材料表现出更好的倍率性能. 在 0.1 A g^{-1} 下, VO_x/rGO 异质结构表现出 450 mAh g^{-1} 的大容量, 循环寿命为1600圈. 当电流增加到 100 A g^{-1} , 仍能保持接近 200 mAh g^{-1} 的大容量(图7f, g)^[72]. 此外, Li等^[38]将还原氧化石墨烯(rGO)嵌入 MoS_2 的层状结构中, 得到了具有三明治状的 MoS_2/rGO 异质结构, 将层间距从 0.62 nm 显著扩大到 1.16 nm . rGO中的亲水性含氧官能团不仅能有效改善 MoS_2 的亲水性, 同时所形成的花状形貌能够有效促进电解质渗透和 Zn^{2+} 扩散过程. 在 0.05 A g^{-1} 下获得了 285.4 mAh g^{-1} 的容量, 在 5 A g^{-1} 下, 容量依然能保持在 141.6 mAh g^{-1} . 类似地, Gao等^[75]利用MXene与 MoS_2 耦合, 使层状MXene和 MoS_2 彼此嵌套, 构造了电场均匀分布的3D导电网格异质结, 具有出色的倍率性能, 在 0.1 A g^{-1} 下实现 284.3 mAh g^{-1} 的比容量, 而在 10 A g^{-1} 下保持了 105.2 mAh g^{-1} 的比容量. 同时在 1 A g^{-1} 下, 相比 1T-MoS_2 不到1000圈的循环寿命, $1\text{T-MoS}_2/\text{MXene}$ 可稳定循环3000圈, 且容量保持率高达93.2%.

综上所述, 异质结构的构筑可以形成内建电场, 进而优化异质材料的电子分布与流动; 且合理设计的异质界面还可以促进 Zn^{2+} 的输运, 从而提升正极材料的性能. 然而, 量化异质结构内建电场强度, 以及探明异质界面处电子输运机制仍然非常困难. 此外, 异质结构的构筑通常还涉及到较为复杂的合成过程, 在实际应用中有可能会受限于其较高的材料合成成本.

3.5 人工CEI

水作为水系电解质主要成分, 具有成本低、离子电导高等优点, 但也存在电化学窗口窄、易与材料发生反应等缺点. 部分正极材料在水溶液中热力学不稳

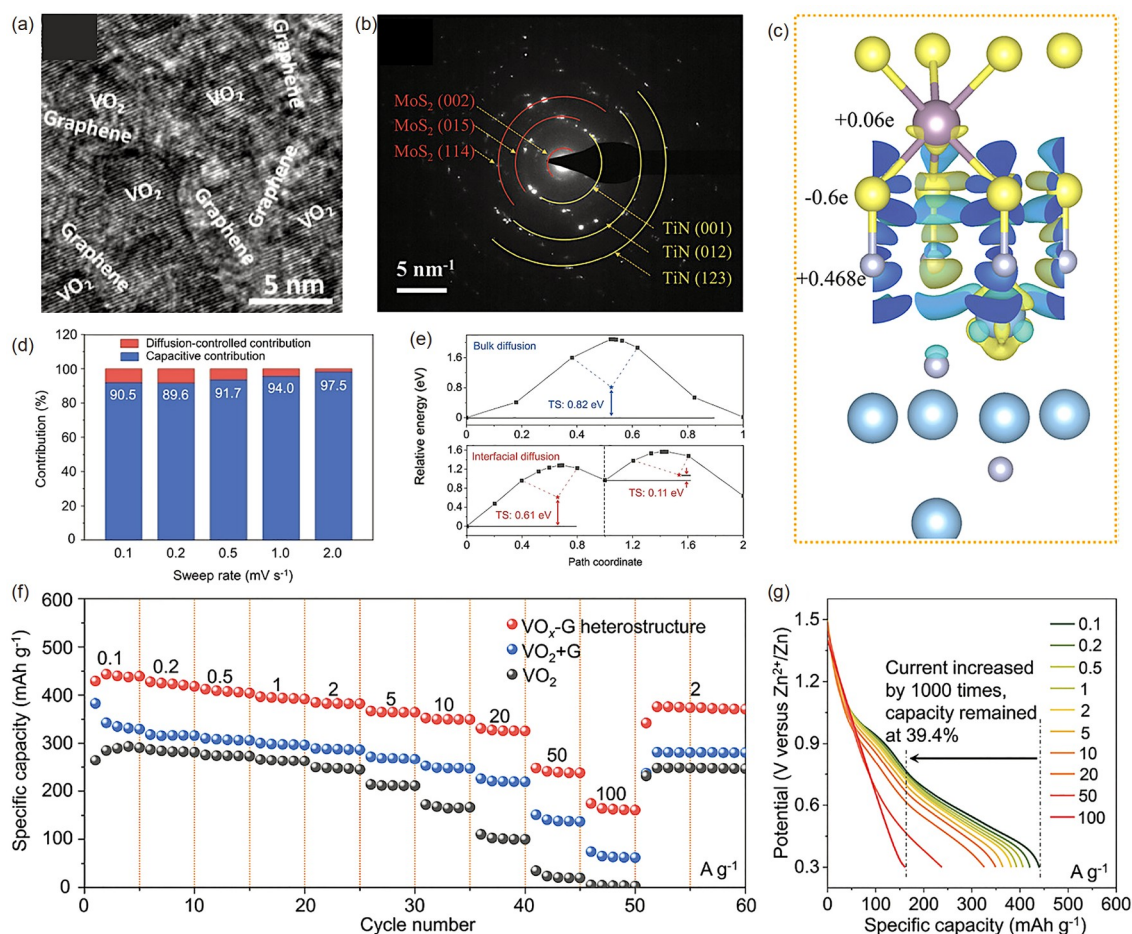


图 7 (a) VO₂/石墨烯异质结的HRTEM图^[76]; (b) TiN/MoS₂的选区电子衍射^[73]; (c) TiN/MoS₂的界面电荷转移(黄色区域表示失电子, 蓝色区域表示得电子. 等值面水平=0.005)^[73]; (d) 电容和扩散控制对容量的贡献^[72]; (e) Zn²⁺在VO₂体相和VO_x/rGO界面的扩散能垒^[72]; (f) 不同样品的倍率循环图^[72]; (g) 不同电流密度下的放电曲线^[72] (网络版彩图)

Figure 7 (a) HRTEM image of VO₂/rGO [76]. (b) SAED image of TiN/MoS₂ [73]. (c) Interface charge transfer of TiN/MoS₂ (the yellow region represents the loss of electrons and the blue region represents the gain of electrons. Isosurface level=0.005) [73]. (d) Capacitive and diffusion-controlled contributions to capacity [72]. (e) Migration barrier of the Zn²⁺ ion in the interface of VO₂ bulk and VO_x/rGO [72]. (f) Rate capability of different samples [72]. (g) Discharge curves at different current densities [72] (color online).

定, 在充放电过程中更易发生腐蚀溶解, 导致稳定性较差. 因此, 如何提高循环时正极材料在水系电解质中的热力学稳定性是一个重大的挑战. 对于热力学稳定性来说, 存在下述关系^[15]:

$$eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$$

e 表示电子电荷的大小, E_g 是电解质电势. 电池的开路电压(V_{OC})受到负极的费米能级(μ_A)和正极的费米能级(μ_C)的限制. 当 μ_C 低于电解液的最高占据分子轨道(HOMO)时, 电解质发生氧化, 可以形成CEI膜(图8a). 除此之外, CEI膜还有其他生成方式, 例如由正极表面的活性物种或者粘结剂氧化生成. CEI通常具有优异

的离子电导率和热力学稳定性, 在确保Zn²⁺自由通过的同时抑制正极活性材料进一步溶解.

相比于有机电解质, 正极材料在水系电解质中存在析氧反应和正极材料溶解等问题, 较难直接生成CEI, 需要设计人工CEI. Zhou等^[77]发现Ca₂MnO₄ (CMO)在1 mol L⁻¹ ZnSO₄溶液充电过程中可以原位生成CEI (CaSO₄·2H₂O)膜. 该CEI膜具有高的离子电导, 使得Zn²⁺在CMO上的活化能显著低于其在 α -MnO₂上的活化能(图8b), 同时有效改善界面的热力学稳定性, 抑制了正极材料的金属溶解. 在1 A g⁻¹下, CMO能够稳定循环1000圈, 容量保持率接近100%. 类似地, Miao

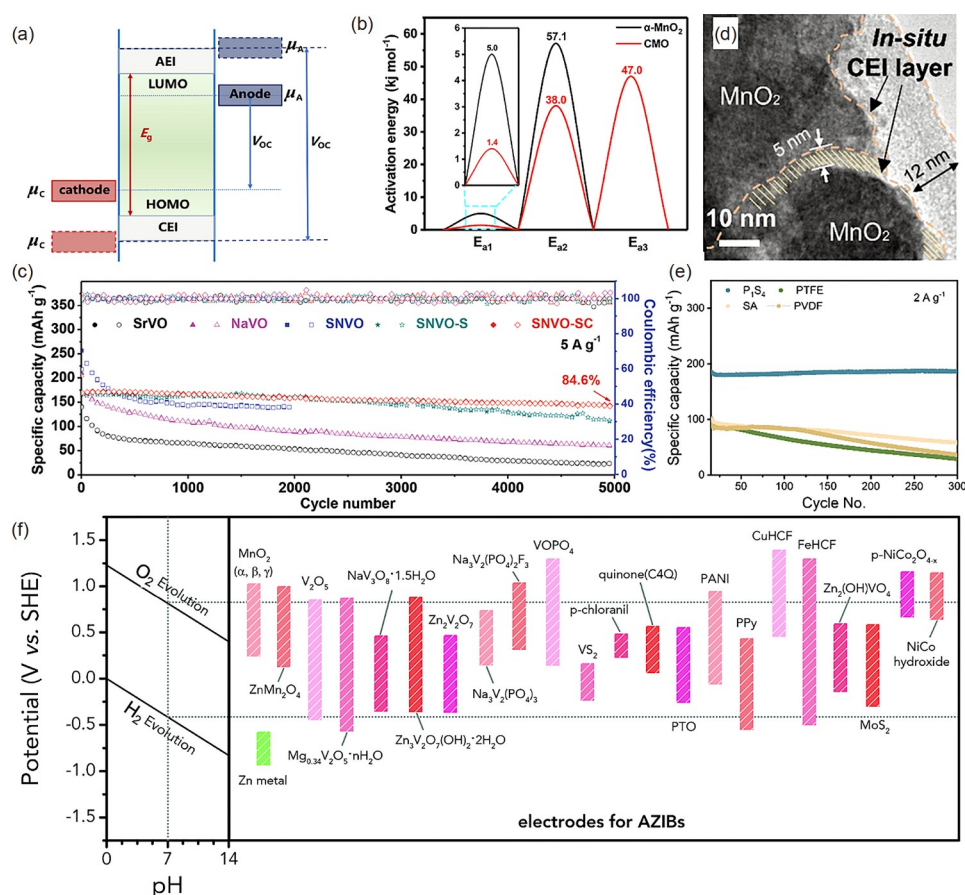


图 8 (a) 电极-电解质界面能级图^[15]; (b) 处于完全充电状态下的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和CMO的活化能比较^[77]; (c) 不同正极的循环性能图^[78]; (d) 在 MnO_2 表面形成CEI的TEM图^[81]; (e) 不同样品的长循环性能^[81]; (f) 水系锌电池的氧化还原电位比较^[83] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Energy level diagram of electrode electrolyte interface^[15]. (b) Comparison of activation energies of $\alpha\text{-MnO}_2$ and CMO in the fully charged state^[77]. (c) Cyclic capacity of different cathode^[78]. (d) TEM image of CEI formed on MnO_2 surface^[81]. (e) Long-term cycling performance of different samples^[81]. (f) Comparison of redox potential of aqueous zinc batteries^[83] (color online).

等^[78]利用在充放电过程中预嵌入的金属离子会从钒氧化物层中析出的原理, 将 Sr^{2+} 作为牺牲客体引入 V_2O_5 层中, Sr^{2+} 从层中脱出后会在 V_2O_5 表面原位形成CEI膜(SrCO_3), 可以防止正极与电解液中水分子的直接接触, 显著抑制副反应和正极溶解. 在 5 A g^{-1} 下循环寿命从不到2000圈延长到了5000圈, 容量保持率为84.6%, 提高了循环稳定性(图8c).

预氧化也是在正极材料界面构筑人工CEI膜的策略之一. Chao等^[79]将高核POV ($\text{K}_{10}[\text{V}^{\text{IV}}_{16}\text{V}^{\text{V}}_{18}\text{O}_{82}]$)团簇作为正极, 通过将充电电压从1.4 提高到1.7 V, 表面的团簇发生了充电氧化, 得到组分为 $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的CEI膜, 有效抑制了POV的溶解. 利用深度充电缩短了活化步骤的同时, 提高了循环稳定性, 实现在 0.5 A g^{-1}

下将循环寿命从123圈提高到了2000圈.

CEI膜除了具有提升稳定性的作用, 还能调节电荷流子的动力学, 有效提高正极的倍率性能和大电流长循环稳定性. Cai等^[80]通过扫CV的方法在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面形成了 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 涂层, 在充放电循环活化过程中, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 被进一步转化为具有更多层间水分子的CEI($\delta\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)膜. 这种界面相的形成增强了 H^+ 的嵌入/脱出反应, 由 Zn^{2+} 主导嵌入/脱出转变为 H^+ 主导嵌入/脱出的反应动力学, 加快了正极反应动力学, 提高了倍率性能和大电流下的循环稳定性. 在 10 A g^{-1} 的大电流下, 二者初始容量近乎相同, 循环1000圈后, 具有 $\delta\text{-MnO}_2$ 界面相的样品容量保持率为85.9%, 远高于未形成 $\delta\text{-MnO}_2$ 界面相的样品(29.8%).

多数研究均忽略了在循环过程中粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)等非活性物质对正极材料表面性质和相应电化学行为的影响. 目前被广泛使用的PVDF对正极只有粘合的作用, 故会降低电极材料的比容量. 为此, Parkin等^[81]在聚四氟乙烯(PTFE)的基础上引入海藻酸钠(SA), 设计了一种能在循环过程中原位生成的PTFE-SA凝胶化CEI膜, 此类人工CEI膜有助于促进水合锌离子脱溶剂化, 降低反应活化能垒. 因此, 在 2 A g^{-1} 下, 采用PTFE-SA包裹的 $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.31\text{H}_2\text{O}$ (NMO)相对于仅使用PVDF或PTFE作为粘结剂的NMO, 容量提升了接近一倍, 稳定性也得到了提升(图8d, e).

CEI 的形成与高浓度的溶剂化结构直接相关, 通过降低活性水的比例有利于形成稳定的 CEI 膜. Liu等^[82]在 $31\text{ mol L}^{-1}\text{ ZnCl}_2$ 中添加磷酸三甲酯(TMP), 得到超低水活度的电解质, 盐阴离子和TMP在高浓度电解质中更容易形成稳定的CEI膜. 在循环过程中, V_6O_{13} 材料表面形成了具有高稳定性的复合CEI膜(包含 VOPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnO , ZnCO_3 和 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). 稳定的电极界面有效抑制了正极活性材料在循环过程中的溶解和因电解质被氧化消耗引起的系列副反应, 最终在 10.0 A g^{-1} 大电流密度下将 V_6O_{13} 的循环寿命提高到了30000圈, 容量保持率高达90.34%.

水系锌电池受到水分解反应(HER和OER)的制约, 其电化学窗口很窄, 严重限制了电池的能量密度(图8f)^[83]. 当前对于CEI膜的研究主要侧重于抑制正极溶解, 调节电荷载流子动力学和降低 Zn^{2+} 脱溶剂化能, 在针对提高钒基材料循环稳定性方面相对于锰基材料具有更为明显的优势. 然而较少涉及CEI膜对OER的影响. 未来通过开发特定组分的CEI膜, 抑制电极表面的OER反应, 对寻找新型高压正极, 拓宽水系锌电池的电压窗口乃至提高能量密度具有重要意义.

4 总结与展望

水系锌电池因具备高功率密度、安全环保、廉价易得等优势受到了广泛的关注. 然而在水系电解质中, 正极材料表面界面的溶解和副反应等问题限制了如锰基和钒基氧化物等材料在水系锌电池中的应用. 本文从水系锌电池正极的反应机理出发, 讨论了核壳结构, 缺陷工程, 掺杂, 异质结构和人工CEI等正极材料的表

界面调控策略, 为解决正极材料存在的容量低、循环稳定性差以及倍率性能不足等问题提供参考和借鉴.

表1总结了上述各调控策略的主要作用和效果. 根据目前的研究进展发现, 单一的表界面调控策略无法彻底解决目前水系锌电池正极表面存在的问题. 由于锰基和钒基材料均存在晶体结构不稳定、金属元素溶解以及导电性差等问题, 上述表界面调控策略能很好地针对这些问题进行优化, 对于其余正极材料的改性也具有一定的普适性. (1) 利用核壳结构对电极进行改性, 能够有效利用外壳的高导电性提高正极的倍率性能, 使其在大电流下维持较高的容量. 壳结构还能缓解充放电过程中离子嵌入脱出引起的体积变化, 同时有利于抑制正极的溶解过程, 使循环寿命得到了一定程度上的提高. 然而, 这种做法并不能从根本上解决正极的溶解和结构坍塌的问题. (2) 通过构筑缺陷, 可以提供额外的吸附和储存位点, 使得材料具有更高的容量. 阳离子空位的存在能够有效减弱 Zn^{2+} 与正极材料之间的相互作用, 提高循环寿命; 而阴离子空位的存在往往可以提升材料的导电性, 进而改进倍率性能. 然而, 目前对于各类正极材料缺陷浓度与电化学性能之间的构效关系尚不明确, 同时缺陷的精准设计调控还比较困难. (3) 掺杂作为一种研究广泛的正极表界面改性手段, 能够通过引入杂原子稳定正极材料结构, 同时可能改变正极的储能机制, 在提高稳定性的同时提升正极的容量, 但关于掺杂离子浓度与不同离子共掺杂之间的协同作用对性能的影响目前研究地较少. (4) 利用异质结构内部的电场作用加快 Zn^{2+} 的传输被认为是提高电化学性能的有效手段, 但两相材料界面接触部分有限, 大多数材料目前还不能做到两种材料的晶体结构完全耦合成异质结构. 此外, 对内建电场强度的精确调控也具有很大的挑战性. (5) CEI膜的构筑对抑制正极溶解, 调节电荷载流子动力学和降低 Zn^{2+} 脱溶剂化能具有重要作用, 这有效提高了正极的循环稳定性和容量. 由于受到OER反应限制, 可供选择的正极材料有限, 而目前通过CEI抑制正极OER反应报道不多, 这方面还有待进一步开展研究.

合理地使用各类表征技术对于进一步明确表界面的组成及其反应机理至关重要. 如利用透射电镜(TEM)在纳米尺度上对物质进行成像, 结合电子能量损失谱(EELS)等分析可以确定核壳结构, 异质结构, 人工CEI的组成; 通过先进光谱表征如X射线光电子能

表 1 正极材料表面表征手段、性能和主要作用总结

Table 1 Summary of surface and interface characterization methods, performance, and functions of cathode materials

策略	材料	容量 (mAh g ⁻¹)	倍率 (mAh g ⁻¹)	循环寿命	主要作用	参考文献
核壳结构	KMOH@C	296.8 (0.1 A g ⁻¹)	122.2 (10 A g ⁻¹)	6000圈 (3 A g ⁻¹)	缓解体积变化	[46]
	ε-MnO ₂ @C	280 (0.2 A g ⁻¹)	150 (3 A g ⁻¹)	1700圈 (1 A g ⁻¹)	抑制溶解	[47]
	H ₁₁ Al ₂ V ₆ O _{23.2} @graphene	305.4 (0.1 A g ⁻¹)	180.6 (10 A g ⁻¹)	400圈 (2 A g ⁻¹)	提高导电性	[48]
	Mn ₂ O ₃ @PPy	255 (0.1 A g ⁻¹)	75.6 (2 A g ⁻¹)	2000圈 (0.4 A g ⁻¹)	提高扩散速率	[50]
	PDA@MnO ₂ @NMC	428.6 (0.1 A g ⁻¹)	231.68 (2 A g ⁻¹)	3500圈 (1 A g ⁻¹)	抑制溶解	[49]
	ZnHCF@PANI	150 (0.1 A g ⁻¹)	100 (0.5 A g ⁻¹)	300圈 (0.5 A g ⁻¹)	增加电压平台	[51]
缺陷工程	Ca-V ₁₀ O ₂₄ ·nH ₂ O	310.5 (0.5 A g ⁻¹)	145 (10 A g ⁻¹)	3000圈 (10 A g ⁻¹)	提供活性位点	[57]
	Ni ₃ Mn _{0.7} Fe _{0.3} -LDH	297 (0.05 A g ⁻¹)	112 (1 A g ⁻¹)	500圈 (1 A g ⁻¹)	降低扩散能垒	[56]
	ZnMn ₂ O ₄	120 (0.05 A g ⁻¹)	80 (2 A g ⁻¹)	500圈 (0.5 A g ⁻¹)	加快Zn ²⁺ 脱嵌	[84]
	MnO _{2-x}	345 (0.2 A g ⁻¹)	50 (30 A g ⁻¹)	2000圈 (5 A g ⁻¹)	提高扩散速率	[58]
	MoS _{2-x}	138.6 (0.1 A g ⁻¹)	80.8 (2 A g ⁻¹)	1000圈 (1 A g ⁻¹)	降低静电斥力	[62]
	V ₆ O _{13-δ}	420 (0.2 A g ⁻¹)	300 (15 A g ⁻¹)	2000圈 (10 A g ⁻¹)	提高扩散可逆性	[59]
掺杂	S-MnO ₂	324 (0.2 A g ⁻¹)	150 (3 A g ⁻¹)	1000圈 (3 A g ⁻¹)	减小静电作用	[64]
	Bi-MnO ₂	363 (0.1 A g ⁻¹)	103 (3 A g ⁻¹)	10000圈 (1 A g ⁻¹)	稳定隧道结构	[66]
	Mn-VO ₂	413.4 (0.1 A g ⁻¹)	241.1 (5 A g ⁻¹)	10000圈 (5 A g ⁻¹)	减小带隙	[68]
	Mn-ZnHCF	42 (0.05 A g ⁻¹)	24 (0.5 A g ⁻¹)	500圈 (0.25 A g ⁻¹)	抑制相变	[67]
	Ni-MnO ₂	362 (0.1 A g ⁻¹)	56 (10 A g ⁻¹)	11000圈 (3 A g ⁻¹)	选择性诱导离子	[69]
	O-MoS ₂	289.1 (0.1 A g ⁻¹)	102.4 (10 A g ⁻¹)	1000圈 (1 A g ⁻¹)	提高导电性	[41]
异质结构	TiN/MoS ₂	200 (0.05 A g ⁻¹)	109 (2 A g ⁻¹)	3000圈 (0.5 A g ⁻¹)	促进扩散	[73]
	Mn ₂ O ₃ /MnO ₂	176 (0.2 A g ⁻¹)	95 (2 A g ⁻¹)	2000圈 (0.5 A g ⁻¹)	提高导电性	[74]
	MnO _x /Co ₃ O ₄	401.03 (0.1 A g ⁻¹)	127.76 (3 A g ⁻¹)	1000圈 (2 A g ⁻¹)	提高导电性	[70]
	VO _x /rGO	443 (0.1 A g ⁻¹)	174.4 (100 A g ⁻¹)	1000圈 (20 A g ⁻¹)	促进扩散	[72]
	MoS ₂ /MXene	284.3 (0.1 A g ⁻¹)	105.2 (10 A g ⁻¹)	3000圈 (1 A g ⁻¹)	提高导电性	[75]
	VO _x /rGO	370 (0.1 A g ⁻¹)	116 (20 A g ⁻¹)	5000圈 (10 A g ⁻¹)	提高扩散可逆性	[85]
人工CEI	CMO@CaSO ₄ ·2H ₂ O	250 (0.1 A g ⁻¹)	120 (1 A g ⁻¹)	1000圈 (1 A g ⁻¹)	降低活化能	[77]
	V ₂ O ₅ @SrCO ₃	320 (0.1 A g ⁻¹)	175 (5 A g ⁻¹)	5000圈 (5 A g ⁻¹)	抑制溶解	[78]
	POV@K ₂ V ₆ O ₁₆ ·1.5H ₂ O	327 (0.5 A g ⁻¹)	75 (5 A g ⁻¹)	10000圈 (5 A g ⁻¹)	抑制溶解	[79]
	δ-MnO ₂ @δ-MnO ₂ ·nH ₂ O	209 (0.2 A g ⁻¹)	76 (20 A g ⁻¹)	1000圈 (10 A g ⁻¹)	选择性诱导离子	[80]
	NMO@PTFE-SA	291 (1 A g ⁻¹)	101 (5 A g ⁻¹)	1000圈 (2 A g ⁻¹)	降低活化能	[81]
	V ₆ O ₁₃ @复合膜	220 (0.1 A g ⁻¹)	142 (1 A g ⁻¹)	30000圈 (10 A g ⁻¹)	抑制溶解	[82]

谱(XPS)、同步辐射精细吸收谱(XAS)等可以确定材料的表面价态、电子结构、配位环境等, 结合电子顺磁共振(EPR)分析可以得到某些材料的缺陷信息. 需要指出的是, 正极材料的表面改性有可能会影响其储能机制, 利用一些原位表征技术, 如原位拉曼(Raman)、TEM、红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、电化学质谱(DEMS)等可以追踪材料在充放电过程中的结构演变, 以及电极表面处是否有新物质生成(如ZBS), 进而理解正极材料具体的溶解和储能机制.

水系锌电池正极材料的表面调控已取得不少进展, 但也仍然存在不少挑战, 未来可以考虑在以下研究方向继续深入:

(1) 核壳结构的优化. Zn²⁺在正极表面的扩散速率和传输路径与材料的孔隙和组分密切相关. 通过进一步优化核壳结构中壳与核之间的间隙, 壳层厚度和壳层材料孔径等参数, 使溶液中离子在正极材料中选择

性地快速进出, 有利于降低反应过程中电极表面的极化, 进而加速氧化还原反应速率. 同时, 通过优化壳层组分实现减小水合锌离子的脱溶剂化能, 有望进一步促进离子的均匀分布和扩散, 提高电极材料的倍率性能.

(2) 建立缺陷(种类、位点、浓度等)与正极材料电化学性能之间的构效关系. 发展缺陷精准调控方法, 实现不同种类缺陷在特定位点的精确构筑以及缺陷浓度的调控方法, 研究其与电化学性能的相关性规律, 并对充放电过程中缺陷的演变进行追踪, 阐明缺陷的具体作用机制.

(3) 掺杂策略优化正极材料晶体结构. 正极材料的晶体结构和电荷分布是影响其稳定性和容量水平的重要因素. 可以进一步通过同时掺杂不同价态、种类和浓度的原子来稳定常见正极材料的晶体结构, 从而提升正极材料的循环寿命. 利用杂质原子的电负性调控杂质周围原子的电荷分布, 增强与Zn²⁺的结合能力, 从

而提高材料的容量。

(4) 多种表界面调控手段结合. 通过发展多种表界面调控策略联用方法, 以协同增强材料性能. 如缺陷位点的引入通常可以直接调控缺陷局域微环境, 从而改变周围原子和 Zn^{2+} 的结合能力. 异质结构产生的内建电场可以加速 Zn^{2+} 从材料表面向体相扩散. 因此, 结合异质结构构筑和缺陷工程, 协同异质结构产生的内建电场和缺陷增强电极表面亲锌能力, 有望同时提升材料的容量、倍率和循环稳定性。

(5) 组分、厚度和结构可控的CEI膜的构筑. 不同的组分通常表现出对 Zn^{2+} 不同的亲和力, 且 Zn^{2+} 在电场作用下从正极表面向体相扩散过程易受到CEI膜厚度和结构的影响. 均匀分布的 Zn^{2+} 能够促进正极活性材料在充放电反应过程中充分反应, 避免较大的电化学极化和浓差极化, 从而提升正极材料的循环稳定性和容量. 因此, 构筑组分可调、分布均匀和结构完整的CEI膜更有利于维持循环过程中 Zn^{2+} 在正极材料表面快速可逆地嵌入/脱出。

(6) 开发特定组分的CEI膜以抑制正极OER反应. CEI膜可以直接改变正极材料的表面性质, 为调控其电催化活性提供了可能. 通过构筑合理的CEI膜, 进一步结合电解液配方调控, 实现对OER反应的抑制, 进而拓宽水系锌电池的电压窗口. 此外, 应该进一步追踪CEI膜在充放电过程中的结构演变, 发展CEI膜的原位

构筑和调控策略, 如结合外加物理场来诱导正极材料表面CEI膜的形成等, 进一步提升CEI膜在电化学环境下的稳定性。

(7) 目前研究更多关注于表界面改性对正极材料电化学性能的影响, 而在实际应用中还需要考虑正极材料颗粒断裂等机械降解. 因此有必要深入探究表界面调控策略对正极材料机械性能(如模量、硬度、断裂强度等)的影响, 包括表界面调控如何影响和调控正极的晶粒尺寸、孔隙率、应力, 以及这些机械性质如何进一步影响其电化学性能等。

(8) 尽管通过表界面改性可以提升正极材料的容量和稳定性, 但目前绝大多数正极材料的可逆容量与其理论容量之间仍存在较大差距, 通过理解材料的电化学反应机理以及容量的损失机制对进一步优化正极材料具有指导意义. 因此, 有必要通过先进原位表征技术进一步探究正极材料, 尤其是具有复杂结构和组分的正极材料的电化学演化机制。

(9) 目前蓬勃发展的人工智能为正极材料的高效设计筛选提供了可能. 针对不同种类的正极材料, 有必要建立标准测试流程并采集相关电化学数据, 提取影响正极材料电化学性能的底层影响因素(如晶面、缺陷、电子轨道等), 发展机器学习算法, 预测高性能水系锌电池正极材料, 同时有针对性地进行表界面改性, 进而提升目标材料的关键性能。

参考文献

- Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. *Science*, 2011, 334: 928–935
- Huang J, Li F, Wu M, Wang H, Qi S, Jiang G, Li X, Ma J. *Sci China Chem*, 2022, 65: 840–857
- Chang X, Zhao YM, Yuan B, Fan M, Meng Q, Guo YG, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2023, DOI:10.1007/s11426-022-1525-3
- Ming F, Liang H, Huang G, Bayhan Z, Alshareef HN. *Adv Mater*, 2021, 33: 2004039
- Huang Z, Zhang R, Zhang S, Li P, Li C, Zhi C. *Mater Futures*, 2022, 1: 022101
- Wanger TC. *Conservation Lett*, 2011, 4: 202–206
- Li W, Dahn JR, Wainwright DS. *Science*, 1994, 264: 1115–1118
- Liu J, Xu C, Chen Z, Ni S, Shen ZX. *Green Energy Environ*, 2018, 3: 20–41
- Song M, Tan H, Chao D, Fan HJ. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802564
- Muñoz-Torrero D, Palma J, Marcilla R, Ventosa E. *Dalton Trans*, 2019, 48: 9906–9911
- Tang B, Shan L, Liang S, Zhou J. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3288–3304
- Zhao Y, Huang Y, Chen R, Wu F, Li L. *Mater Horiz*, 2021, 8: 3124–3132
- Ye Z, Xie S, Cao Z, Wang L, Xu D, Zhang H, Matz J, Dong P, Fang H, Shen J, Ye M. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 378–386
- Zuo S, Xu X, Ji S, Wang Z, Liu Z, Liu J. *Chem Eur J*, 2021, 27: 830–860
- Zhou M, Chen Y, Fang G, Liang S. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 618–646
- Huang Y, Mou J, Liu W, Wang X, Dong L, Kang F, Xu C. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 49

- 17 Zheng J, Huang Z, Ming F, Zeng Y, Wei B, Jiang Q, Qi Z, Wang Z, Liang H. *Small*, 2022, 18: 2200006
- 18 Liu A, Wu F, Zhang Y, Zhou J, Zhou Y, Xie M. *Small*, 2022, 18: 2201011
- 19 Xu X, Xiong F, Meng J, Wang X, Niu C, An Q, Mai L. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1904398
- 20 Yu P, Zhou J, Zheng M, Li M, Hu H, Xiao Y, Liu Y, Liang Y. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594: 540–549
- 21 Deng W, Li Z, Ye Y, Zhou Z, Li Y, Zhang M, Yuan X, Hu J, Zhao W, Huang Z, Li C, Chen H, Zheng J, Li R. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003639
- 22 Cui H, Ma L, Huang Z, Chen Z, Zhi C. *SmartMat*, 2022, 3: 565–581
- 23 Xiong T, Wang Y, Yin B, Shi W, Lee WSV, Xue J. *Nano-Micro Lett*, 2019, 12: 8
- 24 Winter M, Brodd RJ. *Chem Rev*, 2004, 104: 4245–4270
- 25 Sambandam B, Mathew V, Kim S, Lee S, Kim S, Hwang JY, Fan HJ, Kim J. *Chem*, 2022, 8: 924–946
- 26 Lee B, Lee HR, Kim H, Chung KY, Cho BW, Oh SH. *Chem Commun*, 2015, 51: 9265–9268
- 27 Guo X, Zhou J, Bai C, Li X, Fang G, Liang S. *Mater Today Energy*, 2020, 16: 100396
- 28 Sun W, Wang F, Hou S, Yang C, Fan X, Ma Z, Gao T, Han F, Hu R, Zhu M, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9775–9778
- 29 Huang J, Wang Z, Hou M, Dong X, Liu Y, Wang Y, Xia Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 2906
- 30 Liu Y, Xie C, Li X. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202213751
- 31 Liu Z, Yang Y, Lu B, Liang S, Fan HJ, Zhou J. *Energy Storage Mater*, 2022, 52: 104–110
- 32 Zhang N, Dong Y, Jia M, Bian X, Wang Y, Qiu M, Xu J, Liu Y, Jiao L, Cheng F. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1366–1372
- 33 Kundu D, Adams BD, Duffort V, Vajargah SH, Nazar LF. *Nat Energy*, 2016, 1: 16119
- 34 Ming F, Liang H, Lei Y, Kandambeth S, Eddaoudi M, Alshareef HN. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2602–2609
- 35 Xing Z, Xu G, Han J, Chen G, Lu B, Liang S, Zhou J. *Trends Chem*, 2023, 5: 380–392
- 36 Yi H, Qin R, Ding S, Wang Y, Li S, Zhao Q, Pan F. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2006970
- 37 Zeng Y, Xu J, Wang Y, Li S, Luan D, Lou XWD. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202212031
- 38 Li S, Liu Y, Zhao X, Shen Q, Zhao W, Tan Q, Zhang N, Li P, Jiao L, Qu X. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007480
- 39 Li S, Huang C, Gao L, Shen Q, Li P, Qu X, Jiao L, Liu Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202211478
- 40 Liu J, Xu P, Liang J, Liu H, Peng W, Li Y, Zhang F, Fan X. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124405
- 41 Li S, Liu Y, Zhao X, Cui K, Shen Q, Li P, Qu X, Jiao L. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 20286–20293
- 42 Liang H, Cao Z, Ming F, Zhang W, Anjum DH, Cui Y, Cavallo L, Alshareef HN. *Nano Lett*, 2019, 19: 3199–3206
- 43 Zhao Q, Chen X, Wang Z, Yang L, Qin R, Yang J, Song Y, Ding S, Weng M, Huang W, Liu J, Zhao W, Qian G, Yang K, Cui Y, Chen H, Pan F. *Small*, 2019, 15: 1904545
- 44 Li MX, Lu Y, Wang LB, Hu XL. *J Inorg Mater*, 2019, 35: 86–92
- 45 Wang ZC, Shang HJ, Guo GZ, Tang J, Li S, Wang XY, Sun JC. *Chinese J Inorg Chem*, 2020, 36: 857–863
- 46 Zhai XZ, Qu J, Wang J, Chang W, Liu HJ, Liu YH, Yuan H, Li X, Yu ZZ. *Energy Storage Mater*, 2021, 42: 753–763
- 47 Zhao W, Kong Q, Wu X, An X, Zhang J, Liu X, Yao W. *Appl Surf Sci*, 2022, 605: 154685
- 48 Zhang W, Liang S, Fang G, Yang Y, Zhou J. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 69
- 49 Wang B, Zeng Y, Chen P, Hu J, Gao P, Xu J, Guo K, Liu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 36079–36091
- 50 Liu Y, Zhou X, Liu R, Li X, Bai Y, Xiao H, Wang Y, Yuan G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 19191–19199
- 51 Liu Q, Ma Z, Chen Z, Cui M, Lei H, Wang J, Fei JB, He N, Liu Y, Liu Q, Li W, Huang Y. *Chem Commun*, 2022, 58: 8226–8229
- 52 Reynaud M, Serrano-Sevillano J, Casas-Cabanas M. *Chem Mater*, 2023, 35: 3345–3363
- 53 Zhang Y, Tao L, Xie C, Wang D, Zou Y, Chen R, Wang Y, Jia C, Wang S. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905923
- 54 Liu Z, Qin L, Cao X, Zhou J, Pan A, Fang G, Wang S, Liang S. *Prog Mater Sci*, 2022, 125: 100911
- 55 Zhu C, Fang G, Liang S, Chen Z, Wang Z, Ma J, Wang H, Tang B, Zheng X, Zhou J. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 394–401
- 56 Zhao Y, Zhang P, Liang J, Xia X, Ren L, Song L, Liu W, Sun X. *Adv Mater*, 2022, 34: 2204320
- 57 Gao J, Cheng C, Ding L, Liu G, Yan T, Zhang L. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138367
- 58 Xiong T, Yu ZG, Wu H, Du Y, Xie Q, Chen J, Zhang YW, Pennycook SJ, Lee WSV, Xue J. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803815
- 59 Lin Y, Zhou F, Xie M, Zhang S, Deng C. *ChemSusChem*, 2020, 13: 3696–3706
- 60 He T, Ye Y, Li H, Weng S, Zhang Q, Li M, Liu T, Cheng J, Wang X, Lu J, Wang B. *Mater Today*, 2021, 43: 53–61

- 61 Fang G, Zhu C, Chen M, Zhou J, Tang B, Cao X, Zheng X, Pan A, Liang S. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808375
- 62 Xu W, Sun C, Zhao K, Cheng X, Rawal S, Xu Y, Wang Y. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 527–534
- 63 Zhu K, Wei S, Shou H, Shen F, Chen S, Zhang P, Wang C, Cao Y, Guo X, Luo M, Zhang H, Ye B, Wu X, He L, Song L. *Nat Commun*, 2021, 12: 6878
- 64 Zhao Y, Zhang P, Liang J, Xia X, Ren L, Song L, Liu W, Sun X. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 424–433
- 65 Xia X, Zhao Y, Zhao Y, Xu M, Liu W, Sun X. *Nano Res*, 2022, 16: 2511–2518
- 66 Ma Y, Xu M, Liu R, Xiao H, Liu Y, Wang X, Huang Y, Yuan G. *Energy Storage Mater*, 2022, 48: 212–222
- 67 Ni G, Xu X, Hao Z, Wang W, Li C, Yang Y, Zhou C, Qin L, Chen W, Yao X, Cai J. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 602–610
- 68 Deng S, Li H, Chen B, Xu Z, Jiang Y, Li C, Xiao W, Yan X. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139115
- 69 Ji J, Yao J, Xu Y, Wan H, Zhang B, Lv L, Li J, Wang N, Zheng Z, Zhang J, Ma G, Tao L, Wang H, Wang Y, Wang H. *Energy Environ Mater*, 2023, 6: e12340
- 70 Wang Q, Tian G, Huang C, Zhang D. *Small*, 2023, 19: 202301189
- 71 Cai P, Wang K, Ning J, He X, Chen M, Li Q, Li H, Zhou M, Wang W, Jiang K. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2202182
- 72 Dai Y, Liao X, Yu R, Li J, Li J, Tan S, He P, An Q, Wei Q, Chen L, Hong X, Zhao K, Ren Y, Wu J, Zhao Y, Mai L. *Adv Mater*, 2021, 33: 2100359
- 73 Yao X, Li C, Xiao R, Li J, Yang H, Deng J, Balogun M-. *Small*, 2022, 18: 2204534
- 74 Long J, Yang F, Cuan J, Wu J, Yang Z, Jiang H, Song R, Song W, Mao J, Guo Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 32526–32535
- 75 Long F, Zhang Q, Shi J, Wen L, Wu Y, Ren Z, Liu Z, Hou Y, Mao K, Niu K, Liu N, Zhang Z, Li L, Su J, Long F, Gao Y. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140539
- 76 Luo H, Wang B, Wu F, Jian J, Yang K, Jin F, Cong B, Ning Y, Zhou Y, Wang D, Liu H, Dou S. *Nano Energy*, 2021, 81: 105601
- 77 Guo S, Liang S, Zhang B, Fang G, Ma D, Zhou J. *ACS Nano*, 2019, 13: 13456–13464
- 78 Zhang L, Zhang B, Hu J, Liu J, Miao L, Jiang J. *Small Methods*, 2021, 5: 2100094
- 79 Yang K, Hu Y, Zhang T, Wang B, Qin J, Li N, Zhao Z, Zhao J, Chao D. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2202671
- 80 Zuo Y, Meng T, Tian H, Ling L, Zhang H, Zhang H, Sun X, Cai S. *ACS Nano*, 2023, 17: 5600–5608
- 81 Dong H, Liu R, Hu X, Zhao F, Kang L, Liu L, Li J, Tan Y, Zhou Y, Brett DJL, He G, Parkin IP. *Adv Sci*, 2023, 10: 2205084
- 82 Wang W, Yang C, Chi X, Liu J, Wen B, Liu Y. *Energy Storage Mater*, 2022, 53: 774–782
- 83 Liu Z, Huang Y, Huang Y, Yang Q, Li X, Huang Z, Zhi C. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 180–232
- 84 Zhang N, Cheng F, Liu Y, Zhao Q, Lei K, Chen C, Liu X, Chen J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12894–12901
- 85 Luo H, Wang B, Wang C, Wu F, Jin F, Cong B, Ning Y, Zhou Y, Wang D, Liu H, Dou S. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 390–398

Surface and interface regulation of cathode in aqueous zinc batteries

Xin Liu[†], Jiaxian Zheng[†], Yuguo Zheng, Zhoucheng Wang, Hanfeng Liang^{*}

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Tan Kah Kee Innovation Laboratory (IKKEM), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

[†]*These authors contributed equally to this work.*

^{*}*Corresponding author (email: hfliang@xmu.edu.cn)*

Abstract: Aqueous zinc batteries are considered as a promising candidate for large-scale energy storage systems, alternative to lithium-ion batteries, due to the high safety and environmental friendliness. However, the cathode materials suffer from issues such as structural collapse and side reactions, which seriously restrict their commercialization. Since these issues are highly relevant to the surface and interface properties of cathode materials, the surface and interface engineering therefore is expected to improve the overall performance. This review first discusses the reaction mechanisms of various cathode materials, and then systematically summarizes and analyzes the recent progress of surface and interface engineering strategies, and finally provides a perspective on future directions, aiming to provide useful guidance for the design and preparation of cathode materials with high capacity and stability.

Keywords: aqueous zinc battery, cathode materials, surface and interface engineering

doi: [10.1360/SSC-2023-0075](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0075)