高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

水系锌离子电池金属锌负极的改性策略与作用机制研究进展

梁育恺，庄　毅，常　爱，马伊蕊，李宇轩，
朱波源，汤家豪，张文耀，朱俊武
（南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室，南京 210094）

摘要　水系锌离子电池采用环境友好、本质安全的水基电解液，契合大规模可持续能源存储的需求，近年来受到广泛关注，然而，其商业化应用仍然面临多重关键挑战. 其中，金属锌负极在充放电过程中易发生枝晶生长、析氢反应及腐蚀等一系列副反应，严重制约了电池的循环寿命和库仑效率. 针对上述问题，研究者围绕锌负极的性能优化提出了多种改性策略，主要集中在结构设计、界面修饰、电解液调控和功能化隔膜4个方面. 本文综合评述了近年来锌负极的最新研究进展: 在结构设计方面，重点总结了三维结构电极、合金电极和外延生长锌负极在提升比表面积和成核位点的作用机制；在界面修饰方面，探讨了碳基材料、金属有机骨架和有机聚合物等功能材料对锌沉积/溶解行为的调控机制；在电解液改性方面，分析了锌盐结构优化、电解液添加剂开发与新型电解液设计对改善锌离子溶剂化结构及其输运行为的关键作用. 进一步地，结合静电屏蔽、吸附作用、去溶剂化效应、原位界面膜及晶面调控等作用机制，系统总结了水系锌离子电池金属锌负极性能优化的主要策略. 最后，拓展至隔膜功能化改性维度，重点阐述了功能化隔膜通过均化离子通量、构筑离子筛分通道及调控界面化学环境等机制对锌沉积行为的间接调控作用，并对未来高性能水系锌离子电池的研究方向进行了展望.

关键词　水系锌离子电池；金属锌负极结构设计；界面修饰；电解液改性；隔膜
中图分类号　O646　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260032

Research Advances in Modification Strategies and Mechanisms for the Metallic Zinc Anode in Aqueous Zinc-ion Batteries

LIANG Yukai, ZHUANG Yi, CHANG Ai, MA Yirui, LI Yuxuan,
ZHU Boyuan, TANG Jiahao, ZHANG Wenyao*, ZHU Junwu*
(*Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials*, *Ministry of Education*,
Nanjing University of Science and Technology, *Nanjing* 210094, *China*)

Abstract　Aqueous zinc-ion batteries utilize environmentally friendly and inherently safe water-based electrolytes, aligning with the demands of large-scale sustainable energy storage, and have garnered widespread attention in recent years. However, their commercialization still faces multiple critical challenges. Among them, the zinc metal anode is prone to a series of side reactions during charge and discharge processes, such as dendrite growth, hydrogen

收稿日期：2026-01-16. 网络首发日期：2026-03-25.
联系人简介：张文耀，男，博士，教授，主要从事水系电池的界面动态调控及应力演化方面的研究. E-mail：wenyao.zhang@njust.edu.cn
朱俊武，男，博士，教授，主要从事能源高效利用中材料微结构调控、设计和性质方面的研究. E-mail：zhujw@njust.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金（批准号：52125202，52572104，52202100，U24A2065）、国家重点研发计划项目（批准号：2024YFB3815301）和江苏省重点研发项目（批准号：BK20243016）.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52125202, 52572104, 52202100, U24A2065), the National Key Research and Development Program of China(No. 2024YFB3815301) and the Key Research and Development Program of Jiangsu Province, China(No. BK20243016).

evolution reaction, and corrosion, which severely restrict the battery's cycling life and Coulombic efficiency. To address these issues, researchers worldwide have proposed various modification strategies focused on optimizing the performance of zinc anodes, primarily in three aspects: structural design, interface modification, and electrolyte regulation. This review systematically summarizes recent advances in zinc anodes. In terms of structural design, it highlights the mechanisms of three-dimensional structured electrodes, alloy electrodes, and epitaxially grown zinc anodes in enhancing specific surface area and nucleation sites. Regarding interface modification, the regulatory mechanisms of functional materials such as carbon-based materials, metal-organic frameworks, and organic polymers on zinc deposition/stripping behavior are discussed. As for electrolyte modification, the critical role of zinc salt structural optimization, electrolyte additive development, and novel electrolyte design in improving the solvation structure and transport behavior of zinc ions is analyzed. Furthermore, by integrating mechanisms such as electrostatic shielding, adsorption effects, desolvation effects, *in-situ* interface films, and crystal plane regulation, this review systematically outlines the main strategies for optimizing the performance of zinc metal anodes in aqueous zinc-ion batteries. Finally, this discussion is further extended to the dimension of functional separator modification, with an emphasis on the indirect regulatory effects of functional separators on zinc deposition behavior through mechanisms such as homogenizing ion flux, constructing ion-sieving channels, and modulating the interfacial chemical environment. Finally, an outlook for future research directions toward high-performance aqueous zinc-ion batteries is provided.

Keywords Aqueous zinc-ion battery; Design of zinc metal anode structure; Interface modification; Electrolyte modification; Separator

为降低碳排放，实现“碳达峰”与“碳中和”，可再生清洁能源的开发和利用已成为亟需解决的重大科学与工程问题. 然而，风能、潮汐能、太阳能等可再生能源存在间歇性和波动性，严重制约了其大规模、稳定应用. 发展高效、可靠的储能技术被认为是解决上述瓶颈的关键途径之一[1]. 锂离子电池(Lithium-ion batteries，LIBs)因其能量密度高、能量转换效率高、循环寿命长、自放电率低等优势，已成为当前最成熟、应用最广泛的储能体系[2~4]. 然而，受限于锂资源的稀缺性和高成本，同时电池中普遍采用的有机电解液具有易挥发、易燃、毒性较高且价格昂贵等缺点[5]，LIBs在实际使用中存在安全隐患，如热失控、起火甚至爆炸风险，严重制约了LIBs在大规模储能和智能电网领域的进一步推广. 因此，开发安全性高、环境友好、低成本的新型储能电池体系具有重要的现实意义.

近年来，水系锌离子电池(Aqueous zinc-ion batteries，AZIBs)因具有安全性高、能量密度高、成本低、环境友好等优点备受关注，被认为是极具应用前景的新一代储能电池体系. AZIBs以金属锌为负极，以锌离子嵌入型正极材料为正极，并采用含锌盐的水溶液作为电解液，从根本上消除了有机电解液的易燃隐患，显著提升了电池的安全性能. 相比于其它金属负极，锌金属在水系电解液中表现出更为适宜的电化学特性. 一方面，电极电位过负的活泼金属(如Li，Na，Mg，Ca，Al)虽然能够提供更高的理论电池电压，但由于其还原电位过低，在水系电解液中极易发生副反应，导致稳定性较差；另一方面，电极电位较正的金属(如Fe，Cu)在水系环境中具有良好的热力学稳定性，但其较高的电极电位会导致电池输出电压偏低. 相比之下，锌的电极电位处于两者之间，使其既能够在水系电解液中保持较好的稳定性，又能够实现高度可逆的沉积/溶解过程，从而成为水系电池体系中极具潜力的负极材料. 此外，正极材料也是决定AZIBs电化学性能的关键因素. 目前，锰基氧化物(如α-MnO_2，β-MnO_2，Mn_2O_3等)、钒基化合物(如V_2O_5，VO_2，$V_3O_7\cdot H_2O$等)以及普鲁士蓝类似物是研究最为广泛的3大体系. 其中，锰基材料具有较高的工作电压[约1.3~1.5 V(*vs.* Zn/Zn^{2+})]和理论比容量(约308 mA·h/g)，但存在Jahn-Teller效应导致的结构畸变和锰溶解问题；钒基材料则展现出更高的比容量(可达300~500 mA·h/g)和优异的倍率性能，工作电压通常在0.6~0.9 V范围内；普鲁士蓝类似物具有开放的三维离子传输通道和较高的工作电压，但循环稳定性有待提升[6~8]. 电解液作为正负极间离子传输的介质，通常采用含锌盐的中性或弱酸性水溶液，如$ZnSO_4$，$Zn(CF_3SO_3)_2$，$ZnCl_2$等，其浓度和pH值对Zn^{2+}的溶剂化结构、离子电导率及电极/电解液界面性质具有决定性影响[9,10]. 而在这一体系中，负极侧金属锌的沉

积/溶解行为是影响电池循环稳定性的核心因素之一. 综合来看，金属锌负极兼具优异的导电性(电阻率为5.91 μΩ·cm)、较高的理论比容量(820 mA·h/g或5851mA·h/cm^3)、较低的氧化还原电位[−0.763 V(*vs.* SHE)]和丰富的资源储量[11,12]等优势.

然而，金属锌负极在实际应用中存在诸多关键科学难题. 在反复充放电循环中，金属锌负极面临锌枝晶生长、析氢反应(Hydrogen evolution reaction，HER)、腐蚀、表面钝化等[13]问题，导致电池库仑效率下降、循环稳定性降低；锌枝晶的过度生长还可能刺穿隔膜造成电池短路，引发安全问题.

在电化学沉积/溶解过程中，由于Zn^{2+}在电解液中的自由迁移特性，Zn^{2+}倾向于向局部电场强度较高的区域富集，导致电场分布不均，从而引发不均匀沉积. 随着反应的进行，靠近负极表面的Zn^{2+}首先被消耗，在隔膜和负极之间逐渐形成明显的离子浓度梯度，进一步驱动Zn^{2+}优先在负极尖端发生还原沉积，而非在平整区域均匀成核，最终导致锌枝晶的形成[14,15]. 此外，在中性或弱酸性水系电解液中，Zn^{2+}通常以水合离子的形式存在，其溶剂化壳层中的水分子易在双电层的斯特恩层中发生吸附并被还原，诱发HER并生成H_2，从而增加电池内部压力[16]. HER的持续发生会引起局部区域pH值波动，增加阴离子(如OH^-，SO_4^{2-})的浓度，促进络合反应及绝缘性、钝化性副产物的生成. 这些副反应不仅不断消耗活性Zn^{2+}，还会阻碍离子和电子的传输过程. 值得注意的是，锌枝晶生长、HER及钝化并非孤立发生，而是相互之间有显著影响：枝晶的形成增加负极比表面积，从而加速了HER的速率；HER又通过提高OH^-浓度促进惰性副产物的产生；惰性副产物沉积于负极表面，导致界面不均一性加剧、电场进一步极化，反过来促进枝晶的持续生长，上述恶性循环最终导致电池容量衰减、库仑效率降低和循环寿命缩短[17~19].

针对上述问题，发展了多种改性策略，其核心在于调控Zn^{2+}的沉积行为、抑制界面副反应及稳定电极/电解液界面，目前，已报道了多种锌负极调控策略，主要包括锌负极结构设计、界面修饰、电解液优化、功能化隔膜等方面[20,21](图1). 具体而言：(1) 通过构建新型电极结构，如设计三维(3D)锌负极，有效增大电极的比表面积，引入更多均匀成核位点，并降低单位面积电流密度，从而实现电流分布均一化，抑制锌枝晶生长并缓解锌负极表面钝化；(2) 通过界面修饰手段，利用原位或非原位方法在锌负极表面构建人工修饰层[22~24]，一方面调控Zn^{2+}沉积行为、提高沉积均匀性[25]，另一方面作为物理屏障抑制副反应及锌腐蚀的发生；(3) 通过引入电解液添加剂或设计新型电解液体系，调控Zn^{2+}的溶剂化结构，并在电极界面构建保护层或静电屏蔽层，从而协同提升电池的电化学性能；(4) 通过构建功能化隔膜调控锌离子传输行为(如引导Zn^{2+}均匀分布、加速脱溶剂化)和构建物理/化学屏障抑制枝晶生长与副反应，从而提升锌负极的循环稳定性和库仑效率. 其核心策略包括表面极性基团修饰、引入亲锌位点及构建梯度孔道结构以实现选择性离子筛分.

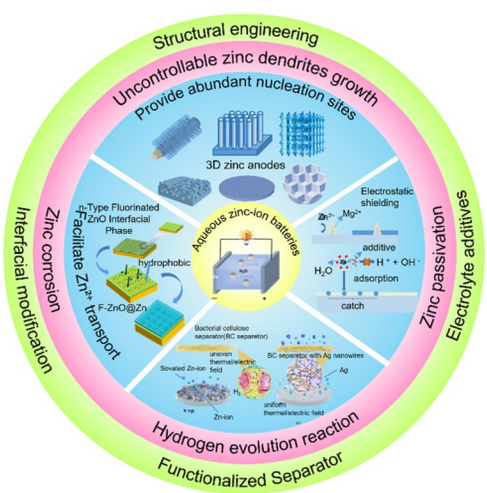


Fig. 1 Main challenges and modification strategies for metallic zinc anodes in aqueous zinc-ion batteries[20,21]

Picture about functionalized separators, Copyright 2023, John Wiley and Sons; picture about interfacial modification, Copyright 2024, American Chemical Society.

本文综合评述了近年来AZIBs中锌负极改性策略的最新研究进展. 首先讨论了水系锌负极在循环过程中面临的主要问题及其内在成因，包括锌枝晶生长、析氢反应、腐蚀及钝化等. 随后，重点归纳了锌负极改性的四大研究方向：负极结构设计、界面修饰、电解液优化以及功能化隔膜. 在结构设计方面，系统梳理了3D锌负极、锌合金负极、外延锌负极通过提升比表面积、增加成核位点及促进Zn^{2+}三维传输在改善AZIBs电化学性能的研究进展；在界面修饰方面，深入分析了碳基材料、金属有机骨架

(MOFs)及有机聚合物等功能材料的作用机制与其存在的局限性；在电解液改性方面，重点总结了锌盐体系优化、电解液添加剂开发与新型电解液设计等方面的最新成果，并结合静电屏蔽、选择性吸附、去溶剂化效应、原位固态电解质界面(SEI)构筑及晶面调控等机制进行了系统讨论；在隔膜界面工程方面，系统总结了功能涂层修饰、离子筛分通道构建与官能团接枝等改性策略的最新进展，并结合界面电场调控、离子通量均化、副反应抑制等机制进行了深入探讨. 最后，对AZIBs锌负极的关键优化策略进行了综合归纳，并对未来的发展方向和研究重点进行了展望.

1 金属锌负极结构设计

锌沉积是非均相的成核过程，需要克服一定的成核过电位的势垒[图2(A)和(B)][26]. 在电场的驱动作用下，Zn^{2+}去溶剂化后向界面处的成核位点迁移并引发初始沉积，随后锌持续在初始沉积层上生长[图2(C)][26~28]. 目前，锌离子电池普遍采用商用锌箔作为负极，但锌箔本身存在固有缺陷：作为一种二维材料，其表面缺陷会对电场的分布产生严重影响，导致难以形成均匀电场. 在电场强度较高的尖端区域，电荷大量聚集，引起锌离子在尖端上优先沉积，从而引起锌枝晶的生长[29]. 同时二维锌箔

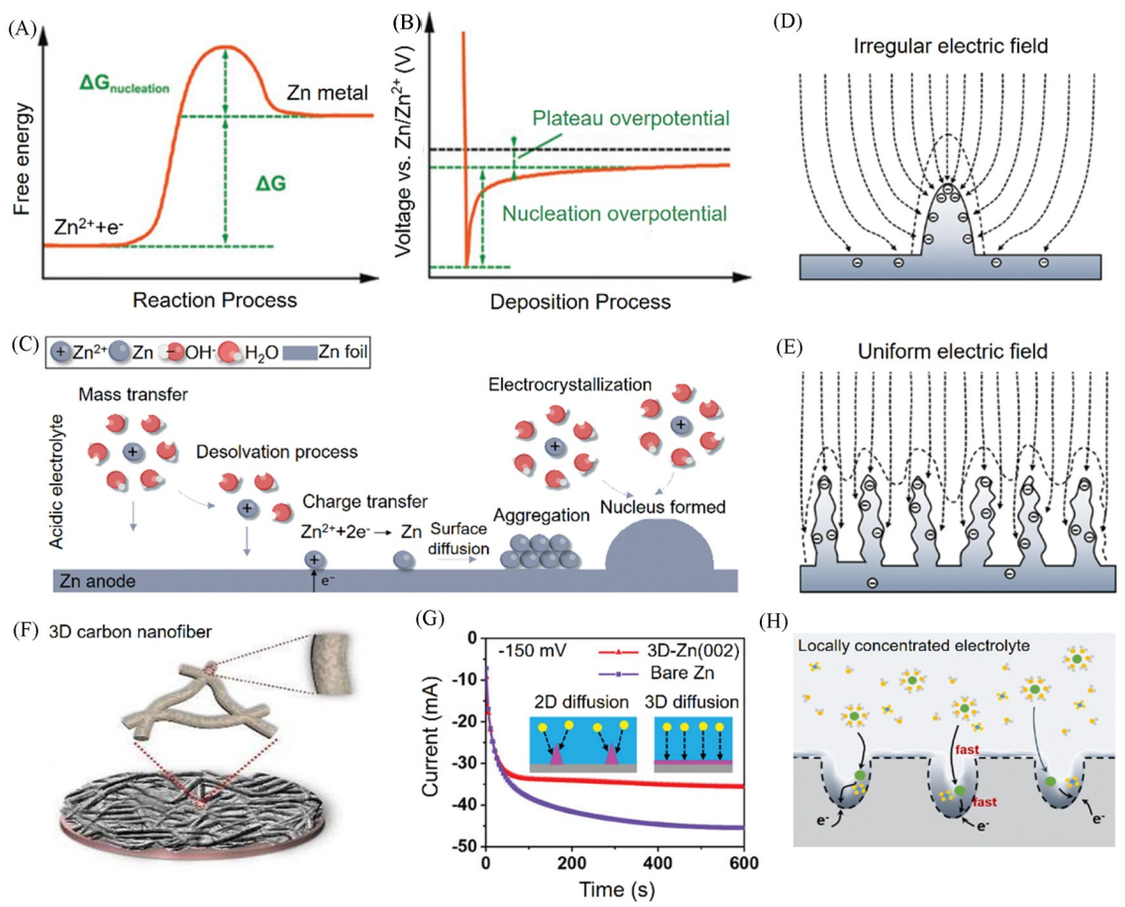


Fig. 2 Schematic diagram of the energy barrier in the zinc nucleation process(A), typical voltage curve during the zinc nucleation process(B)[26], the process of zinc ion deposition in acidic solutions(C)[28], schematic diagram of electric field simulation under different anode morphologies of planar substrate(D) and three-dimensional structure(E)[30], schematic diagram of 3D porous zinc structure(F)[32], chronoamperometry curves of bare Zn and 3D Zn anodes(G)[31], nanoporous Zn electrode achieve the interface-localized concentrated electrolyte(H)[30]

(A, B) Copyright 2020, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry; (D, E, H) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry; (F) Copyright 2023, American Chemical Society; (G) Copyright 2024, John Wiley and Sons.

表面积有限，只能提供少量成核位点，不利于实现锌离子的均匀沉积[图2(D)和(E)][30]. 通过合理构造负极结构，可以有效解决上述问题. 对锌电极的改性主要目的是增大其比表面积，有效增加锌离子的成核位点，促进锌离子的三维扩散过程，从而降低局部电流密度，使电流均匀分布，抑制锌枝晶生长[图2(F)和(G)][31,32]. 同时，电极与电解质接触面积得到增大，有助于实现离子浓度均匀分布. 研究指出，新型电极结构还可以在局部实现高浓度电解质环境，其作用机制类似于“盐包水”电解质策略，能够显著提升离子电导率[图2(H)][30]. 常见的电极改性形式包括构造3D电极结构、合金电极和外延金属锌负极等(表1)[33~46].

Table 1　Test conditions and performance of different forms of negative electrode

Anode material	Cycling performance	Coulombic efficiency	Ref.
3D porous Zn	>900 h(1 mA/cm^2)	99%	[33]
Zn@CEG	820 h(0.5 mA/cm^2)	—	[34]
Zn@3D-ZGC	1200 h(5 mA/cm^2)	99.4%(20 mA/cm^2)	[35]
Zn@N-VG@CC	>300 cycles(2 A/g)	>95%(5 mA/cm^2)	[36]
DCP-Zn	1400 h(0.5 mA/cm^2)	99.5%(1 A/g)	[37]
Zn-Al	2000 h(0.5 mA/cm^2)	—	[38]
Zn-3D@600	199 mA·h/g(1000 cycles)	—	[39]
CuZIF-L@TM/Zn	1100 h(1 mA/cm^2)	99%(1 mA/cm^2)	[40]
3D Graphene Arrays	1100 h(2 mA/cm^2)	92%(40 mA/cm^2)	[41]
3D Zn-W	2400 h(1 mA/cm^2)	99.23%	[42]
3D@101-Zn	5000 h(5 mA/cm^2)	99.7%(4 mA/cm^2)	[43]
BMC@Zn@In	5000 h(1 mA/cm^2)	99.7%(5 mAcm^2)	[44]
Zn-Sn-Bi@Zn	7000 h(0.5 mA/cm^2)	Nearly 100%(5 mA/cm^2)	[45]
3D Zn	3000 h(2 mA/cm^2)	99.6%(1 mA/cm^2)	[46]

1.1　构造3D金属锌负极

相较于传统的二维锌箔负极，3D金属锌负极在结构与性能上展现出显著优势. 以图3(A)所示的一种3D列阵结构的Zn衬底为例，该结构具有高比表面积和丰富的成核位点[30]. 图3(B)则展示了一种纳米结构3D锌基负极，其三维框架有助于降低局部电流密度并平衡电场分布，并能够有效降低脱溶剂化能垒，从而促进锌的均匀成核和沉积[42].

在3D金属锌负极的构建方面，研究者们开发了多种创新结构. 锌本身可以制作成3D结构，如3D锌海绵、纳米多孔锌[37,43]、泡沫锌[图3(C)][47]等结构. Wang等[48]提出了一种基于有机酸刻蚀锌箔以构筑三维多孔锌负极的策略[图3(D)]，该三维多孔结构具有发达的孔道与高比表面积，显著提升了电极的界面润湿性，优化了离子传输路径，从而有效增加了锌成核位点数量、降低了局部电流密度. 得益于此，锌的电沉积过程优先发生在孔腔内部，离子通量分布更为均匀，枝晶生长得到明显抑制. 此外，多种3D材料骨架也可以作为锌沉积的骨架，构成3D杂化锌负极. 这些材料的选择范围广泛，包括碳材料(如石墨烯泡沫、碳纤维和碳纳米管网络[34,36,49])、金属材料(如泡沫铜[50])、金属有机框架[35,39,51]以及MXenes等. 通过构建复合3D锌结构，电池的性能得以显著提升. 以Mxene为例，其独特的层状结构和高导电性使之成为一种理想的锌沉积基底材料. 将二维Mxene重构为三维Mxene结构已被证明是一种有效提升电池性能的策略. 三维MXene结构具有更大的比表面积，可以为电极提供更多的活性位点并加速离子扩散，最终整体提升电池性能[52]. Ruan等[53]提出了一种以二维MXene纳米片为骨架的三维人工阵列界面工程策略. 该策略中，由亲锌性MXene构成的开放式通道具备多重功能：其表面的含氧端基可提供丰富的锌吸附位点，通道结构本身能有效缓解电极在循环中的体积膨胀应力，同时引导锌沿Zn(002)晶面进行择优沉积. 此外，这种垂直取向的阵列化界面还有助于均一化锌离子通量，并促进离子与电子的快速传输[图3(E)和(F)]. 除了MXene之外，碳基三维衬底同样在引导锌均匀沉积方面展现出潜力. 如，Mu等[54]通过热化学气相沉积法，制备了具有高比表面积和均匀地多孔结构的分层石墨烯基质的3D衬底[图3(G)]，锌离子在3D多通道碳基体中沿纵向和径向沉积. 这种3D分层石墨烯结构充分利用了其内部空间，为锌沉积提供了充足的空间，从而实现了高面容量. 同时，其较大的比表面积和丰富的沉积位点也有利于锌离子的均匀沉积.

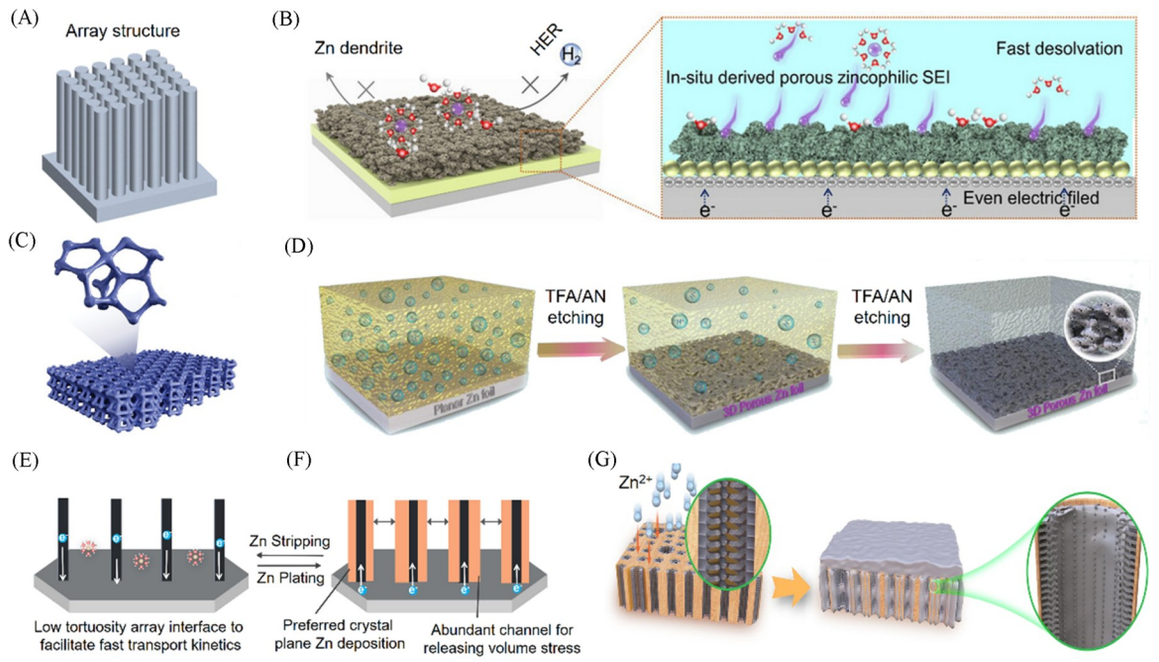


Fig. 3 Zn substrate with a 3D array structure(A)[30], schematic diagram of zinc-ion deposition on 3D zinc anode(B)[42], schematic diagram of zinc foam structure(C)[47], schematic diagram of the fabrication process for 3D porous zinc foil in a non-aqueous organic acid(TFA-AN)(D)[48], schematic illustration of Zn^{2+} stripping(E) and deposition(F) regulated by a 3D MXene-based array[53], schematic diagram of zinc ion deposition along the longitudinal direction on 3D graphene matrices(G)[54]

(A) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2025, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2025, John Wiley and Sons; (D) Copyright 2022, John Wiley and Sons; (E, F) Copyright 2023, Springer Nature; (G) Copyright 2023, Springer Nature.

1.2 构建锌合金

尽管3D金属锌负极结构展现出优异的电化学性能，但其复杂的合成工艺和高昂的制备成本严重制约了实际应用. 为此，开发锌合金负极材料被视为一种具有可行性的替代策略. 锌合金因其优良的机械性能、高导电性和低成核势垒等优势而被广泛应用于负极材料. 设计锌的合金负极是通过调整负极的化学成分来优化其电化学性能. 异种金属的加入有效调节了晶体结构和锌表面的性质，降低了成核过电位，并提供更优异的界面成核条件[52,55]. 以铋(Bi)为例，Bi具有良好的亲锌性能，可以诱导锌均匀沉积[45]. 密度泛函理论(DFT)从原子尺度解释了Bi引导Zn均匀沉积的内在原因. 计算表明，Bi不仅具有比Zn自身更低的锌原子吸附能(−0.71 eV *vs.* −0.6 eV)，而且其不同晶面表现出各向异性的亲锌特性. 具体而言，Bi的(002)晶面对Zn的吸附能(−0.93 eV)显著低于其(100)晶面(−0.59 eV)[图4(A)和(B)][56]. 这种独特的晶面导向吸附效应，使得Zn^{2+}优先在(002)晶面上成核并实现定向生长，从而有效降低了锌的成核过电位. 此外，合金的高韧性和其与锌基底的高亲和性也可以使负极适应循环过程中巨大的体积变化[57,58].

构建合金化常在基底表面沉积亲锌纳米材料，通过异种金属调控锌离子的成核过程，从而避免枝晶生长. Chen等[59]提出了一种异晶种介导的策略[图4(C)]，通过喷墨打印技术在3D导电骨架上沉积银纳米颗粒(制备AgNPs@CC)，以均匀诱导锌离子的成核. Ag和Zn可以反应生成亲锌的$AgZn_3$合金，凭借其对锌原子极低的吸附能(−1.37 eV)而成为高效的成核位点，从而有效降低锌的成核能垒；同时，该合金还可以作为锌资源以补充循环过程中活性锌的不可逆损失. 该银改性碳布半电池可以在5.0 mA/cm^{2}条件下循环800次，并保持约99.5%的库仑效率. 对称电池在2 mA/cm^{2}下展现出56 mV的低迟滞，寿命超过800 h. Cu，Al，Sn，Pb等多种金属与Zn构成合金作为电池负极的策略已被证明能够

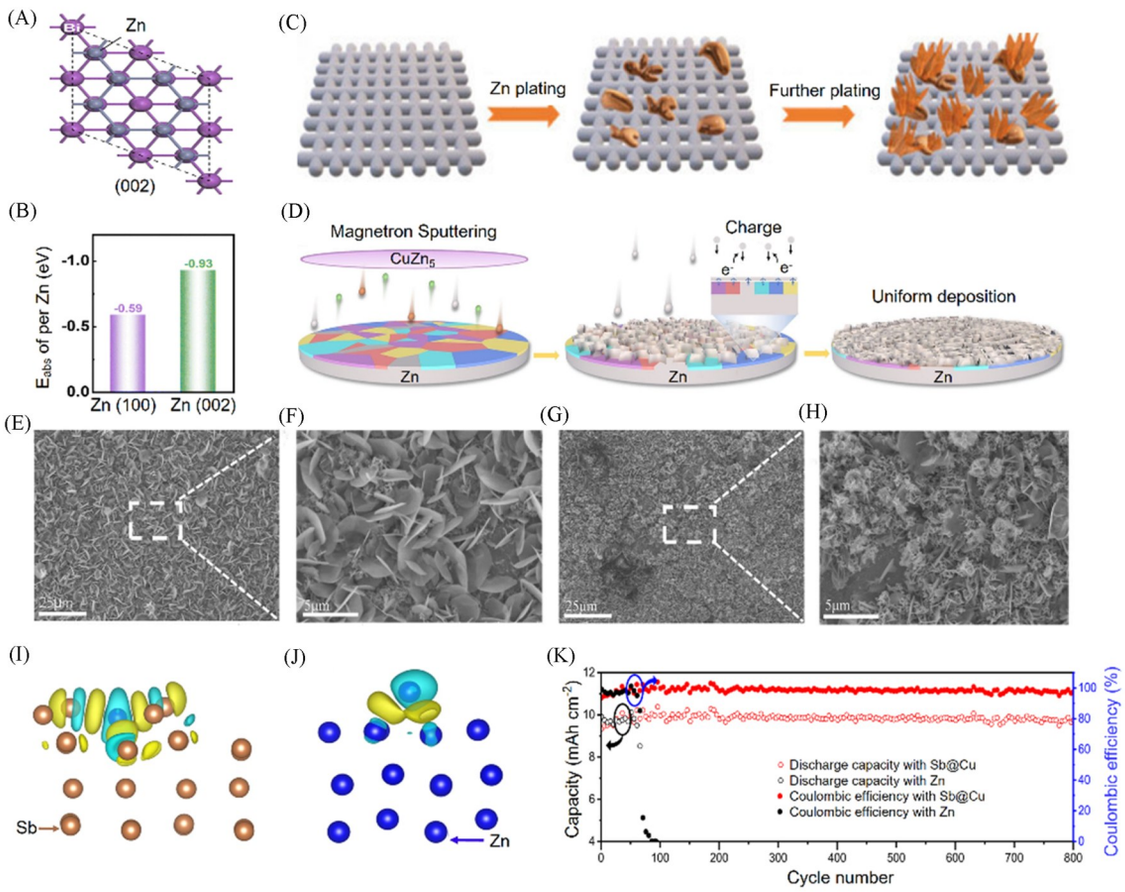


Fig. 4 Atomic structure of zinc atoms adsorbed on the bismuth material *via* the (002) plane(A), calculated adsorption energy per zinc atom on the (002) and (100) planes of the bismuth material(B)[56], schematic diagram of Zn deposition process at AgNPs@CC(C)[59], preparation process of Cu-Zn@Zn electrode(D), SEM image(E) and higher magnification image(F) of Cu-Zn@Zn electrode at 1 mA·h/cm², SEM image(G) and higher magnification image(H) of bare Zn electrode at 1 mA·h/cm²[57], theoretical calculation model of differential charge density of Sb(104)(I), theoretical calculation model of differential charge density of Zn(100)(J), long-term cycling performance of the battery at 10 mA·h/cm² and 10 mA/cm²(K)[65]

(A, B) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (D—H) Copyright 2022, John Wiley and Sons; (I—K) Copyright 2023, Springer Nature.

有效提高电池性能[38,40,44,60,61]. 其中, 铜对锌原子的吸附能约为−1.8 eV, 远低于锌的自吸附能, 证明了其优异的亲锌性. 基于这一特性, Cu-Zn合金或复合材料作为AZIBs的负极材料应用广泛, 可以有效抑制电池负极的化学腐蚀和枝晶生长[62~64]. Li等[57]在Zn箔上构建了具有高韧性的多组分的Cu-Zn合金层, 大大提高了锌金属负极的循环稳定性和库仑效率[图4(D)]. 电化学测试表明, Cu-Zn@Zn电极在0.2~0.8 mA/cm²的电流密度范围内, 显示出更低的成核过电位, 仅为79~115 mV, 远低于裸Zn电极(94~245 mV). 这种优异的电化学性能归因于Cu-Zn合金层与沉积锌原子之间的高结合能, 有效限制了锌原子的表面扩散, 有利于实现均匀的锌沉积. SEM照片进一步表明, Cu-Zn层成功诱导均匀锌离子沉积, 实现了无枝晶的Zn电镀[图4(E)~(H)]. 此外, 这种多组分Cu-Zn合金层与Zn基体结合紧密, 不易脱落, 且显著减小了负极和电解质的直接接触面积, 抑制了副反应的发生. 综上所述, 无论是Bi, Ag还是Cu基合金, 其提升性能的共同机制在于通过构建亲锌位点来降低成核势垒, 但不同合金体系在吸附能、成核过电位及循环稳定性上存在显著差异, 这为根据实际需求理性选择或设计合金负极提供了丰富的理论依据.

无负极电池在锂离子电池领域已经得到了广泛研究，这种设计通过优化负极材料或集流体表面，有效解决了锂枝晶生长、副反应等问题. 类似的，选择合适的合金构建无锌金属负极也可以有效解决锌枝晶等问题. Zheng等[65]通过在铜衬底上构建二维锑/锑锌合金(Sb/Sb_2Zn_3)异质结构界面层，实现了无锌负极的稳定沉积. Sb具有良好的亲锌性，Zn原子在Sb(104)晶面的吸附能(−3.12 eV)远低于Zn(100)晶面(−0.72 eV). 进一步通过DFT计算和COMSOL模拟说明，随着吸附锌原子数量的增加，所形成的Sb/Sb_2Zn_3界面层更加稳定. 如图4(I)和(J)所示，差分电荷密度分析表明，沉积于锑表面的锌原子周围的电子呈现出比纯锌表面更显著的离域特征，该电子结构有助于增强锌原子与电极之间的金属键合，从而引导锌均匀沉积. 基于该Sb@Cu负极组装的锌溴电池展现出优异的长循环稳定性，在10 mA·h/cm^2，10 mA/cm^{2}的条件下循环800次后，容量衰减可忽略不计[图4(K)].

1.3 外延金属锌负极

锌晶体与衬底之间的晶格错配程度直接影响了锌的成核和沉积模式[30,66]. 晶格错配描述了电池负极材料的晶体结构与相邻材料(如集流体、涂层)的晶体结构之间存在的晶格参数不匹配现象. 这种不匹配会在负极与相邻材料的界面处产生应力，长期循环过程中可能导致界面开裂、脱层等问题，进一步扰乱负极界面处的电场分布和离子传输通道，从而降低电池的安全性和寿命. 晶格错配度(δ)的计算公式如下：

$$\delta = \frac{a_{epi} - a_{sub}}{a_{sub}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：a_{epi}为外延层材料的晶格常数；a_{sub}为衬底材料的晶格常数. 根据错配度$|\delta|$的大小，界面可分为3种类型：当$|\delta|<5\%$时，形成共格界面，两相晶格在界面处完全匹配，原子排列连续；当$5\%<|\delta|<25\%$时，形成半共格界面；当$|\delta|>25\%$时，则形成非共格界面，原子排列紊乱. 在电沉积过程中，晶格错配度直接决定了初始成核模式：低错配度($|\delta|<5\%$)有利于实现二维层状生长，形成平滑、致密的沉积层；而高错配度则易导致三维岛状生长，诱发枝晶形成[67]. 因此，通过外延生长构建低晶格错配界面，是引导锌离子均匀成核的有效策略.

从晶体学的角度而言，Zn(002)平面具有最低的热力学自由能[图5(A)]，它的平面对称结构有利于锌在水平方向上连续沉积，从而形成无缺陷的晶面[68]. 如图5(B)~(D)所示，低晶格错配有利于Zn的均匀沉积[68]，因此，寻找与Zn(002)平面具有低晶格失配的合适衬底尤为重要[69,70]. Yang等[71]通过热处理使锌衬底的结晶性大幅提升，在其表面形成了周期性的晶格势场，从而引导锌离子严格遵循衬底的晶体学取向进行外延沉积. 当锌离子趋近电极表面时，会在静电势绝对值最大的位置获取电子，随后准确嵌入对应的本征晶格位点. 例如，具有六方结构的(002)晶面会将锌离子导向底层原子间隙，最终形成规整的六方阵列[图5(E)]. 为阐明多晶锌体系中不同取向晶粒的外延行为，进一步展示了沿Zn(002)，(100)和(101)3个特征晶面的原子级生长模型[图5(F)~(H)]. 此外，Archer等[72]提出了在电极表面沉积石墨烯的策略，该策略首先使石墨烯外延匹配金属锌的基底面，再在石墨烯外延基底(GSS)上电沉积金属锌. 由于二者具有相似的原子排列方式，形成了低晶格失配度的异质界面，从而诱导锌与基底之间形成共格或半共格的外延关系[(图5(I)]. SEM照片分析表明，该外延电沉积包含两个阶段：初期为锌在石墨烯上的异质外延生长；待石墨烯表面完全覆盖后，新沉积的锌薄层会附着在第一阶段形成的锌表面，最终产生了平行于基底、更均匀致密的薄片[图5(J)和(K)]. 这种成核方式从根本上避免了锌枝晶的生长. 电化学测试表明，外延锌负极的可逆性得到了显著提高，在不同电流密度下表现出高库仑效率和优异的循环性能[图5(L)~(N)][72].

综上所述，设计合理的负极结构可以促进锌离子的均匀成核，优化离子浓度分布，使电流均匀化，从而有效抑制锌枝晶生长，展现出提升AZIBs的性能的巨大潜力. 然而，该领域仍存在诸多挑战亟待解决：(1) 3D结构的锌负极因比表面积较大且负极/电解液界面较为复杂，容易导致活性物质的损失[73]；(2) 复杂的三维结构可能会导致电极与基材间粘性下降，进而引发电极在电池充放电循环中脱落，影响电池性能；(3) 锌合金负极在充放电过程中成分和结构的动态变化可能导致改性效果逐渐失效[74]；(4) 目前的研究主要集中在二元合金的开发，而对于更复杂的三元或多元合金的研究相对较

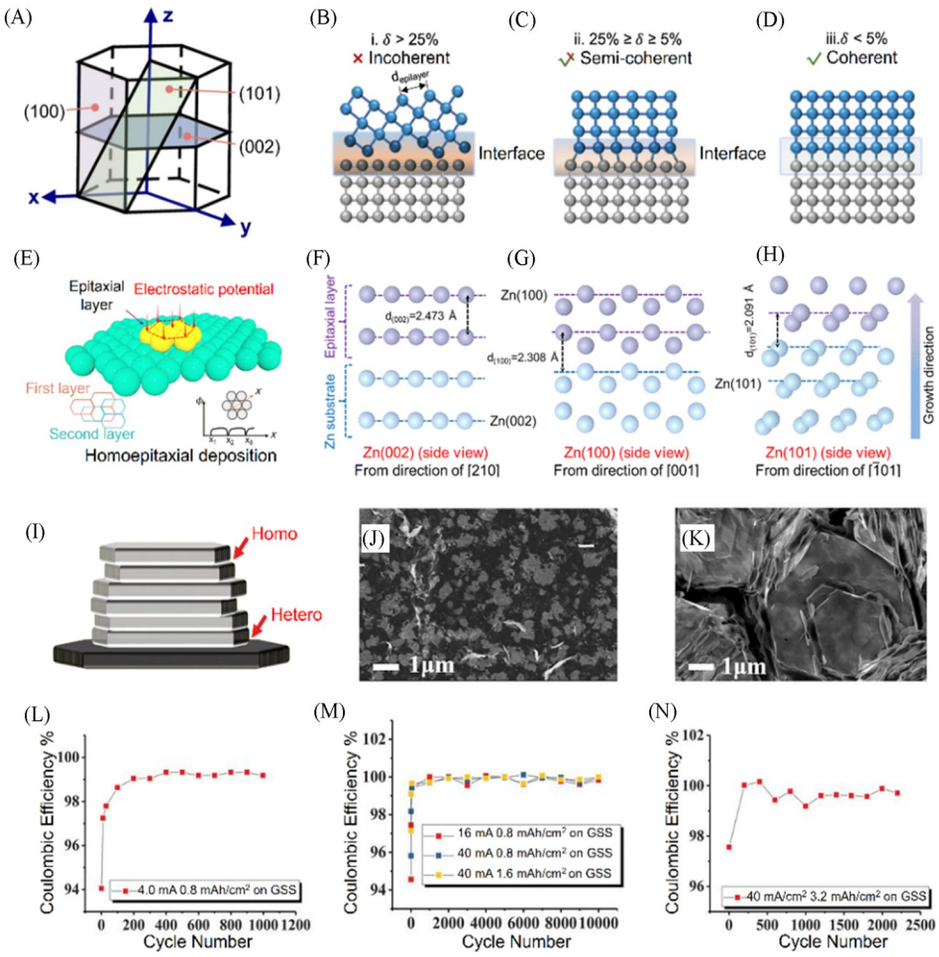


Fig. 5 Crystalline structure of Zn metal(A)[68], the relationship between deposition patterns and the degree of lattice mismatch(δ) between Zn and substrates: $|\delta|$>25%(B), 25%≥$|\delta|$≥5%(C), $|\delta|$<5%(D)[68], schematic diagram showing epitaxial deposition dominated by lattice electrostatic potential(E), schematic diagram of homoepitaxy on typical zinc crystal facets: Zn(002)(F), Zn(100)(G) and Zn(101)(H)[71], schematic diagram illustrating the design principle of epitaxial metal electrodeposition(I), morphology of Zn deposits formed on graphene observed under SEM at different deposition times: 2 min(J), 12 min(K), CE of GSS under different conditions of medium current density(L), high current density(M) and large current and high area capacity(N)[72]

(A—D) Copyright 2024, Springer Nature; (E—H) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry; (I—N) Copyright 2019, Science.

少，开发高性能的锌基合金难度较大[75]. 因此，在设计未来的锌电池负极时，应综合考虑各项策略，优化策略的组合，例如可以将锌合金和人工界面层相结合，并积极探索、研发用于负极改性的复合材料和新型材料.

2 金属锌负极的界面修饰

与LIBs相比，AZIBs的明显劣势之一是不能产生连续的界面层[76]，这导致锌金属负极直接暴露于水系电解液中，进而引发严重的枝晶生长[77]和副反应[78]. 因此，对锌负极进行有效的界面修饰将是提高AZIBs循环稳定性和使用寿命的重要策略. 目前，该领域的研究主要集中于开发各类人工界面层，包括碳基材料、MOFs、有机聚合物、金属/合金以及复合材料涂层等[79~81]. 常用的界面修饰方法包括溶剂浇注法、原子层沉积法和离子束溅射法等(表2)[82~88].

Table 2 Methods of interface modification and their advantages and disadvantages

Interface modification method	Advantage	Disadvantage	Ref.
Solvent casting	Highly scalable low cost	Insufficient interfacial contact uneven coating	[82,83]
Wet chemical method	Simple operation scalable	Difficult to control the reaction process	[84,85]
Chemical vapor deposition	Adjustable coating composition uniform deposition	Expensive and time-consuming high substrate temperature	[86]
Atomic layer deposition	Precise control of film thickness uniform deposition	Time-consuming strict reaction environment	[87]
Ion beam sputtering	Precise control of film thickness deposition of dense films	Complex equipment maintenance low deposition rate	[88]

2.1 碳基材料

碳基材料具有种类丰富、结构多样、强导电性和大比表面积等优势，这使其成为界面修饰的理想材料. 到目前为止，碳纳米管(CNT)、炭黑、还原氧化石墨烯等碳材料已经用于界面修饰[88~91]. 如，Wang等[92]采用相转移法，在锌箔表面构建了PVDF/CNTs多孔导电保护层[图6(A)]. 该涂层中，PVDF组分可排斥水分子并引导Zn^{2+}富集，而CNTs网络则有助于均匀化电极表面的电场分布[图6(B)和(C)]. 得益于上述协同作用，修饰后的锌负极表现出显著提升的循环稳定性与耐腐蚀性能. 氮掺杂石墨烯是改善锌均匀沉积和稳定锌涂层的另一种策略，导电的N-C界面有助于平衡锌箔表面的电场. 经NH_3预处理得到的氮掺杂石墨烯(NGO)具有明显的褶皱结构[图6(D)和(E)]，这一结构显著增大了电极的比表面积，为Zn^{2+}提供了丰富成核位点[93]. Lu等[94]采用化学合成法，在锌负极表面原位构建了由聚磷酸盐与石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)构成的复合涂层(PPAG). SEM表征结果[图6(F)和(G)]显示，裸锌表面生成取向排列的六边形片状腐蚀产物，而Zn@PPAG表面则基本保持初始形貌. 该涂层的精细结

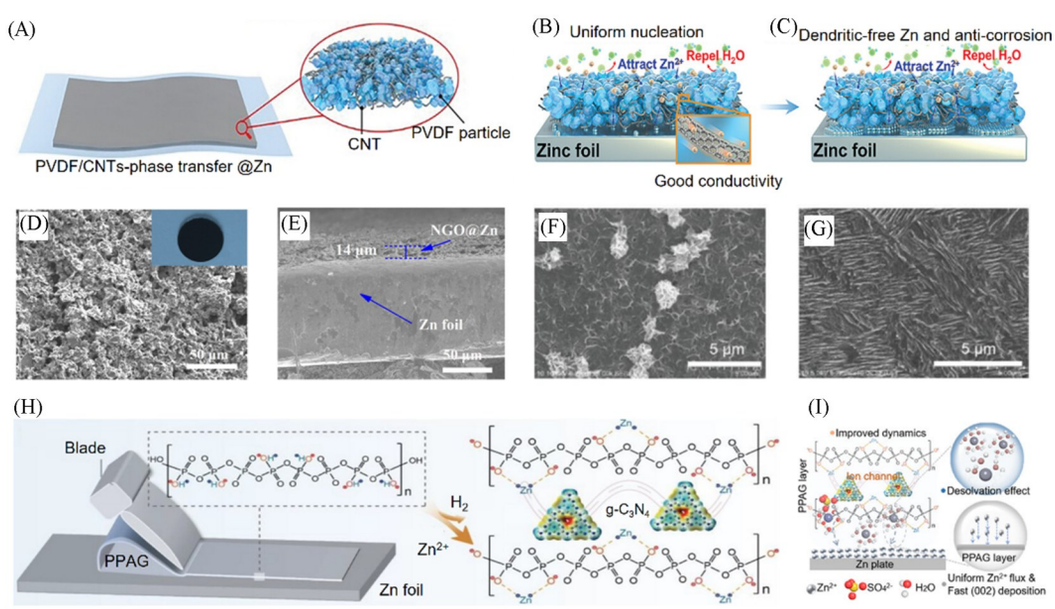


Fig. 6 Schematic illustration of the PVDF/CNTs-PT@Zn electrode(A), schematic diagram of the protection mechanism for PVDF/CNTs-PT@Zn during cycling(B, C)[92], top-view SEM image of NGO@Zn (inset: optical image of NGO@Zn)(D), side-view SEM image of NGO@Zn(E)[93], SEM images of bare Zn(F) and Zn@PPAG electrode after 5 d of immersion(G), schematic illustration of PPAG formation and structure(H), schematic diagram of the PPAG mechanism(I)[94]

(A—C) Copyright 2024, John Wiley and Sons; (D, E) Copyright 2021, American Chemical Society; (F—I) Copyright 2025, John Wiley and Sons.

构如图6(H)所示，其结合了链状聚磷酸盐与g-C_3N_4诱导的负性微电场，构建出Zn^{2+}选择性传输通道，从而协同促进Zn^{2+}的高效脱溶剂化与均匀沉积[图6(I)]. 值得指出的是，具有高Zn^{2+}电导率的长链锌聚磷酸盐与均匀分散的g-C_3N_4相结合，形成了准单离子导电界面，可有效调控离子迁移与沉积动力学；同时，g-C_3N_4所提供的大量成核位点进一步引导了锌的定向沉积.

2.2 金属有机骨架MOFs

金属有机骨架MOFs因为其多功能性和框架可设计等优势，一直被认为是锌箔的最佳涂层之一. Yang等[95]受到饱和电解质系统带来的电极稳定性的启发，提出了通过MOFs涂层实现的超饱和界面层实现均匀锌沉积的新构想，相较于裸锌负极，MOF层可以有效阻止水分子与大尺寸带电粒子与负极的接触[图7(A)和(B)]. 拉曼光谱证实，通过尽可能地去除MOF材料空隙中的水分子，形成了超饱和电解质，最终以H_2O-Zn^{2+}-OSO_3^{2-}离子缔合体的形式沿MOF孔道迁移[图7(C)]. 同时锌表面形成的超饱和电解质前沿层将减少水与负极的接触，从而显著降低锌表面副产物的积累[图7(D)]. 此外，Li等[96]提出了一种配体诱导形貌调控(Ligand-induced morphological regulation，LIMR)策略，通过设计配位中心各异的配体与锌基底之间的相互作用模式，实现了对金属有机框架保护层微观结构的精确调控，该策略所构筑的垂直排列MOF阵列可促进Zn^{2+}快速传输，同时稳定锌沉积/溶解过程并有效抑制枝晶生长[图7(E)]. 选取均苯三甲酸、2-甲基咪唑及对对苯二甲酸三类代表性配体，构建了3种结构迥异的MOF保护层. 微分电荷密度分析[图7(F)~(H)]进一步表明，各MOF层与锌基底间显著的电荷重分布现象，表明两者之间存在强烈的电子相互作用，有助于保护涂层在反复沉积/溶解过程中的结构稳定性.

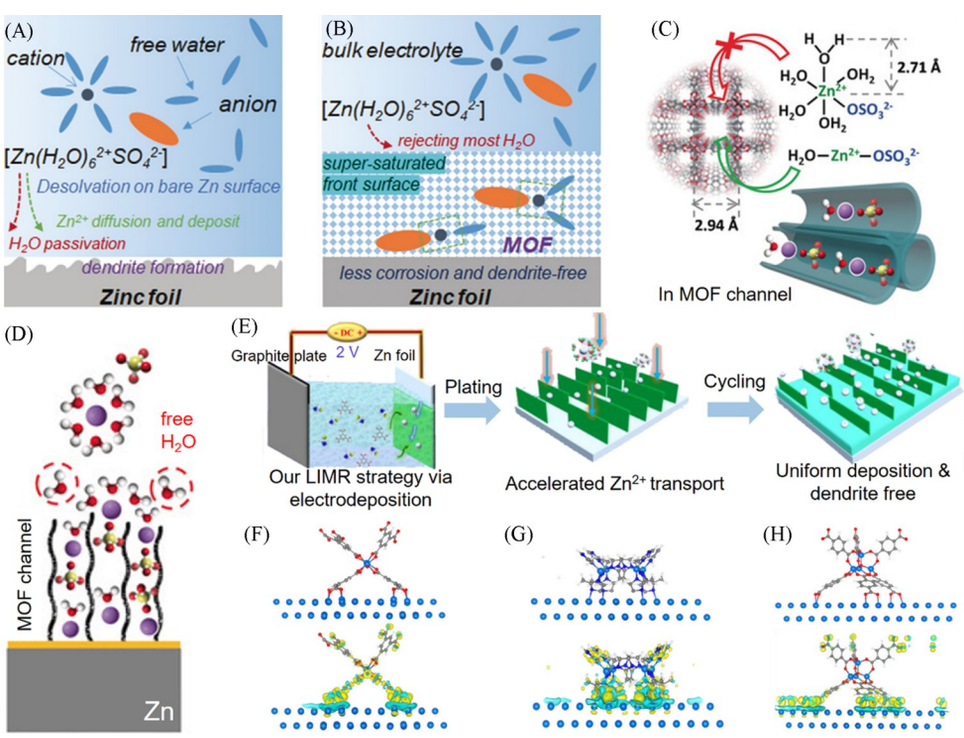


Fig. 7 Schematic illustration of severe water passivation and dendrite growth on bare Zn surface(A), schematic illustration of the MOF coating rejecting water molecules and constructing a super-saturated interfacial layer(B), schematic illustration of the migration of highly coordinated H_2O-Zn^{2+}-OSO_3^{2-} ionic complexes through MOF channels(C), schematic illustration of the super-saturated interfacial layer enabled by the MOF coating(D)[95], schematic illustration of the *in situ* assembly of MOF protective layers *via* the electro-deposition method based on the LIMR strategy(E), optimized structural models and corresponding differential charge density maps of the MOF layers constructed with trimesic acid(F), 2-methylimidazole(G) and terephthalic acid as ligands(H)[96]

(A—D) Copyright 2020, John Wiley and Sons; (E—H) Copyright 2025, John Wiley and Sons.

2.3 有机聚合物材料

聚合物材料具有良好的成模性，特别适合用于负极涂层．在有机聚合物材料中，聚酰亚胺、氰基丙烯酸酯和β相聚偏二氟乙烯等物质凭借其充足的氢键和活性位点已成为金属锌负极的理想涂层[85,97]．Zhao等[98]研究了聚酰胺(PA)和三氟甲磺酸锌[$Zn(OTF)_2$]组成的多功能聚合物界面相，这种人造PA层不仅具有均匀成核的功能，而且减少了界面处的水和氧化物含量，削弱了对锌的腐蚀作用[图8(A)和(B)]，其经济高效性也极具吸引力．如图8(C)所示，从微观层面看，PA内丰富的氢键网络可以束缚水分子，进而破坏Zn^{2+}的溶剂化鞘，减少参与副反应的物质．Li等[99]使用多孔的聚苯胺(PANI)作为AZIBs的保护层，有效限制了锌离子的二维非均匀扩散．PANI中亲水官能团—NH—和═N—可以捕获Zn周围的水分子，有利于水合锌离子的快速脱溶剂化，有效抑制电解液中活性水引起的不良反应，赋予锌负极良好的稳定性与高可逆性[图8(D)和(E)]．同时，PANI的多孔通道结构有效调控了离子通量，引导Zn^{2+}在锌负极表面均匀沉积[图8(F)]．MnO_2//Zn@PANI电池在1.0 A/g下循环1000次后表现出94.3%的高容量保持率．

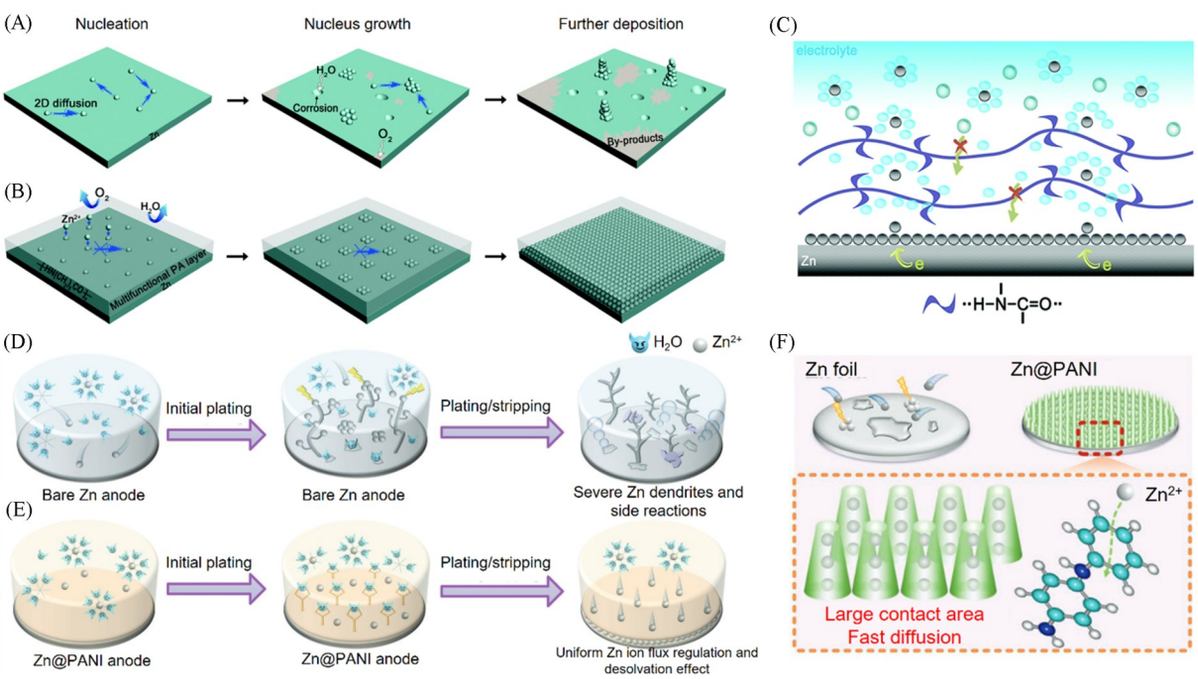


Fig. 8 Schematic diagrams for Zn deposition: in the presence of conventional aqueous electrolyte, zinc dendrites grow on the bare zinc electrode(A), the PA layer coating refines the nucleus size, increases the nucleus density by limiting 2D mass diffusion, and inhibits the permeation of O_2 and H_2O(B), schematic illustration of Zn deposition on the zinc coating, illustrating the role of the PA layer in suppressing side reactions(C)[98], schematic illustration of the mechanism for the bare Zn anode(D) and the Zn@PANI anode(E), schematic illustration of the mechanism of bare Zn anode and Zn@PANI anode(F)[99]

(A—C) Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry; (D—F) Copyright 2023, John Wiley and Sons.

2.4 其它材料

除了上述材料，金属及其化合物[100]、无机酸盐[101]等也是常见的有效涂层材料．研究指出，锌在导电涂层和绝缘涂层上的沉积行为具有本质差异：锌可直接沉积于导电涂层表面，而在绝缘涂层体系中，锌离子需先穿过涂层再在下方的锌箔上沉积．因此，导电涂层与绝缘涂层的设计策略应有所区别，导电涂层需实现与Zn^{2+}的强结合及与H^+的弱结合，而理想的绝缘涂层则应具备与H^+强结合、与Zn^{2+}弱结合的特性[图9(A)~(D)][102,103]．在这一设计框架下，Wei等[102]采用单斜相ZrO_2(111)作为绝缘涂层模型．如图9(E)所示，与Zn(101)晶面相比，ZrO_2(111)表面对H表现出更优的结合特性，有助于

均质化锌离子通量. 进一步的扩散路径模拟[图9(F)]与计算分析证实, ZrO_2兼具快速的Zn^{2+}传导能力、强H结合与相对较弱的Zn^{2+}结合特性. 进一步地, 合金涂层体系为调控锌沉积行为提供了新思路. Li等[104]构建的Ga-In-Zn(GIZ)合金层不仅可调节锌离子迁移、促进亲锌性沉积, 其独特的原子扩散特性也有助于提升负极稳定性[图9(G)和(H)]. 计算表明, GIZ相中锌迁移能垒仅为0.2531 eV, 显著低于纯Zn相(0.3215 eV)[图9(I)], 表明该合金相具有更优的原子扩散动力学, 可有效抑制锌的局部聚集.

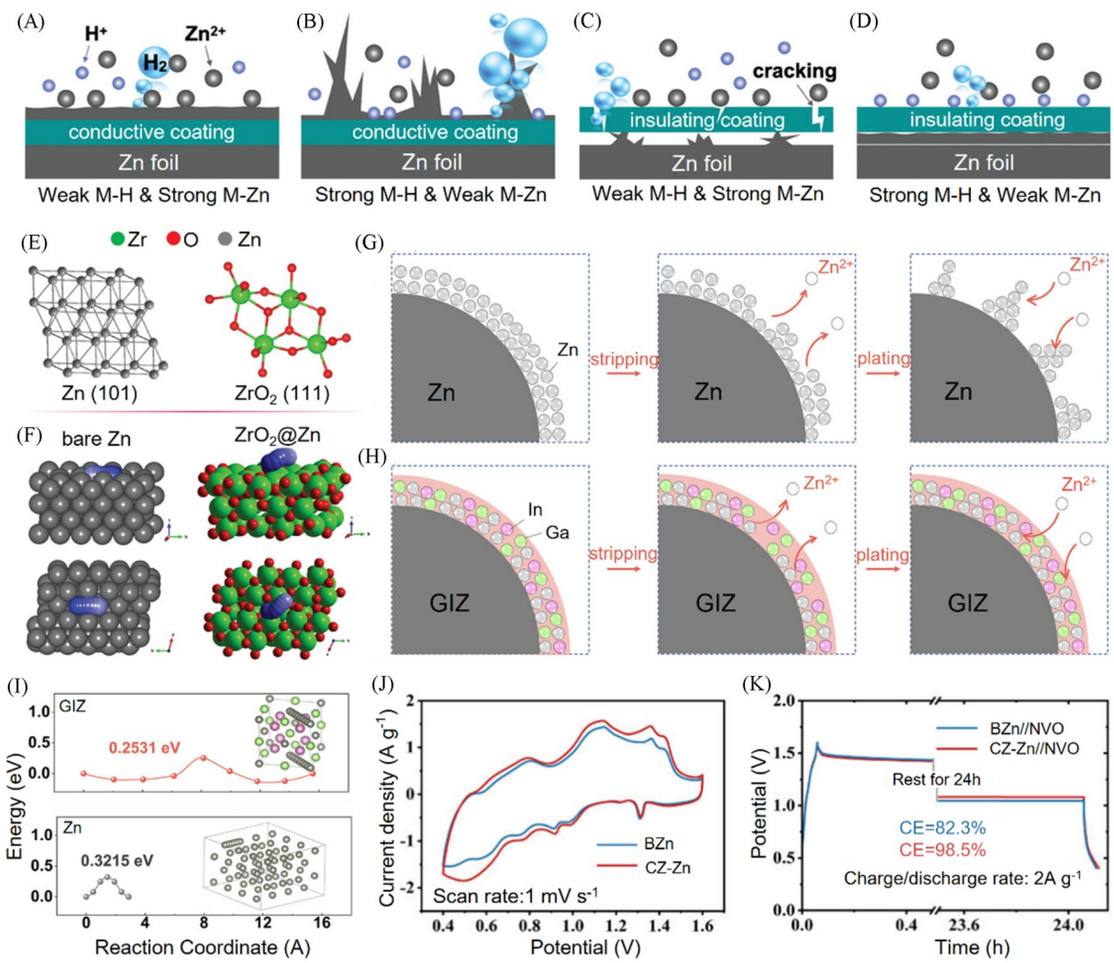


Fig. 9 Hydrogen evolution reaction and zinc dendrite growth behavior of zinc anodes protected by conductive and insulating coatings with different H^+/Zn^{2+} binding characteristics(A—D), crystal structures of Zn(101) and ZrO_2(111) (E), simulation of zinc diffusion paths on bare Zn and ZrO_2@Zn(F)[102], schematic illustration of ion deposition on Zn anode(G) and GIZ anode(H), phase migration energy of Zn atoms in the GIZ phase and Zn phase(I)[104], CV tests of the CZ-Zn//$NH_4V_4O_{10}$ full cell(J), self-discharge test of the CZ-Zn//$NH_4V_4O_{10}$ full cell(K)[105]

(A—F) Copyright 2024, John Wiley and Sons; (G—I) Copyright 2025, John Wiley and Sons; (J, K) Copyright 2025, American Chemical Society.

除此之外, 复合涂层因能整合多种功能而受到关注. 混合涂层不仅具有优异的韧性并能提供良好的应力缓解, 还能充分调控离子在迁移、去溶剂化和沉积方面的行为. Jia等[105]开发了一种纳米锌锡氧化物(Zn_2SnO_4, ZTO)/醋酸纤维素(CA)混合涂层(CZ), 该复合涂层结合了ZTO的亲锌性与CA的良好成膜能力, 可协同抑制副反应、调控电场分布并均化Zn^{2+}浓度. 基于该涂层组装的CZ-Zn//$NH_4V_4O_{10}$全电池在循环伏安测试中表现出更高的电化学活性[图9(J)]. 自放电测试结果进一步显示, 静置后CZ-Zn//NVO仅损失1.5%的容量, 远低于裸锌体系(BZn//NVO)的17.7%[图9(K)], 证实复合涂层可显著提升界面的化学与电化学稳定性.

总体而言，界面修饰因其操作相对简单且实用价值高，被认为是提升水性锌离子电池性能最具潜力的策略之一．其涵盖多种优点，包括提供丰富的锌沉积位点，抑制锌枝晶生长；促进锌离子扩散，使锌离子均匀沉积；作为物理屏障，抑制副反应发生；并作为绝缘层抑制电解质的腐蚀[87,106]．

尽管界面修饰已在金属锌负极改性方面取得一定进展，以下关键问题仍有待探索：

（1）涂层厚度的确定与优化．理想的界面涂层需兼具足够的机械强度与良好的界面结合力，而厚度的控制在实际应用中尤为关键．虽然较厚的涂层可以增强锌金属负极的防腐性能，但过厚的涂层会阻碍离子传输并降低其电化学性能[107]．

（2）锌枝晶正极侧生长问题．绝缘层虽然可作为钝化层抑制电解质的腐蚀，但不利于电子和离子传输，电池的倍率性能难以提高；而导电保护层可抑制锌枝晶的生成，但锌枝晶很容易从导电保护层的表面向正极生长，影响电池稳定性[108]．该问题的解决对实际应用至关重要．

（3）反应原理的探索．不同修饰材料在循环过程中的反应机制与相变行为尚不明确，限制了对锌沉积/溶解行为的深入理解[83]．未来需加强对锌负极表面成核与枝晶生长基础原理的研究．

（4）SEI层完整性的评估与维持．无论是人工还是原位构建，锌在沉积过程中均会产生的显著的体积变化，易导致保护层发生破裂甚至失效．因此，亟需在发展原位/非原位表征手段的基础上，评估并提升SEI层在长循环中的结构完整性与耐久性．

（5）规范和全面评价性能标准．为推动AZIBs的放大制备与商业化进程，需建立更系统、规范的电化学测试与性能评价体系．目前，多数研究仍使用过量的锌负极与电解液，且关键参数未得到充分报告，评估体系多局限于电极与电解质层面，不利于推动全电池层面的创新与实际应用．

3　水系锌离子电池电解液的改性策略

电解液在电池正负极之间传导电子，在水系锌离子电池实现高性能工作方面起至关重要的作用．以水作为电解液溶剂的锌离子体系具有较高的安全性和离子电导率．但AZIBs在水电解液中的枝晶生长问题以及各种副反应往往同时存在并且相互之间引发恶性循环．通过水系锌离子电池电解液的改性是解决上述问题的有效途径之一．电解液改性策略相关的机理主要可以分为静电屏蔽、吸附作用、去溶剂化作用、原位SEI膜和晶面调控5种．常用的方法包含锌盐的改进、电解液添加剂的开发和新型电解液的设计．本文将根据上述机理结合对应的方法依次阐述相关策略的应用．

3.1　锌盐的选择

水系锌离子电池主要由锌盐溶于水制成，而水电解质的pH值对电池的稳定性影响重大．最早期的锌电池使用KOH作为电解液，这是因为锌负极在碱性溶液中表现出较快的反应动力学，但高反应活性可能会带来严重的腐蚀、钝化和枝晶生长等问题，当电池持续放电之后，正极和负极的材料将发生不可逆的损耗[图10(A)和(B)][109,110]，相关的过程如下：

负极：

$$Zn+2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2+2e \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO+H_2O \tag{3}$$

正极：

$$MnOOH+H_2O+e \rightleftharpoons Mn(OH)_2+OH^- \tag{4}$$

$Zn(OH)_2$，ZnO和$Mn(OH)_2$等副产物的连续生成会显着降低电池的容量和库仑效率．因此，这种类型的电池也被认为是“一次电池”．同时，KOH的浓度也不宜过高，在含有6 mol/L KOH的电解液中，由于剧烈的锌枝晶生成，电池在6次循环后发生了突然的极化，并在5.3 h内短路[9]．

在强酸性环境中，剧烈的析氢反应和电极腐蚀现象也会对电池的循环性能产生不利的影响[111]．因此，通常选择近中性的锌盐[如$ZnSO_4$，$ZnCl_2$，$Zn(ClO_3)_2$，$Zn(NO_3)_2$，$Zn(CF_3SO_3)_2$和$Zn(CH_3COO)_2$]制备电解液，使用这些盐通常能在一定程度上提升水系锌离子电池的性能[图10(C)~(E)][112~116]．NO_3^-能够

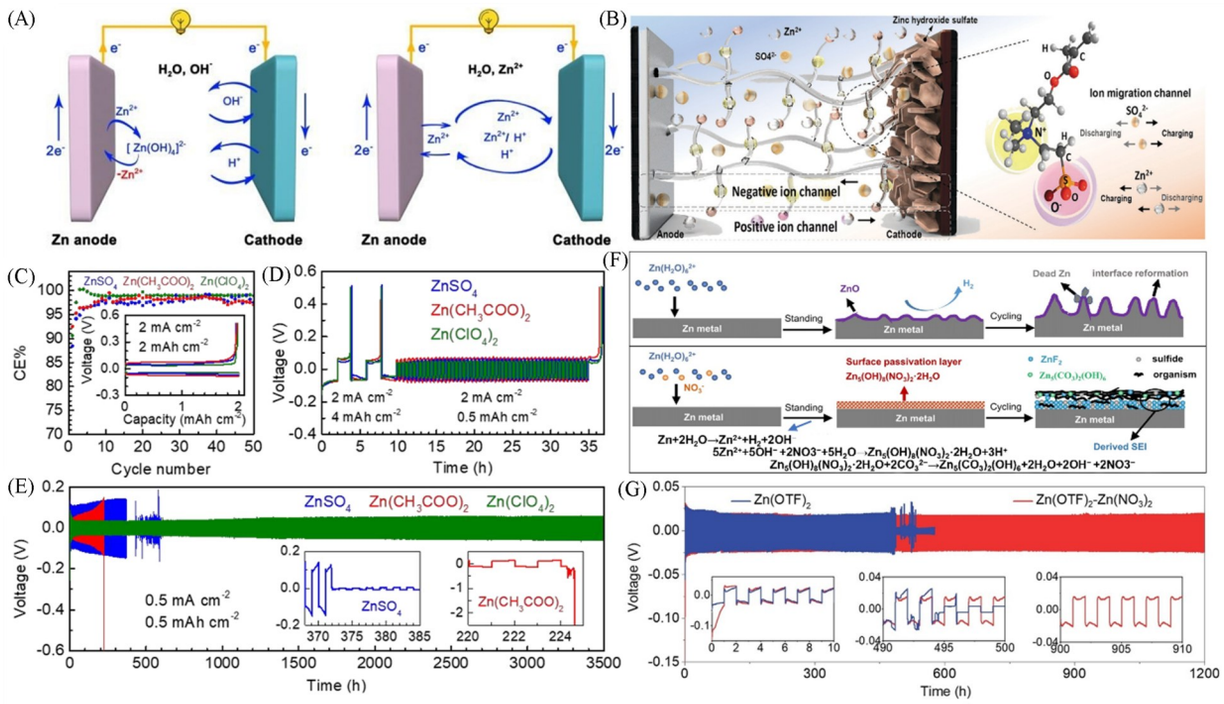


Fig. 10 Working principle of aqueous zinc-ion batteries(A, B)[109,110], Coulomb efficiency of complete zinc plating/stripping on copper collector for batteries with different zinc salts(C), partial zinc plating/stripping conditions(D) and zinc plating/stripping conditions in symmetric batteries at 0.5 mA/cm^2 (E)[116], schematic diagram of formation mechanism of passivation layer promoted by NO_3^-(F), effect of $Zn(NO_3)_2$ additive on the reversibility of zinc plating/stripping in $Zn(OTF)_2$ electrolyte(G)[118]

(A) Copyright 2019, John Wiley and Sons; (B) Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry; (C—E) Copyright 2019, American Chemical Society; (F, G) Copyright 2021, John Wiley and Sons.

与锌离子形成薄而致密的钝化层，阻止水分子的渗透从而抑制析氢反应[图10(F)]，延长电池寿命[图10(G)]，但这种钝化层导致Zn^{2+}的溶解/沉积阻抗增大，使得反应动力学减缓[117,118]. Cl^-的电化学窗口狭窄，通常认为其盐制备的电池循环性能较差，因此限制了其盐的应用，而CH_3COO^-的稳定性较差，所以使用上述锌盐制备的锌离子电池的电化学性能通常不如由$ZnSO_4$构成的电池. 对于$Zn(CF_3SO_3)_2$而言，其庞大的$CF_3SO_3^-$离子可以有效降低Zn^{2+}的溶剂化效应，并减少与锌离子配位的水分子数量，从而促进锌离子的转移并提高库仑效率[119~121]，同时Zhao等[98]发现$CF_3SO_3^-$还可以与锌负极反应生成一层固体电解质界面膜保护层. 然而，$Zn(CF_3SO_3)_2$的使用成本较高，因此它的广泛应用程度不及$ZnSO_4$.

3.2 电解液添加剂的开发

3.2.1 *静电屏蔽* 静电屏蔽机制最初应用于锂离子电池的改性中，Zhang等[122]观察到Cs^+和Rb^+等碱金属离子能够选择性地吸附在锂枝晶的尖端位置，形成一层正电荷保护层，从而阻碍锂枝晶的进一步生长[图11(A)~(F)]，这种机理被称为静电自愈合机制. 基于这一发现，相似的概念也被引入到水系锌离子电池中，并取得了一定的效果. 通过使用还原电位低于Zn^{2+}的离子，如Na^+和Mg^{2+}，可以在锌沉积物的“尖端”周围形成一层带正电荷的静电屏蔽层，进而抑制锌枝晶的生长[图11(G)和(H)][123~126]. 同样的静电屏蔽原理也可以通过添加有机化合物来实现. Wang等[127]研究表明，向电解液中引入微量的有机添加剂(如乙醚)，可以显著优化Zn-MnO_2电池的性能. 乙醚分子倾向于在高电位区域吸附，阻止Zn^{2+}在此处沉积，有效抑制锌枝晶的形成. 这种改进使得电池在50 mA/g的电流密度下首次循环时库仑效率达95.6%，并在5 A/g的高电流密度下放电容量达到115.9 mA·h/g. 经4000次循环后，电池容量保持率为97.7%. 进一步研究发现，添加2%(体积分数)的乙醚可获得最佳性能提升. 这为水系可充电锌离子电池性能的提升提供了一种简便而有效的方法.

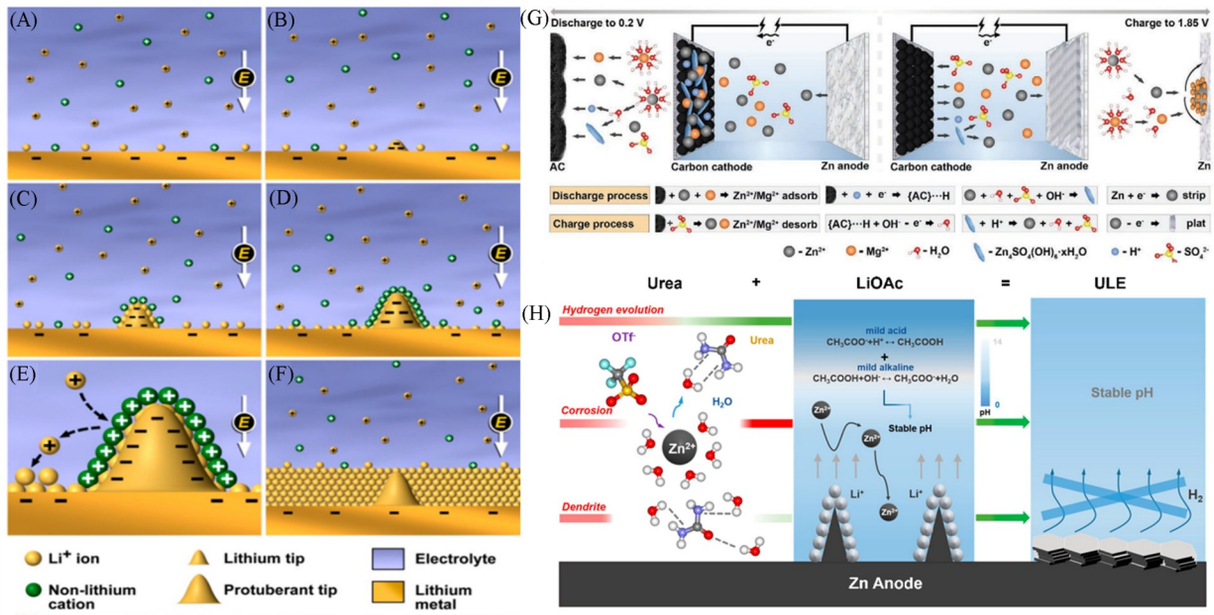


Fig. 11 Self-healing electrostatic shield mechanism(A—F)[122], protective mechanism of magnesium ion (G)[125], Li-ion additives participate in the synergistic optimization of battery performance through electrostatic shielding(H)[126]

(A—F) Copyright 2013, American Chemical Society; (G) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (H) Copyright 2023, American Chemical Society.

3.2.2 吸附作用 具有强吸附能力的添加剂能够在锌金属表面形成均匀分布的保护层，防止负极与电解质直接接触. 这种物理屏障显著抑制了析氢反应，并促进了锌的均匀沉积，同时部分添加剂的吸附作用可减少锌离子的二维扩散时间以及降低锌成核过电势也可抑制锌枝晶生长和副反应的发生[128].

Abdulla等[129]报道了一种含石墨烯氧化物添加剂的锌离子电池. 该添加剂能够促进电场均匀分布并降低Zn^{2+}的成核超电势，在氧化石墨烯的帮助下，Zn^{2+}的扩散更快、更均匀，保证均匀的电场，因此能够形成光滑的锌沉积层，并使得负极具备良好的反应动力学特性[图12(A)]. 使用这种石墨烯氧化物添加剂的锌电池在1 mA/cm^{2}下能够稳定运行超过650 h，在10 mA/cm^{2}下的循环寿命可以达到140 h，同时表现出了较高的库仑效率(99.16%).

Qiao等[130]向$ZnSO_4$电解液中加入了75 mmol乙二胺四乙酸(EDTA)四钠盐，由于EDTA阴离子的强吸附作用，它能够覆盖锌表面可能发生析氢腐蚀的活性位点，在沉积/溶解过程中，析氢反应被显著抑制. 此外，EDTA阴离子在锌表面的吸附形成了有利于Zn^{2+}扩散的路径，有助于H_2O分子从Zn离子的溶剂化鞘层中脱离，从而促进锌的均匀成核和沉积[图12(B)]. 在5和2 mA·h/cm^{2}的条件下，含有乙二胺四乙酸四钠盐添加剂的对称电池可以稳定循环超过2000 h，这一表现接近于使用纯$ZnSO_4$电解液的普通对称电池循环寿命的30倍. 类似地，Wang等[131]在锌-五氧化二钒体系电池中也采用了EDTA作为添加剂，除了上述作用，研究还指出EDTA与Zn^{2+}之间的强烈络合作用在初始沉积阶段产生了更多的成核位点，并且细化了晶粒，促使锌均匀地形成平坦而紧密的镀层，从而确保了电池的循环稳定性[图12(C)]，在含有0.04 mol/L EDTA的电解液中，该电池展现出了高达99.36%的库仑效率，并且在长达4000 h的循环测试中保持了优异的循环稳定性.

类似的，四丁基铵阳离子(TBA^+)依靠疏水链在锌表面自组装成单分子层[图12(D)]，既隔绝活性水，又均化电场，从而抑制析氢. 借助该添加剂与3D铜泡沫基底的协同作用，锌负极实现了致密光滑的沉积形貌，并显著提升了电化学稳定性. 对称电池在10 mA/cm^{2}高电流密度下循环寿命可达400 h[图12(E)]，与α-MnO_2正极组装的全电池在1 A/g下循环300次后容量保持率仍达94%，且添加剂最低添加量仅为0.029 g/L，展现其实用化潜力[132].

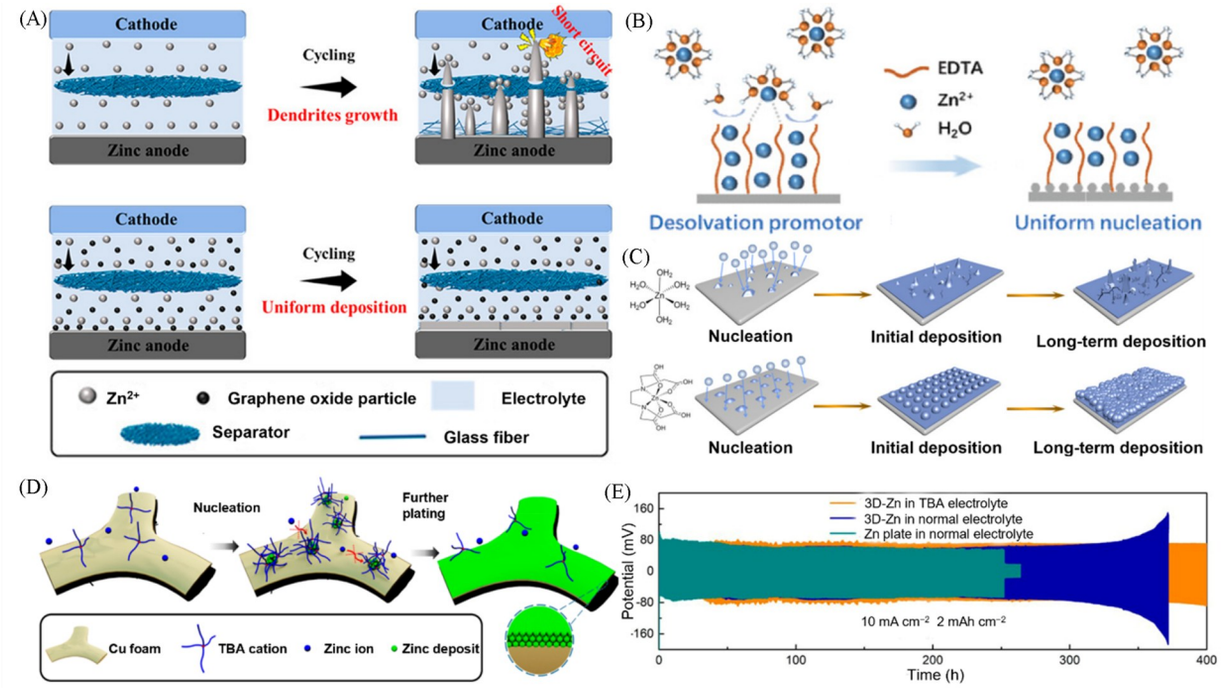


Fig. 12 Schematic diagram of graphene oxide inhibiting dendrite growth(A)[129], adsorption of EDTA(B)[130], schematic illustration of zinc deposition patterns in electrolytes with/without EDTA(C)[131], schematic illustrations of Zn deposition on Cu foam with TBA_2SO_4 as an electrolyte additive(D), cycling performance comparisons of Zn//Zn and 3D-Zn//3D-Zn symmetric cells in different electrolytes at current densities of 10 mA/cm² with a fixed capacity of 2 mA·h/cm²(E)[132]

(A) Copyright 2021, American Chemical Society; (B) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2022, American Chemical Society; (D, E) Copyright 2020, American Chemical Society.

3.2.3 *去溶剂化作用* 在水系锌离子电池的工作过程中，析氢副反应会导致电解液逐渐损耗. 为了减少自由水分子的反应活性并抑制析氢等副反应的发生，可以通过改变锌离子的溶剂化鞘层来实现. 具体而言，可以通过电解液添加剂来调控溶剂化鞘层的结构[133].

Qiu等[134]通过向电解液中添加透明质酸(HA)来调控Zn^{2+}的溶剂化鞘层. HA凭借其离液特性，与水分子形成新的氢键网络，破坏水分子之间原有的氢键作用，显著减少体系中自由水分子的含量. HA的O原子嵌入Zn^{2+}的一级溶剂化鞘层，使得Zn^{2+}平均有1.8~2.0个O原子配体来自HA，而来自水分子配体的氧原子数则降至3.9~4.1，有效抑制了析氢副反应的发生. 此外，HA分子边缘的—OH，—COOH官能团通过动态配位-解配位过程构建离子传输隧道，同时削弱Zn^{2+}与SO_4^{2-}的强相互作用，使得接触离子对CIP比例从45%降至12%以下，Zn^{2+}迁移数从0.31提升至0.62，显著促进了Zn^{2+}的快速迁移. 这些调控作用共同提升了电池的循环稳定性，实验结果显示，在电流密度为1 mA/cm²，容量密度为1 mA·h/cm²和电流密度为5 mA/cm²，容量密度为5 mA·h/cm²的条件下，电池的循环寿命分别可达2200 h[图13(A)]和800 h[图13(B)]，在30%的放电深度(Depth of discharge，DOD)下拥有200 h的循环寿命[图13(C)].

Guo等[135]则采用磷酸三乙酯(TEP)作为添加剂，通过改变Zn^{2+}的溶剂化鞘层结构来提高电极/电解质界面的稳定性. TEP与Zn^{2+}的配位作用强于水分子和锌盐中的OTf^-阴离子，倾向于形成由TEP主导的一级溶剂化鞘层，Zn-O(TEP)配位数约为3.8~4.2，而Zn-O(H_2O)配位数降至1.8~2.2，总配位数维持在5.8~6.0，实现了溶剂化鞘层中配位物种的高效替换，同时其P═O中的氧原子与水分子形成强氢键，进一步削弱Zn^{2+}与水分子的结合强度. 这种双重作用显著降低了水分子活性，有效抑制了析氢反应. 使用TEP添加剂改性的锌离子电池展现出了超过99.5%的高库仑效率和优异的容量保持率，相关的电化学性能比较见图13(D)~(F).

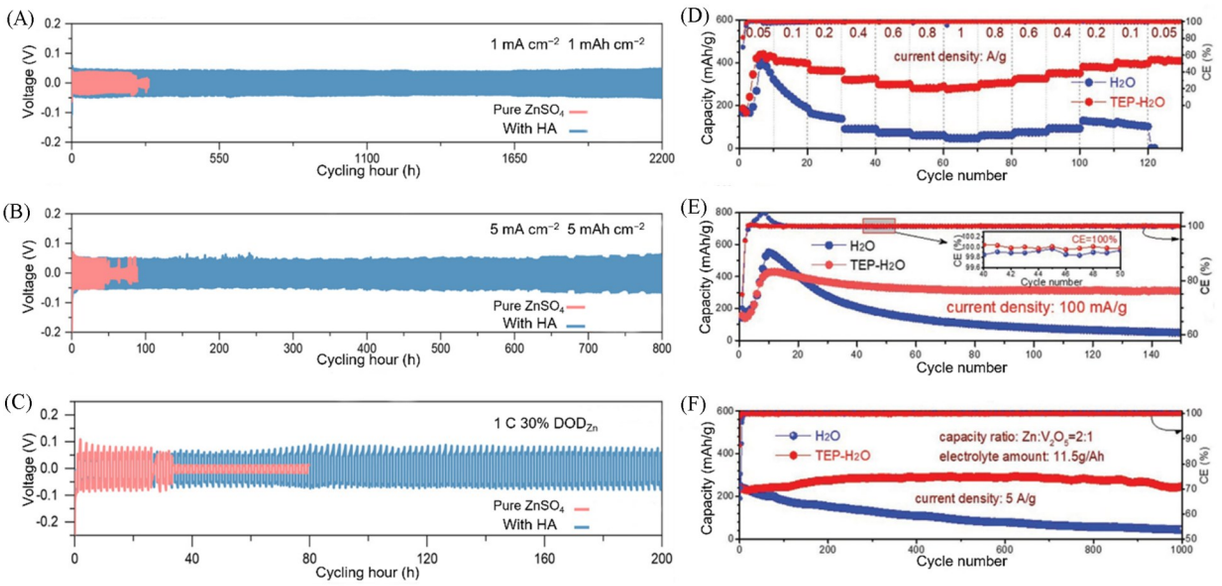


Fig. 13 Comparison of long-term cyclic stability of pure $ZnSO_4$ and $ZnSO_4$-HA electrolyte systems of 1 mA·cm^{-2}/1 mA·h·cm^{-2}(A), 5 mA·cm^{-2}/5 mA·h·cm^{-2}(B), 30% DOD Zn with a 1C rate(C)[134], the rate performance(d) and the cycling performance(E) of V_2O_5 electrodes in $Zn(OTf)_2$-H_2O and $Zn(OTf)_2$-TEP-H_2O electrolytes at low current rates, cycling performance of V_2O_5 electrodes at 5 A/g current density(F)[135]

(A—C) Copyright 2022, American Chemical Society; (D—F) Copyright 2021, John Wiley and Sons.

3.2.4 原位SEI膜 原位SEI膜是电解质中溶剂和添加剂分解的产物，其结构通常包括致密层(内层)和扩散层(外层). 致密层富含Zn，F，O等元素，具有高密度和优异的机械强度；扩散层则主要由有机化合物构成，表现出多孔性和良好的柔韧性. 这种双层结构能有效隔绝Zn电极与电解液的直接接触，抑制副反应如析氢反应的发生，并在一定程度上控制Zn枝晶的形成[图14(A)][117].

Guo等[117]提出将$Zn(H_2PO_4)_2$作为水系$ZnSO_4$电解液的添加剂，以原位形成$Zn_3(PO_4)_2$保护层. 这一方法通过利用H_2O分解产生的OH^-，有效抑制了锌枝晶的形成，并防止了H_2O对电极的进一步侵蚀. 类似地，Wang等通过在电解液中加入$SnCl_2$[图14(B)][136]，DMSO[图14(C)][137]等添加剂，在金属负极表面化学形成稳定、致密的SEI界面层.

然而，SEI膜的原位形成过程缺乏可控性，导致其结构、组成及厚度难以调节. 此外，现有方法在电池循环过程中面临界面层断裂、无法再生或再生过程需持续消耗电解液或功能性活性组分的问题. 界面结构的劣化和过度生长会导致Zn^{2+}传导及溶剂分子传递行为的失控，最终导致保护效果的丧失，引起库仑效率下降、电池短路等问题，这不符合水系锌离子电池长周期稳定运行的要求. 鉴于Zn^{2+}离子在反应界面处的沉积/溶解是一个动态过程，仅依靠静态的界面修饰难以应对界面微结构和微区反应的动态变化.

针对这一挑战，Zhang等[138]利用石墨碳氮化量子点(C_3N_4QDs)作为电解液添加剂，构建了一个动态自修复保护性界面. C_3N_4QDs优化了Zn^{2+}的溶剂化结构，降低了水分子的活性，并在锌负极表面形成了一层由C_3N_4QDs纳米片组成的定向离子通道结构. 这一结构允许未配位水分子的锌离子通过，实现了锌离子的选择性传输. 在锌剥离过程中，原先紧密附着在锌表面的C_3N_4QDs会重新回归到电解液中，这一动态过程在每个电池循环中都能重复发生[图14(D)]. 与传统的界面涂层策略[图14(E)]相比，该机制能够及时修正锌的沉积行为，并从根本上避免了保护性界面的不可逆断裂，保持了锌负极的稳定性. 值得注意的是，C_3N_4QDs在动态重组过程中不会被消耗，因此这种自修复机制能够提供长期的保护效果，显著提高了锌电池的循环稳定性和使用寿命.

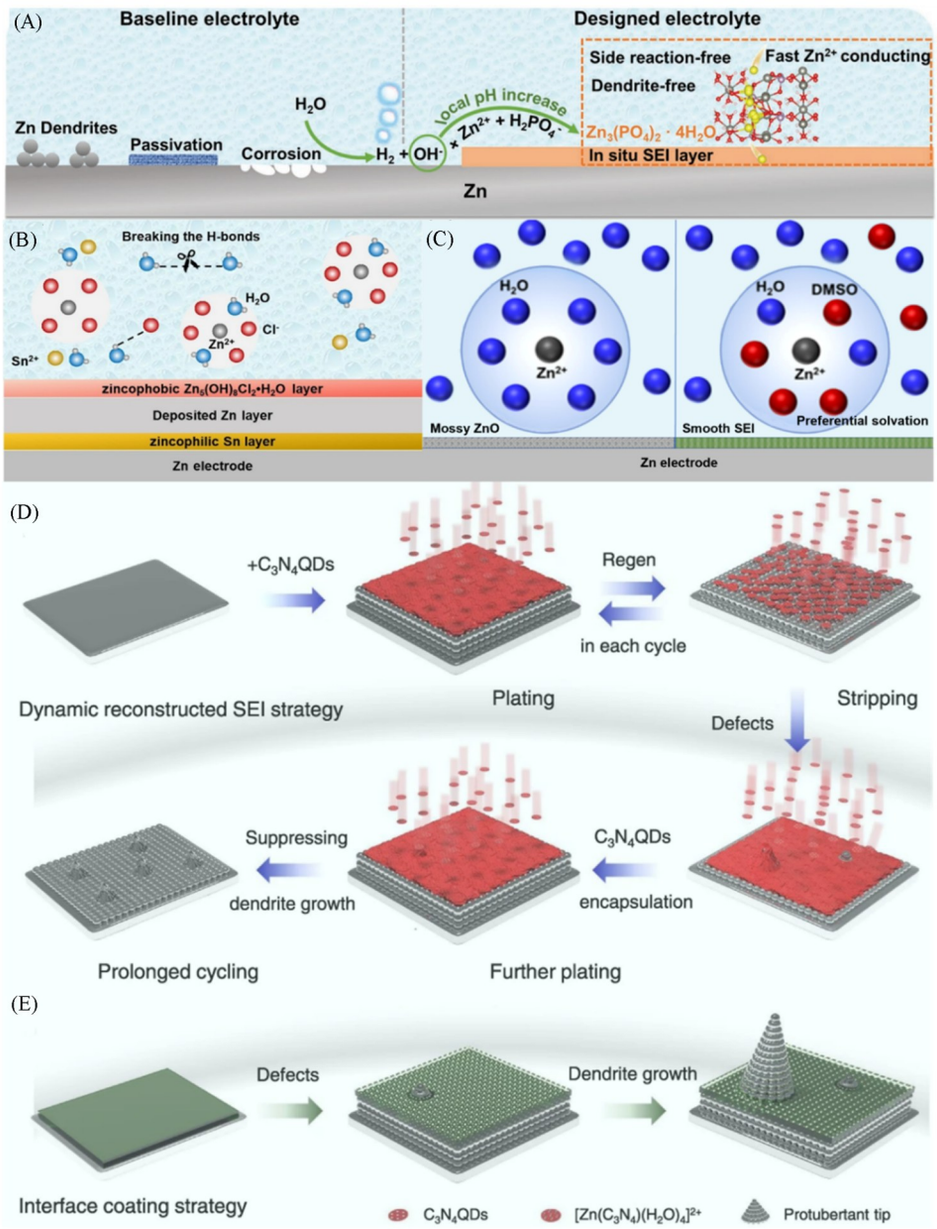


Fig. 14 Schematic diagram of SEI *in situ*(A)[117], SEI formed by $SnCl_2$(B)[136], SEI formed by DMSO(C)[137], real-time interfacial dynamic regulation mechanism of C_3N_4QDs(D), interface coating strategy mechanism(E)[138]

(A) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (B) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2020, American Chemical Society; (D, E) Copyright 2022, Springer Nature.

3.2.5 晶面调控 金属锌负极在与电解液界面处的择优取向，决定了锌负极的耐蚀性和枝晶生长方向. 通常，锌枝晶生长方向与锌负极表面夹角越大，越有利于锌枝晶的生长. 有研究[139]指出原子紧密地排列在(002)晶面上，具有高结合能，有助于在该晶面上实现均匀致密的锌沉积，在这个晶面上一般不生成枝晶. 此外，(002)晶面的析氢活化能较低，不易发生副反应[140]，金属锌的(002)和(100)晶面在晶格中的位置如图15(A)所示. 表面相对光滑的(002)晶面[图15(C)]拥有相对均匀分布的电荷密度促使锌离子均匀沉积[图15(D)]，而不规则的原子排列[图15(B)]让(100)晶面的电荷分布不均匀，导致枝晶的生长[图15(E)][139]. 同样发生较少的副反应的晶面还有(103)和(105)晶面，这是因为这些晶面与衬底的夹角小于30°，使用部分无机[141,142]、有机[143~145]和金属添加剂可以促进锌离子在这些晶面的沉积.

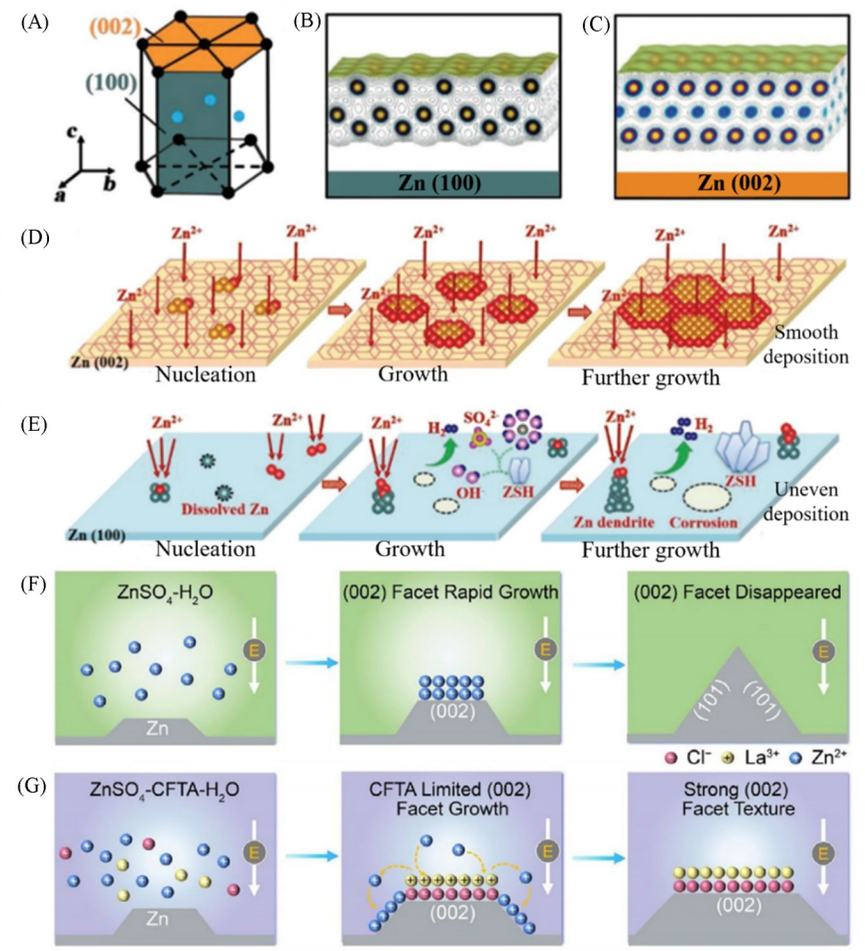


Fig. 15 (002) and (100) crystal planes of zinc metal(A), surface atomic arrangement and electron equipotential plane of Zn(100)(B) and Zn(002)(C), the deposition processes on the (002)(D) and (100)(E) crystal planes of zinc metal[139], the process of zinc crystal formation in the $ZnSO_4$-H_2O system(F) and the $ZnSO_4$-CFTA-H_2O system(G)[146]

(A—E) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (F, G) Copyright 2024, American Chemical Society.

稀土离子作为电解液添加剂，通过“界面双电层重构+晶面生长动力学抑制”两条协同路径，实现对锌沉积取向的精准调控，从而高效抑制枝晶. 以$LaCl_3$为代表的“晶面终止剂”(Crystal facet terminating agent)策略最具代表性. Cl^-优先以−1.92 eV的高吸附能锚定Zn(002)晶面，La^{3+}随后在该晶面聚集形成正电荷层，对Zn^{2+}产生静电排斥，直接“拖慢”(002)晶面生长速度，使其最终成为暴露比例最高的稳定晶面[图15(F)和(G)][146].

3.3 新型电解液的设计

在锌离子电池的研究领域，液体电解液因其较高的电导率而成为主流选择. 然而，液体电解液的应用也伴随着一些挑战，比如频繁的副反应和固液界面的不稳定性. 这些问题限制了锌离子电池性能的进一步提升[147,148]. 为了解决这些问题，凝胶电解质作为一种创新的解决方案被提出. 凝胶电解质结合了液体电解液的高电导率和凝胶的稳定性，通过凝胶剂与水分子形成的氢键，减少了电解液中的自由水含量，从而降低了副反应的发生，为电池提供了一个更加稳定和安全的操作环境[148,149].

基于此，Hu等[150]通过溶剂交换法制备了一种基于聚乙烯醇(PVA)与离子液体(Bmim[$ZnBr_3$])的超分子离子液体凝胶电解质(Ilg)[图16(A)]. 离子液体通过Br—H键与氢键构建稳定的超分子作用，其独特的应力耗散机制可缓解界面应力累积与枝晶穿透. 同时，[$ZnBr_3$]$^-$聚阴离子激活PVA的—OH位点，使电解质获得0.61的Zn^{2+}迁移数与0.739 mS/cm的离子电导率[图16(B)]. Zn//Zn对称电池在0.2 mA/cm^{2}下稳定循环2400 h，锌碘全电池借助低含水量与富Br^-环境实现碘的四电子反应，在0.2 A/g

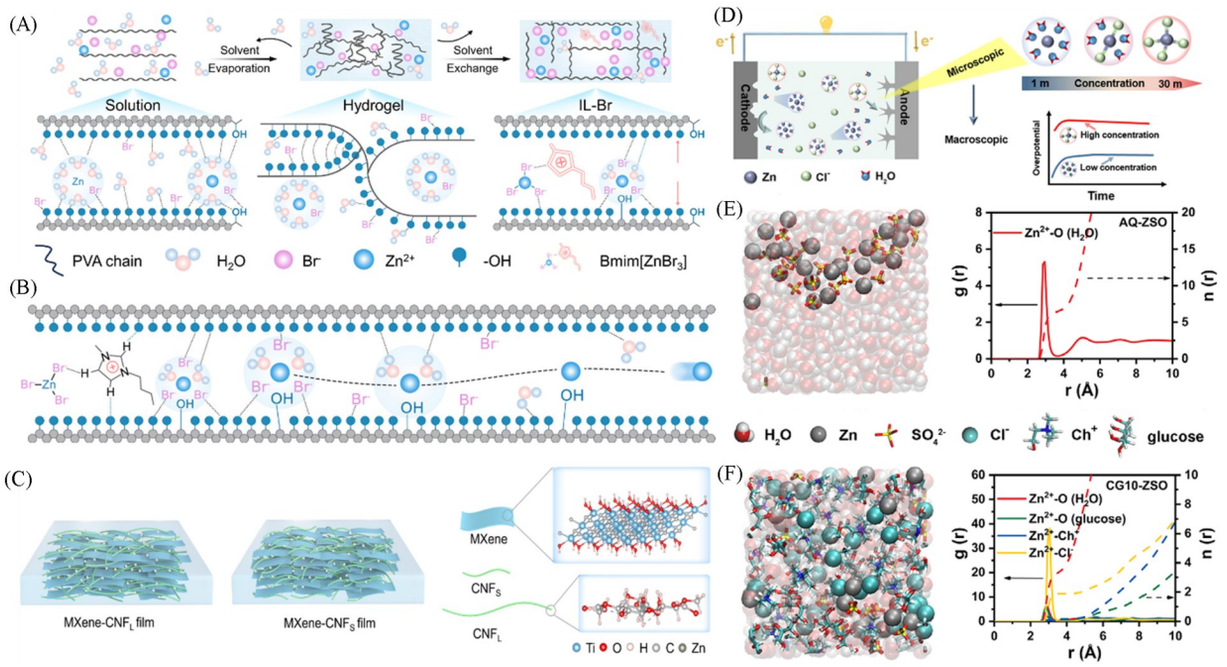


Fig. 16 Preparation process demonstration of IL-Br gel(A), Zn^{2+} solvation structure and corresponding transportation mechanism of ILg(B)[150], schematic illustration of the microstructures of MXene-CNF hydrogel films(C)[151], regulation of the macroscopic electrochemical performance through electrolyte concentration-dependent solvation structure evolution(D)[152], MD simulation snapshots and RDFs in the AQ-ZSO electrolyte(E) and CG10-ZSO electrolyte(F)[153]

(A, B) Copyright 2025, American Chemical Society; (C) Copyright 2025, American Chemical Society; (D) Copyright 2025, John Wiley and Sons; (E, F) Copyright 2025, John Wiley and Sons.

下循环4000次后容量保持率优异，平均库仑效率为99.70%. 类似的，Liu等[151]开发了一种机械性能优异的MXene-纤维素纳米纤丝(CNF)离子导电双网络水凝胶膜，作为与锌负极界面直接接触的电解质[图16(C)]. 该水凝胶膜通过高长径比CNF与2D MXene纳米片的物理缠结及Zn^{2+}交联形成双网络结构，兼具高面内韧性(18.39 MJ/m^3)、高面内/面外弹性模量(0.85 GPa/3.65 GPa)，以及混合电子/离子导电性(1.53 S/cm和0.52 mS/cm). 其高亲锌与低Zn^{2+}迁移能垒可均匀电场与离子分布，为锌迁移提供通道. Zn//Zn对称电池在1 mA/cm^2/1 mA·h/cm^{2}下稳定循环超2700 h，Zn//MnO_2全电池在0.2 A/g下放电容量达323 mA·h/g，在3 A/g下循环2000次容量保持率仍达67%.

此外，还有一类水合共晶电解液，通过向水合盐中引入晶格匹配的第2种盐或特定有机添加剂而构筑，由此生成兼具高盐浓度与宽电化学稳定窗口的共熔相，该相可重塑Zn^{2+}的溶剂化壳层并重构双电层结构，进一步拓宽电位窗口、加速离子迁移. 基于此，Huang等[152]构建了高浓度“盐中水”型电解液(WiSE). 随浓度从1 mol/L增至30 mol/L，Zn^{2+}溶剂化结构从$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$逐步转变为$[ZnCl_4]^{2-}$主导[图16(D)]，平均水合数降低63.9%，Cl^-配位占比提升316%. 该电解质通过禁锢自由水分子抑制HER，30 mol/L体系中强氢键占比从37.4%降至7.2%，弱氢键占比升至92.8%. 通过开路电位差(OCPD)测试证实，高浓度下溶剂化能显著提高，使Zn//Cu电池库伦效率达97.3%，能量效率相较1 mol/L体系提升121%.

Tang等[153]设计了一种生物相容性水合共晶电解质(CG10-ZSO)，通过胆碱氯化物(ChCl)、葡萄糖与水分子构建氢键网络，实现水分子活性约束与Zn^{2+}溶剂化结构重构. 该电解质的分子动力学快照以及径向分布函数与常规硫酸锌电解质的对比见图16(E)和(F). Ch^+与葡萄糖嵌入Zn^{2+}一级溶剂化鞘层，将其配位数从6降至3.2，形成$[Zn(glucose)(Ch)(H_2O)_3Cl_2]^+$独特溶剂化结构. 该电解质同样通过强氢键网络禁锢水分子，有效抑制HER、腐蚀与枝晶生长，Zn//Zn对称电池在1 mA/cm^{2}和0.5 mA·h/cm^{2}条件下稳定循环2400 h. Zn//PANI全电池在3 A/g下循环2000次容量保持率为82.6%，10 A/g下功率密度

达8303.29 W/kg. 其低玻璃化转变温度(−65.1 ℃)使其可在−20~50 ℃宽温域稳定工作，解决了传统水系电解质温域适应性差的关键问题.

基于前述事实，从电解液方面可行的优化途径有：(1) 锌盐的优化选择：通过筛选适宜的锌盐，调节电解液的pH值和化学稳定性，为电池提供一个更有利的电化学环境.(2) 电解液添加剂的开发：通过引入一系列添加剂，如能产生静电屏蔽的碱金属离子、具有吸附作用的有机分子、去溶剂化作用的化合物、促进原位SEI膜形成的前驱体，以及动态界面调控剂，旨在改善锌离子的沉积模式，减少副反应的发生.(3) 新型电解液的设计：开发了包括凝胶电解质和“水合共晶”型电解液在内的多种新型体系，这些体系通过降低电解液中的自由水含量，为电池提供了一个更加稳定和副反应更少的工作平台.

4 功能化隔膜

作为电池体系的关键组件，隔膜不仅承担着物理隔离正负极、防止内部短路的基础功能，其孔道结构、表面化学性质和离子传导特性也深刻影响着Zn^{2+}在负极侧的传输与分布，进而间接调控锌的成核与生长行为. 通过对传统玻璃纤维或聚合物隔膜进行表面功能化修饰(如引入功能性涂层)，或开发具有新型结构的高性能隔膜，可以有效优化电极/隔膜界面特性. 这种界面工程策略有助于促进Zn^{2+}的均匀传输与沉积，抑制枝晶生长及析氢、腐蚀等副反应，从而实现电池整体性能的提升，展现出在调控锌负极电化学行为方面的巨大潜力[154,155]. 功能化隔膜主要通过以下几种协同机制提升金属锌负极性能：

(1) 均化离子通量与电场分布：通过在传统隔膜上构建具有特定导电性或介电特性的功能涂层，可以有效重塑Zn^{2+}在隔膜/负极界面处的输运路径，从而显著削弱因尖端效应引发的电场畸变. 这种物理层面的调控使得Zn^{2+}通量在宏观上趋于均匀，为锌的均匀、致密沉积奠定了关键基础. 基于该机制，研究者已发展出多种功能隔膜设计策略. 如，Zhu等[156]提出了一种亲水性辐射接枝聚丙烯隔膜，聚丙烯主链可有效阻隔水分子接近负极界面，抑制析氢副反应；而接枝的聚丙烯酸聚合物链则充当Zn^{2+}的“动态传输通道”，协同调控界面电场分布与离子浓度场，显著促进Zn^{2+}通量的均一化，最终实现无枝晶生长的锌沉积形貌[图17(A)]. 类似的，Song等[157]构建了一种新型金属有机骨架功能化隔膜(UiO-66-GF)[图17(B)]，其较大的比表面积和丰富的多孔结构可通过离子限域作用有效均匀Zn^{2+}通量，在增强载流子传输能力的同时，诱导Zn^{2+}沿(002)晶面进行水平方向的外延沉积.

(2) 构建离子筛分与选择透过性通道：部分功能隔膜可以起到离子筛分的作用，通过尺寸排阻效应或静电相互作用，有效拦截电解液中的自由水分子或大尺寸阴离子靠近负极表面，同时允许去溶剂化后的Zn^{2+}或尺寸较小的水合锌离子顺利通过. 这种选择性传输特性直接降低了界面处活性水的局域浓度，从而显著抑制析氢反应及副产物的生成. 围绕这一机制，研究者开发了多种基于电荷调控或孔道工程的功能隔膜. 如，Liu等[158]设计了一种埃洛石纳米管(HNT)改性的玻璃纤维的隔膜，作为无机矿物，HNT可以显著提升隔膜的机械强度和热稳定性. HNT内外表面差异化的电负性赋予隔膜离子筛分能力：带负电荷的外表面可稳定Zn^{2+}流，促进锌的多位点成核与均匀沉积；而带正电荷的内表面则能有效锚定并限制SO_4^{2-}的传输[图17(C)和(D)]. 类似的，Tan等[159]设计了一种三明治结构复合隔膜，以玻璃纤维隔膜为基底、细菌纤维素为中间层、阳离子缺陷型$Ti_{0.87}O_2$纳米片为顶层，构成了一种多级孔道结构. $Ti_{0.87}O_2$纳米片因钛空位而呈现固有负电荷，这些原子级空位可作为亚纳米通道，调控SO_4^{2-}阴离子与Zn^{2+}阳离子的迁移行为. 在充放电循环过程中中，负极侧带负电的$Ti_{0.87}O_2$纳米片通过强静电相互作用促进Zn^{2+}快速向锌负极迁移，均质化界面离子流，从而有效抑制枝晶生长.

(3) 引入官能团实现界面化学调控：在隔膜表面或孔道内壁接枝亲锌性、亲水性或疏水性官能团(如含氧基团、磺酸基、长链烷基等)，可实现隔膜/负极界面微区化学环境的主动调控. 亲水性或带负电的官能团能够优先吸附水分子或SO_4^{2-}等阴离子，构筑局域化学屏障，有效减缓活性水分子向负极表面的扩散，从而抑制析氢反应及副产物的生成. 围绕这一策略，研究者发展了多种官能团导向的隔膜

改性体系. 如, Miao等[160]在纤维素表面集成了壳聚糖-三甲酰氯层. 在该体系内部, 壳聚糖与纤维素相互交联, 富含亲锌的—OH基团, 显著提升了隔膜的润湿性、电解液吸液率以及Zn^{2+}在隔膜体相中的传输速率; 而外接枝的三甲酰氯层则借助苯环与酰氯基团的疏水特性, 促进水合Zn^{2+}的去溶剂化过程, 并通过降低界面自由水含量有效抑制副反应的发生[图17(E)]. 此外, 该设计还可减少表面活性水分子的数量, 从而保护正极, 抑制正极活性物质的溶解与分解[图17(F)]. 与上述策略相呼应, Wu等[161]构筑了一种厚度仅为27 μm的超薄介孔离子刷复合隔膜(MiB). 详细工艺流程与隔膜结构如图17(G)所示. 该隔膜孔道内修饰的磺酸基团与Zn^{2+}之间形成强配位相互作用, 不仅降低了Zn^{2+}的脱溶剂化能垒, 还重构了其溶剂化结构, 在界面区域形成局部贫水环境, 从而有效抑制水诱导的副反应与锌枝晶生长.

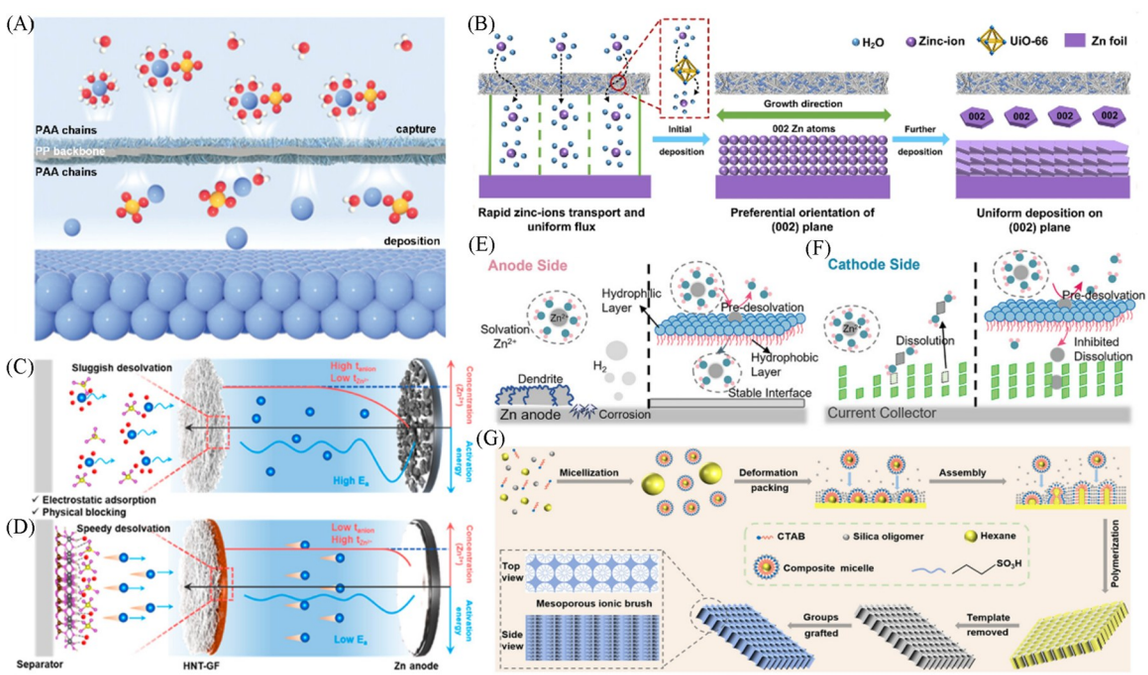


Fig. 17 Schematic illustration of selective Zn^{2+} ion transport mechanism at the electrolyte/separator interface (A)[156], schematic illustration of the deposition process mechanism for zinc anode using UiO-66-GF(B)[157], schematic illustration of the modification mechanism of HNT coating on the ion transport and deposition processes(C, D)[158], schematic diagram of the effect of the tandem chemistry design on the zinc anode side(E) and cathode side(F)[160], schematic illustration of the formation of vertically mesoporous silica nanosheets *via* shear-induced monomicelle deformation assembly(G)[161]

(A) Copyright 2024, John Wiley and Sons; (B) Copyright 2022, Springer Nature; (C, D) Copyright 2024, American Chemical Society; (E, F) Copyright 2025, John Wiley and Sons; (G) Copyright 2026, John Wiley and Sons.

尽管隔膜改性策略在实验层面展现出显著成效, 其实际应用仍面临诸多挑战. 功能涂层与基底间的长期结合强度、涂层引入对离子电导率的影响, 以及在实际软包电池等规模化体系中的性能验证, 均是未来研究亟需关注的核心问题. 可以预见, 将隔膜界面工程与先进的负极结构设计、优化的电解液体系深度融合, 构建"电极-电解液-隔膜"三位一体的协同调控策略, 将是推动高性能、长寿命水系锌离子电池走向实用化的必由之路.

5 总结与展望

综述了近年来针对AZIBs金属锌负极的改性研究进展, 主要聚焦4个关键方向: (1) 负极结构设计: 通过构建三维多孔结构、合金化处理及外延生长等结构工程策略, 旨在增加电极比表面积、优化离子流与电场分布, 引导锌均匀沉积; (2) 界面修饰: 采用原子层沉积、化学气相沉积等界面修饰技术,

结合碳基材料和MOFs等功能材料，构建人工保护层，抑制副反应发生并稳定界面；(3) 电解液改性：通过优化锌盐、开发功能性添加剂(如静电屏蔽剂[162]、去溶剂化调节剂、凝胶电解质等)以及设计新型电解液体系(如高浓度电解质、凝胶电解质)，调控溶剂化结构，抑制水活性，从而提升电化学可逆性与稳定性．(4) 功能化隔膜：通过功能涂层修饰、离子筛分通道构建及官能团接枝等改性策略，旨在优化界面电场分布、均化离子通量并抑制枝晶生长与副反应．上述策略在提升库仑效率(>99.5%)和延长循环寿命(>2000次)方面已取得显著成效．

尽管上述策略取得了一定进展，AZIBs的实际应用仍面临多重挑战：首先，现有改性方法多依赖复杂合成工艺和高成本材料，难以满足规模化生产的需求；其次，对锌沉积动力学和界面反应机理的认识仍不完善，特别是长循环过程中SEI膜演变规律尚不明确，亟需进一步系统研究以揭示锌沉积/溶解过程及其副产物的形成机制[163]．此外，面对高温(>60 ℃)导致副反应加剧，低温(<−20 ℃)引起反应动力学迟滞以及大电流密度(>10 mA/cm^2)下极化增大和枝晶生长加剧等极端工况时，现有改性策略仍面临严峻挑战．

基于此，本文对金属锌负极的持续发展提出以下展望：(1) 建立多维评价体系．当前研究亟需构建包含宽温域、高倍率等极端工况在内的标准化测试体系．需规范库仑效率测试协议(如电流密度0.2~10 mA/cm^2，面容量0.5~5 mA·h/cm^2)，并结合原位表征技术解析锌沉积/溶解机制．同时，开发加速老化测试方法，以科学评估电池在高温、大电流等场景下的长期循环稳定性，为实用化电池设计提供可靠依据[164]．(2) 发展动态修复技术．针对循环过程中不可逆的枝晶生长和界面钝化，应着力开发电化学自修复策略．重点研究动态修复过程中界面化学的演变规律，及其对固态电解质界面膜重构的影响，以实现枝晶的原位消除和失效界面的自主修复，从而在极端工况下延长电池的实际使用寿命．(3) 开发新型负极体系．为从根本上平衡锌沉积动力学与析氢抑制的需求，应积极探索低电位合金负极或插层型材料．通过引入亲锌性元素调控晶格结构，降低成核过电位，并利用材料的限域效应抑制枝晶生长，从而提升负极在宽温域和大电流密度下的电化学可逆性．(4) 优化系统集成设计．单一的改性策略难以应对复杂的失效机制，必须采用多角度协同优化[165,166]，未来应结合机器学习等先进方法，建立“结构-界面-电解液”协同调控的理论框架．重点开发具有“分子筛效应”的电解质以调控溶剂化结构、引入“动态双电层”概念实现界面自修复、设计具有各向异性导电网络的集流体引导锌择优取向沉积，从而构建面向极端工况的高稳定、长寿命锌负极体系．

参 考 文 献

[1] Li W., Zhao C., Yu C., Yu Y., Huang J. Q., Lu Y., Jiang H., Gu S., Lu Z., Yang X., Yu L., Ren Y., Shi S., Chen W., *Green Energy Environ.*, **2025**, *10*(11), 2201—2258
[2] Hossain M. H., Chowdhury M. A., Hossain N., Islam M. A., Mobarak M. H., *Chem. Eng. J. Adv.*, **2023**, *16*, 100569
[3] Zhang D., Yuan T., Zhang H., Shi S., Wang X., Ding R., He Y., *Carbon Lett.*, **2024**, *34*(8), 2055—2079
[4] Patnaik S., *Ionics*, **2024**, *30*(6), 3069—3090
[5] Li S., Chen B., Shi Z., Tong Q., Weng J., *J. Energy Storage*, **2024**, *102*, 114210
[6] Mathew V., Sambandam B., Kim S., Kim S., Park S., Lee S., Alfaruqi M. H., Soundharrajan V., Islam S., Putro D. Y., Hwang J. Y., Sun Y. K., Kim J., *ACS Energy Lett.*, **2020**, *5*(7), 2376—2400
[7] Song A., Zhao J., Qiao C., Ding Y., Tian G., Fan Y., Ma Z., Dai L., Shao G., Liu Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *674*, 336—344
[8] Chao D., Zhou W., Xie F., Ye C., Li H., Jaroniec M., Qiao S. Z., *Sci. Adv.*, **2020**, *6*(21), eaba4098
[9] Wang F., Borodin O., Gao T., Fan X., Sun W., Han F., Faraone A., Dura J. A., Xu K., Wang C., *Nat. Mater.*, **2018**, *17*(6), 543—549
[10] Wei J., Zhang P., Sun J., Liu Y., Li F., Xu H., Ye R., Tie Z., Sun L., Jin Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*(20), 10335—10369
[11] Zhang X., Shen Q., Lin X., Luo C., Shen Y., Huang X., *J. Energy Storage*, **2023**, *73*, 109085
[12] Yue J., Chen S., Yang J., Li S., Tan G., Zhao R., Wu C., Bai Y., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(2), 2304040
[13] Du F., Wu F., Ma L., Feng J., Yin X., Wang Y., Dai X., Liu W., Shi W., Cao X., *Funct. Mater. Lett.*, **2023**, *16*(8), 2340017
[14] Jian Q., Sun J., Li H., Guo Z., Zhao T., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2024**, *223*, 125252
[15] Zhang M., Xu W., Han X., Fan H., Chen T., Yang Y., Gao Y., Zheng C., Yang Y., Xiong T., Zhang Y. W., Lee W. S. V., Wang W., Pan H., Yu Z. G., Xue J., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(9), 2303737
[16] Yan H., Zhang X., Yang Z., Xia M., Xu C., Liu Y., Yu H., Zhang L., Shu J., *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *452*, 214297

[17] Cai Z., Wang J., Sun Y., *eScience*, **2023**, *3*(1), 100093
[18] Lee Y. H., Park E., Sung Y. E., Yu S. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(7), e12884
[19] Moses J., Rajendran A. R., *J. Energy Storage*, **2026**, *141*, 119377
[20] Cui Y., Ju Z., Yu R., Du H., Zhang B., Wang Y., Yu G., *ACS Mater. Lett.*, **2024**, *6*(2), 611—626
[21] Nie C., Wang G., Wang D., Wang M., Gao X., Bai Z., Wang N., Yang J., Xing Z., Dou S., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(28), 2300606
[22] Hao S., Zhang X., Pei Y., Xiong H., Ye Q., Xu F., Zhou F., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, *11*(48), 17006—17014
[23] Chen K., Chen Y., Xu Y., Xu M., Li Y., Yang S., Wu Q., Xu Q., Xie H., Huang J., *Energy Storage Mater.*, **2024**, *71*, 103597
[24] Zheng W., Xie H., Zhu L., Zhou H., Zhang K., *J. Energy Storage*, **2024**, *76*, 109808
[25] Zhao W., Perera I. P., Khanna H. S., Dang Y., Li M., Posada L. F., Tan H., Suib S. L., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, *7*(3), 1172—1181
[26] Zhang Q., Luan J., Tang Y., Ji X., Wang H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(32), 13180—13191
[27] Wang M., Meng Y., Li X., Qi J., Li A., Huang S., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *507*, 160615
[28] Miao L., Jia W., Jiao L., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*(44), 18227—18238
[29] Zhang P., Wang T., Ding P., Hu F., Zou Z., He W., Borra V., Gao Q., Zhang H., Tang J., Zheng W., Sun Z., *J. Energy Storage*, **2026**, *143*, 119578
[30] Zhu Y., Liang G., Cui X., Liu X., Zhong H., Zhi C., Yang Y., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(2), 369—385
[31] Chen X., Zhai Z., Yu T., Liang X., Huang R., Wang F., Yin S., *Small*, **2024**, *20*(35), 2401386
[32] Wang J. H., Chen L. F., Dong W. X., Zhang K., Qu Y. F., Qian J. W., Yu S. H., *ACS Nano*, **2023**, *17*(19), 19087—19097
[33] Li Q., Liu G., Zhou S., Tang S., Luo R., Wei P., Fang C., Yan C., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *506*, 159895
[34] Meng Y., Wang L., Zeng J., Hu B., Kang J., Zhang Y., Zhang J., Zhao Z., Zhang L., Lu H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *474*, 145987
[35] Xue P., Guo C., Li L., Li H., Luo D., Tan L., Chen Z., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(14), 2110047
[36] Cao Q., Gao H., Gao Y., Yang J., Li C., Pu J., Du J., Yang J., Cai D., Pan Z., Guan C., Huang W., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(37), 2103922
[37] Guo W., Cong Z., Guo Z., Chang C., Liang X., Liu Y., Hu W., Pu X., *Energy Storage Mater.*, **2020**, *30*, 104—112
[38] Wang S. B., Ran Q., Yao R. Q., Shi H., Wen Z., Zhao M., Lang X. Y., Jiang Q., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 1634
[39] Chen K., Guo H., Li W., Wang Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(46), 54990—54996
[40] Tao Y., Zuo S. W., Xiao S. H., Sun P. X., Li N. W., Chen J. S., Zhang H. B., Yu L., *Small*, **2022**, *18*(30), 2203231
[41] Wu B., Guo B., Chen Y., Mu Y., Qu H., Lin M., Bai J., Zhao T., Zeng L., *Energy Storage Mater.*, **2023**, *54*, 75—84
[42] Lu M., Xiao B. H., Lu Y. X., Xiao K., Liu Z. Q., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *15*(30), 2500785
[43] Li X., Chen H., Lu N., Lin X., Zhang S., Wang H., Luo H., Pan L., Wang Y., Song R., Zhang C., *Energy Storage Mater.*, **2025**, *80*, 104350
[44] Wang Z., Dong J., Zhang K., Zhao Z., Gao Y., Bai X., Zou T., Zhao B., Wang Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(37), 2505058
[45] Xin Y., Qi J., Xie H., Ge Y., Wang Z., Zhang F., He B., Wang S., Tian H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(39), 2403222
[46] Liu C., Zeng J., Di S., Wang S., Li L., *Acta Mater.*, **2024**, *281*, 120433
[47] Lin Y., Lin F., Zhang M., Jiao X., Dong P., Yang W., *Small Methods*, **2025**, *9*(7), 2401817
[48] Wang W., Huang G., Wang Y., Cao Z., Cavallo L., Hedhili M. N., Alshareef H. N., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(6), 2102797
[49] Zeng Y., Wang H., Rauf M., Mi H., Sun L., Wu Q., Zhang Q., Ren X., Li Y., *Electrochim. Acta*, **2023**, *447*, 142085
[50] Li C., Shi X., Liang S., Ma X., Han M., Wu X., Zhou J., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *379*, 122248
[51] Liang H., Su Q., Xu J., Yang Z., Li S., Wang J., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *949*, 169870
[52] Bashir T., Zhou S., Yang S., Ismail S. A., Ali T., Wang H., Zhao J., Gao L., *Electrochem. Energy Rev.*, **2023**, *6*(1), 5
[53] Ruan J., Ma D., Ouyang K., Shen S., Yang M., Wang Y., Zhao J., Mi H., Zhang P., *Nano Micro Lett.*, **2023**, *15*(1), 37
[54] Mu Y., Li Z., Wu B. K., Huang H., Wu F., Chu Y., Zou L., Yang M., He J., Ye L., Han M., Zhao T., Zeng L., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 4205
[55] Yang J., Yin B., Sun Y., Pan H., Sun W., Jia B., Zhang S., Ma T., *Nano Micro Lett.*, **2022**, *14*(1), 42
[56] Chen H., Zhang W., Yi S., Su Z., Zhao Z., Zhang Y., Niu B., Long D., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(9), 3146—3156
[57] Li B., Yang K., Ma J., Shi P., Chen L., Chen C., Hong X., Cheng X., Tang M. C., He Y. B., Kang F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(47), e202212587
[58] Xv C., Jiang T., Zhu C., Gou W., Zang K., Jia J., Zhang R., Wang X., Li G., Fan Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, *17*(29), 41379—41402
[59] Chen T., Wang Y., Yang Y., Huang F., Zhu M., Ang B. T. W., Xue J. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(24), 2101607
[60] Fan X., Yang H., Wang X., Han J., Wu Y., Gou L., Li D. L., Ding Y. L., *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, *8*(7), 2002184
[61] Huang Y., Chang Z., Liu W., Huang W., Dong L., Kang F., Xu C., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *431*, 133902
[62] Fayette M., Chang H. J., Rodríguez-Pérez I. A., Li X., Reed D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(38), 42763—42772
[63] Xie C., Ji H., Zhang Q., Yang Z., Hu C., Ji X., Tang Y., Wang H., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(3), 2203203
[64] Meng H., Ran Q., Dai T. Y., Shi H., Zeng S. P., Zhu Y. F., Wen Z., Zhang W., Lang X. Y., Zheng W. T., Jiang Q., *Nano Micro Lett.*,

2022, *14*(1), 128
[65] Zheng X., Liu Z., Sun J., Luo R., Xu K., Si M., Kang J., Yuan Y., Liu S., Ahmad T., Jiang T., Chen N., Wang M., Xu Y., Chuai M., Zhu Z., Peng Q., Meng Y., Zhang K., Wang W., Chen W., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 76
[66] Zou P., Sui Y., Zhan H., Wang C., Xin H. L., Cheng H. M., Kang F., Yang C., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(10), 5986—6056
[67] Zhang X., Li J., Wang T., Gong Y., Zhou J., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 5781
[68] Zheng Z., Zhong X., Zhang Q., Zhang M., Dai L., Xiao X., Xu J., Jiao M., Wang B., Li H., Jia Y., Mao R., Zhou G., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 753
[69] Ji J., Zhu Z., Du H., Qi X., Yao J., Wan H., Wang H., Qie L., Huang Y., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(20), 2211961
[70] Lu Y., Wang T., Li Z., Cheng H., Peng K., Tian Z., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *458*, 141509
[71] Yang X., Lu Y., Liu Z., Ji H., Chen Z., Peng J., Su Y., Zou Y., Wu C., Dou S., Gao P., Guo Z., Sun J., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(15), 5563—5575
[72] Zheng J., Zhao Q., Tang T., Yin J., Quilty C. D., Renderos G. D., Liu X., Deng Y., Wang L., Bock D. C., Jaye C., Zhang D., Takeuchi E. S., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Archer L. A., *Science*, **2019**, *366*(6465), 645—648
[73] Zhu M., Li X., Shi C., Cai C., Zhang J., *J. Energy Storage*, **2024**, *101*, 113686
[74] Dong N., Zhang F., Pan H., *Chem. Sci.*, **2022**, *13*(28), 8243—8252
[75] Zhu C., Li P., Xu G., Cheng H., Gao G., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *485*, 215142
[76] Zheng X., Ahmad T., Chen W., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *39*, 365—394
[77] Du W. C., Ang E. H. X., Yang Y., Zhang Y. F., Ye M. H., Li C. C., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*(10), 3330—3360
[78] Li Q., Zhao Y. W., Mo F. N. A., Wang D. H., Yang Q., Huang Z. D., Liang G. J., Chen A., Zhi C. Y., *Ecomat*, **2020**, *2*(3), e12035
[79] Ma X., Sun B., Liu X., Yu H., Sun N., Gong Z., Zhou M., Sun Y., *Polyhedron*, **2026**, *285*, 117915
[80] Ji D., Han J., Liu H., Ding J., *J. Power Sources*, **2026**, *663*, 238942
[81] Pan X., Song K., Wang L., Zhu H., Ren M., Yang M., Liu W., Liu Q., Yao J., *Mater. Sci. Engin. : B*, **2026**, *324*, 119059
[82] Liang P., Yi J., Liu X., Wu K., Wang Z., Cui J., Liu Y., Wang Y., Xia Y., Zhang J., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(13), 1908528
[83] Zhou M., Guo S., Fang G., Sun H., Cao X., Zhou J., Pan A., Liang S., *J. Energy Chem.*, **2021**, *55*, 549—556
[84] Xiao P., Xue L., Guo Y., Hu L., Cui C., Li H., Zhai T., *Sci. Bull.*, **2021**, *66*(6), 545—552
[85] Yang Q., Guo Y., Yan B., Wang C., Liu Z., Huang Z., Wang Y., Li Y., Li H., Song L., Fan J., Zhi C., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(25), 2001755
[86] Guo W., Zhang Y., Tong X., Wang X., Zhang L., Xia X., Tu J., *Mater. Today Energy*, **2021**, *20*, 100675
[87] He H., Tong H., Song X., Song X., Liu J., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(16), 7836—7846
[88] Zhao F., Feng J., Dong H., Chen R., Munshi T., Scowen I., Guan S., Miao Y. E., Liu T., Parkin I. P., He G., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(51), 2409400
[89] Kim S., Baek J., Choi J. I., Jo Y. R., Jang S. S., An G. H., *Nano Energy*, **2025**, *142*, 111203
[90] Wang J., Innocenti A., Wei H., Zhang Y., Peng J., Qiao Y., Huang W., Liu J., *Nano Micro Lett.*, **2025**, *17*(1), 326
[91] Su T. C., Gull S., Lin W. H., Huang Y. S., Ni C. S., Wang C. C., Chen H. Y., *Carbon*, **2024**, *229*, 119467
[92] Wang J., Peng J., Huang W., Liang H., Hao Y., Li J., Chu H., Wei H., Zhang Y., Liu J., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(26), 2316083
[93] Hao Y., Zhou J., Wei G., Liu A., Zhang Y., Mei Y., Lu B., Luo M., Xie M., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*(6), 6364—6373
[94] Li J., Wei C., Zhao M., Wu W., Li H., Hu R., Bai G., Zhuo K., Bai Z., Lu J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(49), e202514671
[95] Yang H., Chang Z., Qiao Y., Deng H., Mu X., He P., Zhou H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(24), 9377—9381
[96] Li Z., Zhao G., Chu X., Sun L., Jiang T., Luo R., Zhang Z., Cheng Z., Qiu Y., Chen M., Chen W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*(2), e19208
[97] Abbasi A. R., Xie Q., Wang Z., Wang L., Xie W., Xu J., Xiong W., *J. Energy Storage*, **2026**, *142*, 119647
[98] Zhao Z., Zhao J., Hu Z., Li J., Li J., Zhang Y., Wang C., Cui G., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*(6), 1938—1949
[99] Li B., Liu S., Geng Y., Mao C., Dai L., Wang L., Jun S. C., Lu B., He Z., Zhou J., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(5), 2214033
[100] Li F., Li Q., Kimura H., Xie X., Zhang X., Wu N., Sun X., Xu B. B., Algadi H., Pashameah R. A., Alanazi A. K., Alzahrani E., Li H., Du W., Guo Z., Hou C., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2023**, *148*, 250—259
[101] Deng C., Xie X., Han J., Tang Y., Gao J., Liu C., Shi X., Zhou J., Liang S., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(21), 2000599
[102] Wei B., Zheng J., Abhishek, Liu X., Wu J., Qi Z., Hou Z., Wang R., Ma J., Gandi A. N., Wang Z., Liang H., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(24), 2401018
[103] Li H., Zhao R., Zhou W., Wang L., Li W., Zhao D., Chao D., *JACS Au*, **2023**, *3*(8), 2107—2116
[104] Li Q., Fang C., Yan C., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(47), 2509192
[105] Jia S., Bian H., Zhou Q., Xue G., Li F., Hu Z., Ma Y., Gu J., Tang S., Meng X., *Nano Lett.*, **2025**, *25*(43), 15651—15658
[106] Ji Q., Han X., Zhao J., Gao S., *J. Energy Storage*, **2026**, *141*, 119427
[107] Zhao R., Dong X., Liang P., Li H., Zhang T., Zhou W., Wang B., Yang Z., Wang X., Wang L., Sun Z., Bu F., Zhao Z., Li W., Zhao D., Chao D., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(17), 2209288
[108] Lee J. H., Kim R., Kim S., Heo J., Kwon H., Yang J. H., Kim H. T., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*(9), 2839—2848

[109] Huang S., Zhu J., Tian J., Niu Z., *Chemistry*, **2019**, *25*(64), 14480—14494
[110] Zhang T., Tang Y., Guo S., Cao X., Pan A., Fang G., Zhou J., Liang S., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*(12), 4625—4665
[111] Zhang F., Liao T., Zhou Q., Bai J., Li X., Sun Z., *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.*, **2025**, *165*, 101012
[112] Wang Y., Yan W., Zhu X., Li J., Li Z., Zhang H., Ren Y., Mo L., Huang Y., Zhang L., Hu L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(35), e202508556
[113] Ma C., Wang X., Lu W., Yang K., Chen N., Jiang H., Wang C., Yue H., Zhang D., Du F., *Nano Lett.*, **2024**, *24*(13), 4020—4028
[114] Shi X., Zeng J., Yi A., Wang F., Liu X., Lu X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(29), 20508—20517
[115] Li D., Sun T., Ma T., Zhang W., Sun Q., Cheng M., Zha Z., Xie W., Tao Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(44), 2405145
[116] Wang L., Zhang Y., Hu H., Shi H. Y., Song Y., Guo D., Liu X. X., Sun X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(45), 42000—42005
[117] Zeng X., Mao J., Hao J., Liu J., Liu S., Wang Z., Wang Y., Zhang S., Zheng T., Liu J., Rao P., Guo Z., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(11), 2007416
[118] Li D., Cao L., Deng T., Liu S., Wang C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(23), 13035—13041
[119] Yuan D., Zhao J., Ren H., Chen Y., Chua R., Jie E. T. J., Cai Y., Edison E., Manalastas Jr W., Wong M. W., Srinivasan M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(13), 7213—7219
[120] Li T. C., Fang D., Zhang J., Pam M. E., Leong Z. Y., Yu J., Li X. L., Yan D., Yang H. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(10), 6013—6028
[121] Meng Q., Yan T., Wang Y., Lu X., Zhou H., Dong S., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *497*, 154541
[122] Ding F., Xu W., Graff G. L., Zhang J., Sushko M. L., Chen X., Shao Y., Engelhard M. H., Nie Z., Xiao J., Liu X., Sushko P. V., Liu J., Zhang J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(11), 4450—4456
[123] Xu Y., Zhu J., Feng J., Wang Y., Wu X., Ma P., Zhang X., Wang G., Yan X., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *38*, 299—308
[124] Wan F., Zhang L., Dai X., Wang X., Niu Z., Chen J., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*(1), 1656
[125] Wang P., Xie X., Xing Z., Chen X., Fang G., Lu B., Zhou J., Liang S., Fan H. J., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*(30), 2101158
[126] Feng X., Li P., Yin J., Gan Z., Gao Y., Li M., Cheng Y., Xu X., Su Y., Ding S., *ACS Energy Lett.*, **2023**, *8*(2), 1192—1200
[127] Xu W., Zhao K., Huo W., Wang Y., Yao G., Gu X., Cheng H., Mai L., Hu C., Wang X., *Nano Energy*, **2019**, *62*, 275—281
[128] Li X., Chen X. J., Zhang S., Song Y. X., *Mater. Lett.*, **2026**, *405*, 139780
[129] Abdulla J., Cao J., Zhang D., Zhang X., Sriprachuabwong C., Kheawhom S., Wangyao P., Qin J., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*(5), 4602—4609
[130] Zhang S. J., Hao J., Luo D., Zhang P. F., Zhang B., Davey K., Lin Z., Qiao S. Z., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*(37), 2102010
[131] Xie K., Ren K., Sun C., Yang S., Tong M., Yang S., Liu Z., Wang Q., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, *5*(4), 4170—4178
[132] Bayaguud A., Luo X., Fu Y., Zhu C., *ACS Energy Lett.*, **2020**, *5*(9), 3012—3020
[133] Cao X., Li S., Cui M., Wang N., Zheng X., Yang R., *J. Energy Storage*, **2026**, *141*, 119487
[134] Qiu M., Sun P., Cui G., Mai W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(36), 40951—40958
[135] Liu S., Mao J., Pang W. K., Vongsvivut J., Zeng X., Thomsen L., Wang Y., Liu J., Li D., Guo Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(38), 2104281
[136] Cao L., Li D., Soto F. A., Ponce V., Zhang B., Ma L., Deng T., Seminario J. M., Hu E., Yang X. Q., Balbuena P. B., Wang C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(34), 18845—18851
[137] Cao L., Li D., Hu E., Xu J., Deng T., Ma L., Wang Y., Yang X. Q., Wang C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(51), 21404—21409
[138] Zhang W., Dong M., Jiang K., Yang D., Tan X., Zhai S., Feng R., Chen N., King G., Zhang H., Zeng H., Li H., Antonietti M., Li Z., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 5348
[139] Zhou M., Guo S., Li J., Luo X., Liu Z., Zhang T., Cao X., Long M., Lu B., Pan A., Fang G., Zhou J., Liang S., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(21), 2100187
[140] Liu X., Guo Y., Ning F., Liu Y., Shi S., Li Q., Zhang J., Lu S., Yi J., *Nano Micro Lett.*, **2024**, *16*(1), 111
[141] Zhang J., Zhou C., Xie Y., Nan Q., Gao Y., Li F., Rao P., Li J., Tian X., Shi X., *Small*, **2024**, *20*(45), 2404237
[142] Deng R., He Z., Chu F., Lei J., Cheng Y., Zhou Y., Wu F., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 4981
[143] Wang L., Shao Y., Fu Z., Zhang X., Kang J., Yang X., Zhai Z., Ge Y., Zhang L., Hou Y., Lu H., *Energy Environ. Sci.*, **2025**, *18*(10), 4859—4871
[144] Yang J., Ji Z., Deng M., Weng C., Wang X., Xu M., Pan L., Li J., *Mater. Horiz.*, **2025**, *12*(16), 6383—6394
[145] Chen X., He J., Li B., Gu L., Hu Y., Mao C., Gao J., Wang X., *J. Colloid Interface Sci.*, **2026**, *705*, 139499
[146] Liu Q., Liu X., Liu Y., Huang M., Wang W., Cheng Y., Zhang H., Xu L., *ACS Nano*, **2024**, *18*(6), 4932—4943
[147] Li C., Xie X., Liang S., Zhou J., *Energy Environ. Mater.*, **2020**, *3*(2), 146—159
[148] Zhu Y., You Z., Zhang Y., Liu Z., Duan Y., Wang X., Wang J., Xie J., Zhang Y., *Mater. Lett.*, **2026**, *406*, 139861
[149] García-Castrillo M., Dutta S., Beitia J., Goikolea E., Ravi S. K., Wuttke S., de Larramendi I. R., Lizundia E., *Carbohydr. Polym.*, **2026**, *373*, 124624
[150] Hu Z., Han Z., Liu H., Jiang X., Bai K., Huang S., Yang Z., Ye M., Tang Y., Zhang Y., Liu X., Wen Z., Park H. S., Li C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(50), 46632—46641

[151] Liu M., Zhang L., Rostami J., Zhang T., Matthews K., Chen S., Fan W., Zhu Y., Chen J., Huang M., Wu J., Wang H., Hamedi M. M., Xu F., Tian W., Wågberg L., Gogotsi Y., *ACS Nano*, **2025**, *19*(13), 13399—13413
[152] Huang J., Zhao Z., Yu J., Ding J., Lian J., Tan P., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(81), e16806
[153] Tang J., Dai Z., Yang C., Chanajaree R., Okhawilai M., Pattananuwat P., Rajendran S., Zhang X., Qin J., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(7), e15911
[154] Li B., Zeng Y., Zhang W., Lu B., Yang Q., Zhou J., He Z., *Sci. Bull.*, **2024**, *69*(5), 688—703
[155] Wang C., Wei S., Xie X., Du K., Su S., Geng J., Cao W., Yao Y., Hu Y., Zou Z., *Adv. Energy Mater.*, **2026**, *16*(6), e04270
[156] Zhu X., Xu Z., Zhang T., Zhang J., Guo Y., Shan M., Wang K., Shi T., Cui G., Wang F., Xu G., Zhu M., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(44), 2407262
[157] Song Y., Ruan P., Mao C., Chang Y., Wang L., Dai L., Zhou P., Lu B., Zhou J., He Z., *Nano Micro Lett.*, **2022**, *14*(1), 218
[158] Liu S., Han Q., He C., Xu Z., Huang P., Cai L., Chen H., Zheng H., Zhou Y., Wang M., Tian H., Han W. Q., Ying H., *ACS Nano*, **2024**, *18*(37), 25880—25892
[159] Tan H., Wang C., Li X., Sakai N., Zhang Z., Yao H., Han Y., Lin Z., Zhou J., Xu J., Mei T., Wang X., Ma R., Sasaki T., Wang G., Chen Y., *Small*, **2025**, *21*(51), e10596
[160] Miao C., Chen D., Shen W., Zhang Y., Yao T., Shen L., Han W., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(18), e19971
[161] Wu Y., Zhou W., Jin H., Li G., Wang X., Wang L., Du H., Sun Z., Ding S., Zhang T., Zhang J., Bu F., Zhao Z., Ye C., Li W., Chao D., Zhao D., *Adv. Mater.*, **2026**, *38*(16), e23619
[162] Mao G., Xu P., Liu X., Zhao X., Shen Z., Chao D., Chen M., *Nano Micro Lett.*, **2025**, *18*(1), 47
[163] Qin L., Zhou J., Sun M., Yang X., Shen X., Yan C., Qian T., *Energy Storage Mater.*, **2025**, *74*, 103917
[164] Wu Z., Wang Y., Zhi C., *Joule*, **2024**, *8*(9), 2442—2448
[165] Xu G., Li Y., Li J., Li J., Liu X., Wang C., Mai W., Yang G., Pan L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(39), e202511389
[166] Lv W., Liu J., Shen Z., Li X., Xu C., *eScience*, **2025**, *5*(6), 100410

(Ed.: Y, K, V)