



中国材料大会 2024  
暨第二届世界材料大会  
**CMC 2024 & WMC 2024**

July 8-11, 2024  
Guangzhou, China

**A02-水系电池**  
**A02-Aqueous Batteries**

**Organized by**

Chinese Materials Research Society

Website: <https://cmc2024.scimeeting.cn>

## A02. 水系电池

分会主席：支春义、晁栋梁、牛志强、李洪飞、王欣、索鏊敏、王永刚、范红金

### A02-2164

#### 纳米线储能材料与器件

麦立强\*

武汉理工大学

新能源科学与技术是我国优先发展的重点高科技领域，是材料科学、能源科学和交叉科学的重点方向与国际前沿，国家重点发展且具有万亿级市场规模的储能材料与器件领域长期面临容量衰减机制不明、高能量密度和高功率密度极难兼顾、存在安全隐患三大难题。而水系电池具有本征安全、环境友好、高比容量、低成本和快充等优点，在大规模储能领域显示出巨大的发展潜力。针对上述难题，在水系电池领域主要在以下三个方面取得了重要进展：（1）创建了单根纳米线器件电子/离子输运原位表征的普适新模型。开创了电化学微纳储能芯片加工与集成技术，构筑了国际上第一个单根纳米线电化学储能器件，实现单纳米基元电化学储能器件从 0 到 1 的突破。将电场效应从单根纳米线器件模型放大至厘米级叠层流动电解槽，实现“仿生”的质子-电子耦合反应，整体水分解电流密度提高 34%。（2）提出了调控电化学反应动力学的电子/离子双连续输运理论。建立了锌离子介导催化的超高倍率\*OH 存储水解离储能新模型，VN-Zn<sup>2+</sup>组合实现最低 H<sub>2</sub>O 解离过电势，实现功率/能量密度远超传统离子脱嵌理论。研制了阿基米德螺线型微纳储能芯片，建立“麦-晏”场效应储能理论，提出了电场调制材料费米能级结构实现储能芯片性能倍增的新思路，使材料离子嵌入能级宽度提高 2 倍，储能芯片容量提升 3 倍，成果入选 Chip 2022 中国芯片科学十大进展；基于场效应调控思想在 Nature 发表外压力场调控实现乙酸“零碳”高效合成创新成果，打破现有纪录。（3）突破了电子/离子双连续输运储能材料与器件的批量化制备技术。提出了梯度静电纺丝和自组装-取向搭接等方法，普适可控制备出系列电子/离子双连续结构储能材料；开发了不冒烟不起火的自温控高安全电池，与华能联合研制了国际首台套“光伏-自温控储能-照明一体化系统”。

### A02-4881

#### 一体化水系柔性储能器件

刘金平\*

武汉理工大学

一体化水系柔性储能器件由水凝胶电解质与薄膜型正负极构成，具有能量密度高、安全、轻薄等特点，在未来可穿戴/柔性电子以及微电子应用等领域具有极大的潜力。然而，电极-水凝胶电解质界面阻抗高等严重限制了器件的实际性能。针对上述关键问题，本报告首先汇报本课题组在三维阵列薄膜电极及水凝胶电解质方面的进展；进一步设计 3D 电极-凝胶电解质一体化器件结构，通过凝胶电解质的原位成膜，极大地增加了电极-电解质界面接触面积、减小了界面势垒、增强了界面稳定性，显著提高了器件性能。所得储能器件的比容量和倍率性能均明显优于传统三明治结构的器件，并基本趋近液态电解质情况。本研究为设计高性能的柔性（准）固态水系储能器件提供了全新思路。

### A02-3082

#### 面向锌金属的水系电池电解液化学

杨剑\*

山东大学

水系锌离子电池（AZIBs）因其优异的安全性、成本效益和生态友好性而备受关注，因此被认为是大规模储能最有前途的候选者之一。具有高重量/体积容量的锌金属负极对于高性能的水系锌离子电池来说是必不可少的。然而，锌金属在实际应用中遇到了严峻的挑战，包括枝晶生长、析氢反应、自腐蚀和副产物形成等等。因为所有这些反应都与电解质/锌界面密切相关，所以界面工程的调控非常重要。截止目前已经

有很多这方面的研究和报道。本报告将介绍如何从电解质的角度出发调控电解液/锌负极的界面，并对其中的内在机制进行了研究和讨论。

#### A02-6047

##### 水系多价离子电池电解液研究

张朝峰\*

安徽大学

水系多价离子电池具有高安全、低成本和生态友好的优点，在大规模储能系统中具有很大的发展潜力。然而锌/铝负极在电解液中的腐蚀、析氢反应和枝晶生长等问题阻碍了其进一步发展。近年来，科研工作者开发了多种方法应对这一挑战，如负极结构设计、电解质改性和界面修饰等。在这些策略中，电解液添加剂具有简单、高效、低成本等优点，被认为是稳定阳极和界面的有效途径。然而，大多数添加剂只能缓解离子电池传统电解质的部分缺点，尚不能满足水系电池的规模应用。为了解决这一问题，本报告提出了多功能电解质添加剂策略，通过优化金属离子周围的溶剂化壳层和调节电极/电解质界面上的环境，同时抑制析氢反应、腐蚀和负极的枝晶生长。我们期望本研究能为水系电池的实用电解质设计和可扩展开发提供参考。

#### A02-1975

##### 面向高安全水系电池的表界面工程

于乐\*

北京化工大学

电化学能源转换技术可以完成电能和化学能间的互相转化，是实现清洁能源存储、转运及应用的一项关键技术。其中，水系锌离子电池以其低成本、高功率密度和高安全性等优点成为最具有竞争力的储能系统之一。因其具有高理论比容量、低还原电位、易加工和低毒性等优点，金属锌被认为是理想的锌负极材料。然而，锌枝晶生长和表面析氢副反应等问题极大降低了锌负极的库伦效率（CE）和循环稳定性，阻碍了水系锌离子电池的实际应用。

最近，研究者提出一系列优化策略来应对上述锌负极面临的挑战，如界面改性，电解质优化以及锌负极载体的结构设计等。其中，设计高导电三维锌负极载体不仅可以减小局部电流密度，还可以提高空间利用率，有效降低沉积/剥离过程中的结构应力，缓解体积膨胀，增强结构稳定性。不仅如此，在三维结构表面引入具有亲锌性的反应位点来降低与金属锌的成核过电势，可引导锌均匀沉积。因此，设计制备兼具三维结构和亲锌位点的载体对于制备稳定的无枝晶锌负极具有重要意义。

本报告总结归纳了汇报人在金属锌负极限域调控中的代表性工作，并对其研究前景进行了展望。

#### A02-1929

##### 新型高能水系电化学与器件化

周万海\*、赵东元、晁栋梁

复旦大学

水系电池，应用历史悠久，具有天然的高安全性、低成本、快充特性及制造工艺简易等优势，是下一代安全电源及大规模储能器件的重要候选。但是，传统水系电池（例如铅酸、镍镉、镍氢电池等）普遍存在能量密度低（30~80 Wh/kg）及循环寿命短（<500 圈）等问题，难以满足日益增长的电动交通及电网储能市场需求。跳出现有电极体系及方案，该报告将系统介绍其团队构建无“死锰”的  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ ，无枝晶、腐蚀的  $\text{Sn}/\text{SnO}_2^{2-}$  及稳定的  $\text{S}/\text{S}^{2-}$  等新型水系高容量/高电压反应电对策略，并最终为高比能水系电池设计提供系统的器件化解决方案。

**A02-7110****水-有机杂化电解液的调控及在储能器件中的应用研究**

窦青云\*

中山大学

电解液的合理选择对于电化学储能器件以性能和功能导向的应用十分重要。杂化电解液，是一类含有水和有机组分的电解液，被期望架起传统水系电解液和有机电解液的桥梁。本报告将汇报通过科学利用水分子与功能有机分子，协同调控杂化电解液中金属离子与溶剂分子的作用结构和空间分布，实现电解液稳定电压窗口拓宽、离子传输能力提升和去溶剂化反应动力学改善；讨论电解液的多尺度结构对电极电化学反应行为的影响机制，进而构建高性能储能器件；还将介绍通过水/有机双相电解液抑制储能器件中活性物质穿梭效应的新思路。

**A02-10858****Electrolyte Engineering for Durable Aqueous Zinc Batteries**

Hong Jin Fan

Nanyang Technological University, Singapore

Rechargeable Zn aqueous batteries (ZAB) are being widely and extensively studied. Despite the tremendous progress in fundamental understanding and battery performance by rational design of electrode materials, electrolytes and device architectures, mitigating the formidable challenges of ZAB is still the holy grail. Conversion-type cathode materials (such as iodine and sulfur) can provide high capacity but they may generate intermediate species that may shuttle between cathode and anode, leading to loss of active materials and short cycle life of batteries. Our group has been actively working various aspects of ZAB from electrode materials design, anode protection, electrolyte engineering, to new battery couples. This talk will focus on the strategies to engineering electrolytes (including hybrid liquid, and hydrogel) in stabilizing both cathode and anode side of ZAB, including zinc-iodine and zinc-sulfur batteries.

Ref: <https://personal.ntu.edu.sg/fanhj/pub.html>

Keywords: Aqueous Zn batteries, dendrites, hydrogel, zinc-iodine battery, energy storage

**A02-4774****高电压水系锂离子电池负极界面钝化研究**

索鏊敏\*

中国科学院物理研究所

水系电池作为一种安全绿色的储能技术近年来备受关注，但受限于水系电解液电化学窗口窄，负极表面在电池循环过程中存在严重析氢副反应，导致水系电池循环寿命加速衰减，从而大大限制了其广泛应用。本报告将聚焦高电压水系锂离子电池负极界面钝化问题，系统性介绍水系电池负极界面 SEI 膜形成钝化策略与形成演化机制相关研究结果。

**A02-6099****金属锌离子的输运动力学调控与水系电池应用**

胡林峰\*

东南大学

水系锌离子二次电池兼具安全性高、成本低、易于装配等优点，成为下一代安全储能系统的重要备选。近年来层状磷酸盐由于其独特的结构特征和高电位特性，在水系锌电领域引起广泛的重视，然而其缓慢的离子输运动力学和有限的存储容量成为限制其应用的瓶颈问题。本报告介绍我们近年来在层状磷酸盐的结构调控领域所开展的研究工作：提出利用磷酸盐结构的诱导效应来获得高电压窗口的策略，开发了层状磷

酸盐的水系锌离子电池应用；通过金属离子预插层、导电聚合物可控嵌入、高浓度氧空位引入、Mn 和 V 活性元素共掺杂等策略，显著提升了层状水合磷酸氧钒的锌离子存储性能，实现了高的能量密度和优异的长循环稳定性。相关工作作为高性能储能器件提供了新的材料体系，并对层状磷酸盐用于锌离子电池的层间化学机制、构效关系提供了清晰的认识。

## A02-8482

### 高性能水系锌离子电池负极界面设计

翁哲\*

天津大学

实现双碳目标必须改变我国现行以化石能源为主的能源结构，大力发展可再生能源。相较于传统的抽水蓄能等物理储能技术，在时间和空间上更具灵活性的电池储能技术在大规模储能领域更具市场前景。目前，锂离子电池占电池储能市场总量的 90%，但是成本和安全性问题严重制约了其在大规模储能中的发展和广泛应用。水系锌离子电池具有本征高安全、低成本、环境友好和高理论能量密度等优势，在大规模储能领域展现出巨大的应用潜力。然而，水系锌离子电池的发展仍然面临诸多挑战，特别是水系电解液中难以形成稳定的电极/电解液界面，加剧了金属锌负极严重的枝晶生长、析氢、腐蚀和正极活性材料溶解等问题，严重影响了水系锌离子电池的库伦效率、循环寿命等电化学性能，制约了锌离子电池的产业化进程。本次报告将介绍我们为了解决上述问题所进行的思考和工作进展，包括电极表面预修饰、动态自适应界面构建、水合有机电解液原位构筑 SEI 等。

## A02-5787

### 锌基电池电解质研究

马龙涛\*

华南理工大学

储能是实现“碳达峰”、“碳中和”目标的重要支撑技术之一。可充电锌金属电池由于高安全、低成本、活性物质来源广泛、易规模化生产和应用的特点，被认为下一代储能系统最具竞争力的候选者之一。锌金属电池体系广泛使用水系电解质。虽然水系电解质具有高安全、无污染、低成本的优势，但是（1）水分子极性高、水系电解质电压窗口窄和冰点高，表现出水分子易分解产氢、锌枝晶生长、锌金属电极腐蚀、能量密度低和工作温度范围窄的瓶颈。其次，（2）双价锌离子穿梭于正负极之间、嵌入/脱出层状和隧道型正极材料动力学迟滞以及电极材料晶体结构易坍塌。针对上述金属锌电池领域关键问题，我们聚焦锌电池的电极/电解质界面微观结构、锌离子传输动力学以及高效“转化”型电极材料研究。先后设计和开发了高离子传导率的聚合物电解质、具有高活性材料利用率和快速、致密接触的电极/电解质界面和基于“转化”型正极材料的高比能水系锌电池。

## A02-3795

### 金属有机杂元环在水系锌电池中的应用

吕海明\*

香港城市大学

由于有机电极材料结构可调、灵活多变，可设计性强，在水系金属离子电池中具有巨大应用发展潜力。本研究主要关注金属有机杂元环对电池性能的重要作用。我们以偶氮聚合物和 COF 作为研究对象，在活性官能团的邻位引入易配位的官能团，通过红外光谱，紫外光谱和理论计算手段共同分析充放电机理，结果表明：在我们的有机电极材料中，与苯环相连的活性官能团（-N=N-或-CH=N-）与邻位具有配位作用的官能团(-OH 或=O)容易与电解液中的锌离子会自发形成金属有机杂元环。这种金属有机杂元环的存在会促进有机电极材料的放电电压增加和比容量增加。更重要的是，由于会自发形成这种金属有机杂元环，因此在充满电状态和放电状态都能储存锌离子，进而会抑制电极材料的自放电；而在具有自充电电极材料中，由于符合化学平衡移动原理（Le Chatelier's principle），处于放电状态中减吸附的锌离子会自发形成金属有

机杂元环，加速了自充电过程，具体表现为增加自充电速率与效率。本研究旨在探究金属离子与有机材料形成金属有机杂环结构后对电池性能的影响。

参考文献：

1. Wang, Y.; Cui, H.; Li, R.; Yue, C.; Pan, H.; Tang, Z.; Wang, X.; Lin, Y.; Li, H.; Han, C.; Nan, D.; Zhi, C.; Lv, H., Bistate-type ion storage of azo polymer for aqueous zinc ion battery. *Energy Storage Materials* 2024, 65, 103102.
2. Zhong, L.; Wang, C.; He, J.; Lin, Z.; Yang, X.; Li, R.; Zhan, S.; Zhao, L.; Wu, D.; Chen, H.; Tang, Z.; Zhi, C.; Lv, H., Self-Charging Aqueous Zn//COF Battery with UltraHigh Self-Charging Efficiency and Rate. *Advanced Materials* 2024, 2314050.

#### A02-2040

##### 锌电池原位工作状态监测及锌负极稳定机制研究

孙鹏\*

暨南大学

水系锌电池因其高安全性、绿色环保以及可观的性能近年来获得了广泛关注。为了更好地研究储能器件内部的健康状态和反应机理，我们结合光学折射、透射、反射等相关性质，对水系储能器件的多种性质进行了细致研究，有效实现了对多种关键物理量的实时监测，并可实现快速区分不同的储能机制，对未来储能电池中各类离子存储机理及性能衰减监控等方面的研究具有较好应用前景。此外，我们重点从电解液设计角度，通过对体系中多组分协调及界面晶面诱导等的优化机制进行深入研究，开发了多种高效的添加剂策略有效提升了锌金属负极的稳定性，进而对全电池器件的稳定性及容量提升具有较好改善作用。

#### A02-8185

##### 高安全电化学储能体系的研发

吴宇平\*

东南大学能源与环境学院

为了获得高安全的电化学储能体系，我们在隔膜方面作了系列工作，研制了高安全的锂离子电池，提高了钠离子电池的安全性能，改善了锂硫电池的电化学性能；同时，在水溶液体系中，研制了水锂电、锌电池、铝电池、镁电池等。

#### A02-7834

##### 水系锌金属电池电解液与界面的构筑

杜菲\*

吉林大学

水系锌离子电池因其低成本、高性能而成为未来规模储能领域的备选储能设备之一。然而，金属锌在水系电解液中的析氢反应与界面副反应导致其性能指标离实际应用还有较大的差距。近年来，研究团队围绕着功能化电解液的研制开展了系列的工作，为解决上述矛盾提供了有益的借鉴。此外，我们还发展了多种锌表面人工 SEI 膜的制备方法，为推动后续水系锌电池的产业化夯实了理论基础。

#### A02-926

##### 非共价键调控的高效水系锌离子电池

柴国良\*、李建伟、杨梓民

中国科学院福建物质结构研究所

水系锌离子电池因其低成本、高安全性和环保性，已成为储能应用中最有潜力的技术之一。然而，正负极面临着腐蚀、析氧/析氢反应以及枝晶生长等一系列问题。这些问题会降低电池的使用寿命并产生安全隐患，从而严重阻碍了锌离子电池的发展。通过非共价键调控，报告人和合作者在正负极方面进行了系列研究：（1）负极方面，引入两亲性小分子 3-羟基苯基氧磷基丙酸（HPA）作为电解液添加剂，实现了水系

锌离子电池的锌负极界面高可逆性和长循环寿命性能。HPA 具有多个锌离子配位点并在溶液中通过非共价键构建了球形胶束分子网络，定向吸附/转移水性电解液中的  $Zn^{2+}$ ，从而起到离子稳流器的作用。并且，HPA 与锌表面之间的强吸附作用诱导形成了原位有机-无机混合固体电解质界面相层，从而进一步促进了电荷转移动力学。此外，HPA 的疏水基团构筑了界面局域疏水结构，进一步抑制了界面析氢和腐蚀。因此，在  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  的条件下，在长达 2100 次循环后，锌沉积/剥离过程的平均库伦效率高达 99.91%。并且，添加 HPA 的 Zn/Zn 对称电池在  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下的循环寿命超过 3000 小时，并在  $120 \text{ mA cm}^{-2}$  的高电流密度下表现出卓越的可逆性。此外，与不含 HPA 的电池 (37%) 相比，Zn/MnO<sub>2</sub> 电池在  $2 \text{ A g}^{-1}$  下循环 1100 次后的容量保持率高达 80%。(2) 正极方面，通过  $Mg^{2+}$  预嵌入  $\delta\text{-MnO}_2$  形成氢键超结构  $Mg_{0.9}Mn_3O_7 \cdot 2.7H_2O$ 。和  $Mg^{2+}$  配位的层间配位水与层面氧原子 (Mn-O) 形成氢键起到“钉扎效应”，束缚 Mn 离子，防止其迁移。这种正极材料在  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  下可提供  $312 \text{ mAh g}^{-1}$  的高比容量，并在  $5 \text{ A g}^{-1}$  下 5000 次循环后具有 92% 的出色循环稳定性，并进一步抑制了 OER 析氧反应的发生。进一步采用原位阴极氧化法将准层状材料  $CaV_4O_9$  在特定的电解液中将双离子 ( $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) 引入  $\delta\text{-V}_2O_5$  晶体骨架中，形成超薄钒青铜材料  $Ca_{0.12}Zn_{0.12}V_2O_5 \cdot nH_2O$ 。 $Ca^{2+}$  层间配位水与层面氧原子 (V-O) 形成氢键起到“钉扎效应”使该材料表现出超高的能量密度 ( $366 \text{ W h kg}^{-1}$ ) 和功率密度 ( $6627 \text{ W kg}^{-1}$ )，并在大电流  $10 \text{ A g}^{-1}$  下循环 3000 圈后可逆比容量仍高达  $205 \text{ mA h g}^{-1}$ 。

#### 参考文献:

- [1] Li, J.; Hong, N.; Luo, N.; Dong, H.; Kang, L.; Peng, Z.; Jia, G.; **Chai\*, G.**; Wang\*, M.; He\* G. *Sci. China-Mater.* 2022, 65: 1165.
- [2] Li, J.; Luo, N.; Kang, L.; Zhao, F.; Jiao, Y.; Macdonald, T.; Wang, M.; Parkin, I.; Shearing, P.; Brett, D.; **Chai\*, G.**; He\* G. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12: 2201840.
- [3] Yang, Z.; Sun, Y.; Deng, S.; Tong, H.; Wu, M.; Nie, X.; Su, Y.; He, G.; Zhang, Y.; Li\*, J.; **Chai\*, G.** *Energy Environ. Sci.* 2024, DOI: 10.1039/d4ee00318g.

#### A02-1711

##### 可充水系锌电池金属锌负极与水系电解液研究

张宁\*、袁文涛、马国强、刘孟玉、王元媛  
河北大学

水系可充锌电池具有全性高、资源丰富、无毒环保等优点，在大规模储能领域中展示出良好应用前景。传统金属锌负极（为(101)晶面取向）在水系电解液中存在锌枝晶生长、氢析出、腐蚀等问题，阻碍了高性能水系锌电池的发展。

在锌负极晶面与界面研究方面，我们发现了电沉积电流密度可改变锌晶体学结构，通过提升电流密度至  $80\text{-}100 \text{ mA cm}^{-2}$ ，可实现(002)晶面织构锌负极 ((002)-Zn) 的电化学制备。该策略具有普适性，无需使用特定基底 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202218386)；发明了 I-辅助电沉积方法制备高度(002)织构 Zn 负极，其(002)晶面相对织构系数进一步提升至 99.8% (上一工作中为 96%)。研究表明，I-添加剂能够均匀离子分布，降低浓差极化，并引导  $Zn^{2+}$  择优吸附在(100)晶面 (生长快速)，进而实现了(002)晶面择优暴露。所制备的(002)-Zn 能有效抑制枝晶和析氢，循环寿命是商业化(101)-Zn 负极的 15 倍 (*ACS Nano* 2023, 17, 23861)。与传统非原位涂覆亲水型无机 SEI 膜的方法不同，开发了在锌表面原位构建疏水且快离子导体型无机 SEI 膜策略，既能抑制锌枝晶，又能阻止水侵蚀，有效提升了锌负极界面稳定性和服役寿命 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202304444)；提出了将锌电极在有机磷酸酯类电解液中预循环策略，可原位构筑疏水型有机-无机杂化 SEI 膜 (*Energy Storage Mater.* 2021, 43, 37)；发现了具有 C=O 结构的胆碱阳离子和乙酰胺分子添加剂在锌负极界面处具有很强的吸附效应，其可均匀电场分布，抑制“尖端效应”，实现了在开放体系中的金属锌的致密、无枝晶沉积行为 (*Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2203905; *Adv. Funct. Mater.* 2024, 34, 2313358)。

在电解液研究方面，我们提出了设计水系-有机溶剂复合电解液体系，有机酯类或醚类溶剂分子引入可打破原始电解液氢键网络，减少溶剂化水配位数，可抑制由水引发的副反应，并阐明了电解液结构对电极材料界面化学的影响规律。研究了 4 个常规有机碳酸酯分子 (碳酸亚乙酯 PC、碳酸亚丙酯 EC、碳酸二

甲酯 DMC 和碳酸二乙酯 DEC) 的极性及其亲/疏水性对电解液结构、氢键网络和电性能的影响规律, 发现了极性增加有利于提升复合电解液的性能, 这为新型高效电解液的研制提供了新思路 (ACS Nano 2022, 16, 9667; Chem. Sci. 2021, 12, 5843; Energy Storage Mater. 2022, 47, 203)。通过对水合锌盐和有机溶剂进行筛选, 设计了阻燃、高电压水合有机电解液 ( $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ /磷酸三甲酯), 电压窗口宽至 3.0 V, 库伦效率 CE 达 99.85%, 远优于传统水系电解液 ( $<2.5$  V,  $CE < 90\%$ ), 拓宽了可充锌电池电解液的选择范围 (Chem. Sci. 2022, 13, 11320; Energy Storage Mater. 2023, 54, 276; J. Energy Chem. 2023, 88, 324)。

## A02-5925

### 水系锌电池高负载正极和高稳定锌负极设计

宋卫星\*

首都师范大学

针对锌离子电池商业化应用面临的挑战, 在高负载正极和高稳定锌负极方面开展了系统研究。在负极保护方面, 通过控制电极-电解质界面的环境, 均匀界面电场, 有效抑制枝晶的生长并使  $Zn^{2+}$  沿着(002)面均匀沉积。显著提高了锌沉积的可逆性和锌负极的循环寿命。通过在电解质中引入微量次氨基三乙酸三钠以优化锌离子溶剂化结构, 抑制水分子的活性; 利用自组装技术构建具有离子导电性且结构坚固的电解质/阳极界面以稳定锌阳极构[1]。在高负载正极材料的开发方面, 通过在制备过程中引入激光诱导石墨烯(LIG)这一新兴碳材料, 构建富含缺陷和微孔的三维多孔连续传导网络, 提供充足的化学活性位点和离子传输通道, 减轻空间位阻并对活性物质提供封装作用抑制溶解[2]。探究出合成方法简便、经济, 防止阴极溶解同时改善电子和离子传输特性的正极材料。

参考文献:

[1] X. Cai, X. Wang, Z. Bie, Z. Jiao, Y. Li, W. Yan, H. J. Fan, W. Song, Adv. Mater. 2024, 36, 2306734.

[2] Z. Bie, Z. Jiao, X. Cai, Z. Wang, X. Zhang, Y. Li, W. Song, Adv. Energy Mater. 2024, 2401002.

## A02-1978

### 水系锌离子电池用凝胶电解质的制备及柔性器件

程建丽\*

中国工程物理研究院化工材料研究所

摘要: 水系锌离子电池由于其成本低、高安全性、环境友好、高能量密度等优点, 正有望成为下一代可穿戴的电池。然而, 锌离子电池的应用仍面临巨大的挑战, 如极端温度下的工作情况、严重的锌枝晶和腐蚀问题、弯曲下的层间滑移等。因此迫切需要开发全面的凝胶电解质来抑制锌枝晶, 稳定电解质/锌界面, 从而延长其使用寿命和扩大应用范围。团队设计并构筑了多种结构的凝胶聚合物电解质, 可以同时实现锌离子的高效选择性传输与高稳定性的电解-电解质界面, 减少界面自由水比例, 从而有效抑制了电极界面处的枝晶生长与腐蚀, 在此基础上构筑了柔性自修复电池、柔性纤维状电池。相关研究结果发表在 Advanced Functional Materials、Advanced Energy Materials、Energy storage Materials 等期刊。

## A02-2053

### 聚合物基水系电解质的构筑及性能调控

焦玉聪\*

东华大学

调控聚合物电解质内部链段官能团与离子间的相互作用可以调节电池电化学性能。在本报告中我们通过调节聚合物电解质内部分子间相互作用及分子与离子间的相互作用, 有效调节了水系锌离子电池中锌离子的传输以显著提高电化学性能。同时, 分子与离子间的相互作用还可以通过改变配位环境调控聚合物电解质的力学, 有助于增强电解质与电极的界面稳定性以进一步改善电池性能。我们证明聚合物酸与正极间的相互作用可以提高正极循环稳定性, 两性离子与锌离子的离子偶极作用可以改善电池的倍率性能, 构建聚合物、离液序列高的电解质盐和水之间的三元氢键可以得到兼具高力学柔性、高离子电导率及优异抗冻

性能的电池。不仅如此，通过调节固态电解质内部锂键也可以同时调控聚合物力学及电化学性能。我们相信分子与离子间相互作用调控技术将有助于加速高性能电池的实际应用进程。

#### A02-2347

### 高性能水系锌离子电池关键材料设计及优化

熊胜林\*

山东大学

近年来，水系锌离子电池（AZIBs）凭借着高安全性和优异的电化学性能受到关注。但是在正极、负极和电解液上面仍存在着许多的问题，比如低的能量和功率密度、复杂的储锌机制、锌负极的腐蚀及枝晶生长等，严重制约其大规模应用。本课题组从正极、负极、电解液及其优化匹配及应用方面开展工作。首先，针对当前正极材料存在的模糊的电荷存储机制及储锌效率、备受困扰的正极溶解等问题，选择具有不同阴离子构型的钒基氧化物等作为水系锌离子电池正极材料，系统地研究不同阴离子构型钒基化合物在电化学性能、动力学及储锌机制上面的异同，为高能量密度储锌正极材料设计提供理论基础；其次，开展低成本高效电解液研究，基于不同锌盐在水中溶解度和成本进行电解液配方设计，探究不同电解液添加剂及共熔体系对电化学性能、电压窗口及负极可逆性等关键指标的影响；再次，对锌负极进行界面改性及结构设计，通过探究改性材料对锌定向沉积的影响规律，得到低成本高效的负极保护策略。最后在前面的工作基础上，对正极、负极及电解液进行优化匹配，进行全电池的电化学性能测试及其影响因素，然后通过制备软包电池对其应用性能进行评估。为高性能水系锌离子电池体系的构筑提供有效思路和解决方案。

#### A02-7871

### 水系锌离子电池材料与器件

牛志强\*

南开大学

水系锌电池由于具有高安全性和低成本等优势，在大规模储能领域具有巨大的应用前景。但是，水系锌电池面临正极易溶解，动力学缓慢，机理有待深入研究；锌负极枝晶和析氢等问题。针对上述问题，我们利用离子引入、碳纳米复合、晶型调控以及分子设计等策略，开发了一系列锰基、钒基和有机正极材料，有效调控了正极活性材料微纳结构的，实现了钒基材料中氧离子的氧化还原及质子和铵离子等非金属离子在正极材料中的可逆嵌脱。负极方面，我们发展静电屏蔽效应、原位组装保护涂层和构建三维集流体等策略，有效提升了电池的循环性能。此外，通过对器件结构的设计，我们开发了柔性软包、线状、微结构以及一体化的水系电池，并通过对其功能的调控实现了具有可压缩、自修复、自保护、自充电等特性的水系锌电池。

#### A02-7965

### 水系电解液结构与电池性能

潘慧霖\*

浙江大学

电解液对二次电池技术的性能至关重要。通常情况下，电解液被视为一种无序或各向同性的液态混合物，我们对其结构的认识主要集中在局部配位结构上。最近的研究发现，电解液成分的空间分布可以通过溶剂分子之间的相互作用显著调控。本报告将详细讨论电解液中弱相互作用（如溶剂-溶剂相互作用）对电解液局部和长程结构的影响和调控作用。同时，我们还将探讨电解液的微观结构与其宏观物理化学性质及离子运输机制之间的关系，并讨论提升电解液电化学稳定性和离子扩散运输性能的方法。通过结合系统谱学和机器学习辅助分类方法，我们提出并展示了由溶剂-溶剂分子间相互作用调控的电解液设计图，以及一种半定量的电解液设计标准，用于预测电池的电化学性能。

## A02-2226

## 水系二次锌锰电池正负极材料显微溯源研究

袁一斐\*

温州大学

水系二次锌锰电池在储能领域有较大应用前景。隧道结构  $\text{MnO}_2$  被广泛用于与金属锌负极组成水系电池体系。然而，关于此正极材料的储能及失效机理，依然有较大分歧；锌负极也存在锌枝晶沉积等问题。本报告展示了如何运用原子分辨电子显微技术、液态原位电镜/光镜并结合理论计算，从微观探究  $\text{MnO}_2$  正极储能机理，揭示晶格在储能过程中的各向异性缩胀和容量衰减机制[1]；揭示晶体表面结构、微量缺陷结构对容量衰减行为的影响。同时对锌负极的原位探究发现了基于位错控制的枝晶生长机制，进一步通过表面镀金、 $\text{ZnO}$  修饰层等技术抑制锌枝晶演化[2-3]。本报告展示了如何深化针对水系电池可逆充放电微观机制的理解，为更好地设计材料和优化储能性能提供了理论指导

## A02-1835

## 水系锌基电池合金界面层关键材料制备与电池性能研究

田华军\*、辛燕

- 1 华北电力大学，国家储能技术产教融合创新平台，北京 102206;
- 2 华北电力大学能源动力与机械工程学院，北京 102206

相对于锂，锌在地球上储量丰富，仅次于铝、铁、铜，价格便宜，同时中国的锌地质储量非常丰富，是世界最大的精锌生产和消费国。此外，锌金属具有良好的加工性，有利于降低生产成本。与铝、钠、镁等金属相比，金属锌能够在水中保持性能稳定，抗腐蚀性较好。因此，近年来，水系可充电的锌二次电池越来越受到人们的关注。特别是，金属锌负极具有较低的氧化还原电位 ( $-0.76\text{ V}$ )，较高的理论比容量 ( $820\text{ mAh g}^{-1}$ ) 以及可回收性等优点，使得可充电的水系锌电池更具吸引力。

然而，水系锌电池存在系列科学问题亟需解决，其中包括：(1) 在水系锌离子电池充放电过程中，由于锌负极表面不均匀的电场分布和吸附在锌表面的锌离子不受限制地二维扩散，造成不均匀锌沉积，从而形成枝状沉积物，并且随着循环次数的增加，锌负极表面形成枝晶。进一步地，锌枝晶的形成容易刺破隔膜，引起电池短路。同时，锌枝晶的形成使得锌电极厚度不均，造成电极变形，部分枝晶会从锌表面断裂，导致“死锌”的产生，使电池整体的电化学性能降低。(2) 充放电过程中，锌负极在水系电解液中容易发生自腐蚀和电化学腐蚀现象。同时，锌腐蚀过程伴随着析氢反应。而在密封电池内，由于氢气的不断产生使得电池内压不断增加，会导致电池胀裂及电解液的泄露等问题。因此，如何解决以上提及的系列问题，是实现水系锌基电池实用化应用的关键。

本研究团队开发了一种低成本、快速、通用的电沉积合成界面层技术制备了系列具有功能表面结构的三维锌基合金界面层材料，并详细探讨了基于不同电解液体系下锌的沉积/溶解等反应机制。1-4 实验结果表明，通过引入三维结构锌基合金负极表面有利于高效调节锌沉积/溶解过程的反应动力学，抑制锌枝晶的形成。优化后的系列界面材料在不同的水系电解质体系中具有优异的电化学性能，可以实现高安全、长循环、高性能水系锌离子电池。该研究作为抑制金属基负极枝晶生长，稳定电极/电解液界面提供新的有效策略。同时这种快速电沉积技术制备水系锌基电池关键材料的深入开展能够为水系电池的电极材料的设计、合成及改性提供有价值的参考。

## 参考文献

- [1] B. He, F. Zhang, Y. Xin\*, C. Xu, X. Hu, X. Wu, Y. Yang\*, H. Tian\*, Nature Reviews Chemistry 2023, 7, 826–842.
- [2] H. Tian, G. Feng, Q. Wang, Z. Li, W. Zhang, M. Lucero, Z. Feng, Z. Wang, Y. Zhang, C. Zhen, M. Gu\*, X. Shan\*, Y. Yang\*, Nature Communications, 2022, 13, 7922.
- [3] H. Tian, Z. Li, G. Feng, Z. Yang, D. Fox, M. Wang, H. Zhou, L. Zhai, A. Kushima, Y. Du, Z. Feng\*, X. Shan\*, Y. Yang\*, Nature Communications, 2021, 12, 237.
- [4] G. Feng†, J. Guo†, H. Tian†, Z. Li, Y. Shi, X. Li, X. Yang, D. Mayerich\*, Y. Yang\*, X. Shan\*, Advanced Energy Materials, 2022, 12(3), 2103484.

## A02-2055

**A functional additive in hydrogel electrolyte towards ultra-long-life rechargeable zinc-ion batteries**

Qianyu Zhang\*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University

Aqueous zinc ion batteries are a promising energy storage device due to their safety and abundant resources. However, the growth of Zn dendrite and severe side reactions inhibit the practical application. In recent years, gel-electrolyte has become a potential strategy to suppress interfacial corrosion and stabilize the Zn anode effectively. Herein, a functional gel electrolyte with TMU is used to reshape the  $Zn^{2+}$ -solvation structure, which can suppress the growth of Zn dendrite and  $H_2$  evolution reaction (HER). Also, the bonding interaction between the polyvinyl alcohol (PVA) and TMU enhances the  $Zn^{2+}$  reaction kinetics, achieving uniform zinc deposition. As a result, cells using T-P gel electrolyte exhibit stable cycling (Zn//Zn symmetric cell steadily runs over 2000 h), and high reversibility (Coulombic efficiency is up to 99.5%). Moreover, the Zn|| $NH_4V_4O_{10}$  cell exhibits a 96.45% capacity retention after 1000 cycles at  $2 A g^{-1}$ , which is much better than that of Liquid electrolyte and P gel electrolyte. Our work provides an effective strategy to stabilize the Zn anode and construct the  $Zn^{2+}$  solvation structure, which is essential to achieve high-performance AZIBs.

## A02-1491

**水系铵离子电池**

宋禹\*

东北大学

水系电池的载流子 (charge carrier) 通常为金属阳离子, 例如锂离子 ( $Li^+$ ), 钠离子 ( $Na^+$ ), 锌离子 ( $Zn^{2+}$ ), 镁离子 ( $Mg^{2+}$ ) 等。比之金属阳离子, 非金属铵离子 ( $NH_4^+$ ) 作为电池载流子, 具备其独特优势: 第一, 资源丰富。铵离子由氮、氢两种元素组成, 空气中含有约 78% 的氮气, 而氢则可通过电解水或天然气重整获得。第二, 价格低廉。我国合成氨工业发展平稳, 铵盐的生产具备成本优势。第三, 铵离子摩尔质量轻 ( $18 g mol^{-1}$ ), 水合离子半径小, 有望实现快速离子输运。因此, 为满足爆发式增长的新能源市场需求, 进一步降低电化学储能成本, 本团队开展水系铵离子电池的基础研究工作。近年来, 针对新型铵离子储能体系中涉及的载流子-电极材料氢键作用调控、构效关系与储能机制研究进行科学探索。主要研究内容有:

## (1) 电沉积氧化锰材料的铵离子存储机理研究

首次提出电化学奥斯瓦尔德熟化机制, 采用电沉积技术制备层状氧化锰多级结构电极, 并以其为研究模型, 探究其铵离子电化学存储性能。研究表明, 铵离子可与层状氧化锰形成氢键相互作用, 并实现层间可逆嵌入、脱出, 比容量可达  $176 mAh g^{-1}$  (电流密度  $1 A g^{-1}$ )。铵离子电解液种类、浓度均对氧化锰电化学性能产生关键影响。该成果发表在化学学科顶刊 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 133, 5782-5786 (他引 125 次) 上, 入选 ESI 前 1% 高被引论文。此项研究促使我们制备新型储铵电极材料, 进一步提升材料电化学性能, 探究氢键化学在铵离子电池中的重要应用。

## (2) 构建电极-电解液共价界面提升磷酸锰电极材料储铵性能

本工作设计了一种多孔结构无定型磷酸锰材料, 用于高性能水系铵离子电池。研究人员首先探究了电沉积磷酸锰材料由结晶态到无定型态的转变过程。研究表明, 电沉积磷酸锰  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$  在乙酸铵水溶液中不稳定, 在充放电过程中经历溶解-沉积过程, 最终生成结构稳定的无定型磷酸锰材料  $(NH_4)_{0.27}MnO_{1.04}(PO_4)_{0.28}$ 。无定型磷酸锰电极在  $1 M$  乙酸铵电解液中,  $1 A g^{-1}$  的电流密度下可输出  $299.6 mAh g^{-1}$  的高比容量, 此数值高于已报道的其他铵离子存储电极。谱学结果证明, 磷酸锰电极中锰原子为活性中心, 在充放电过程中, 可实现 1.4 电子转移。此外, 乙酸铵电解液对提升材料电化学性能起到关键作用。乙酸根强配位效应可与电极表面锰原子配位, 形成电极-电解液共价界面, 调控磷酸锰电极表面空间、电子结构, 从而提升电极材料的电化学储铵性能。该工作首次探究了无定型磷酸锰材料的电化学储铵性能, 提出了电极表面配位环境在水系铵离子电池中的重要作用, 为探究金属氧化物、氢氧化物电极-电解液界面过

程提供良好借鉴。相关成果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 134(37): e202207711.

### (3) 高浓度醋酸铵电解液用于水系铵离子电池

申请人及团队成员从电解液的浓度出发, 讨论了不同浓度 (1~20 mol kg<sup>-1</sup>) 的醋酸铵电解液对氢缺陷钴镍双氢氧化物材料电化学储铵性能影响。研究表明, 在 15 mol kg<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 电解液中电极材料性能最优。电化学、光谱学结合理论模拟结果证实了不同浓度电解液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>溶剂化结构与材料性能的内在关联。在高浓度电解液中, 醋酸根取代部分水分子, 参与到 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的溶剂化鞘层中, 导致溶剂化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子与电极材料化学吸附作用增强。此外, 本文首次建立放电过程中的铵离子部分脱溶剂模型, 电极表面吸附的醋酸根和水分子不参与脱溶剂化, 而是与电极表面的氢氧化物结合, 从而实现了低能量的脱溶剂过程, 加速铵离子由电极表面到体相的扩散过程。该研究揭示电解液浓度-溶剂化结构-电化学储铵性能之间关联, 对于高浓度的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>基电解液的电极-电解液界面储能过程提出了新的认识, 为电极-电解液界面模型建立及相关构效关系研究提供重要指导意义。该成果发表在英国皇家化学会化学学科旗舰期刊 *Chem. Sci.*, 2024, 15, 220-229 上。

此外, 本团队系统研究了氢缺陷钴镍双氢氧化物电极材料在含有不同阳离子醋酸盐电解质中的电化学性能 (醋酸铵、醋酸钾、醋酸钠) [*Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34, 2310437]。结果表明, 与传统金属阳离子相比 (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>), 以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为载流子的电荷存储过程具有更高的放电平台、更小的电化学极化和更大的放电容量。这与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-电极材料之间的强相互作用以及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子的低扩散势垒有关。

## A02-3119

### 功能分子调控高安全水系锌离子电池的关键作用研究

陈月皎\*

中南大学

大规模储能器件是实现可再生能源高效存储的有效途径。水系锌离子电池具有高安全性, 低成本和高理论容量等优势, 是极具发展潜力的新型电网级储能器件。但高活性的水分子对锌离子电池构成威胁, 会导致锌金属负极枝晶生长和界面副反应发生而过早失效, 限制了水系锌离子电池的实际应用。针对以上问题, 本报告从有机分子功能化使用的角度出发, 利用有机分子携带的功能活性单元, 调控锌离子和水分子的电化学行为, 以达到无枝晶和抑制副反应的高循环寿命效果, 结合多尺度表征与理论计算深入探究了界面电化学行为及演化机制, 揭示电极/电解液界面优化对锌负极反应动力学和反应稳定性影响规律。

## A02-1862

### 水系电化学储能及多功能传感器件

李鸿鹏\*

扬州大学机械工程学院

便携式和可穿戴电子器件的快速发展, 极大地刺激了现代社会对高安全电化学储能器件及多功能传感设备的需求。水系锌离子电池具有成本低廉、安全性高、环境友好等优点, 在规模化储能系统方面具有较好的应用前景。然而, 锌金属负极表面反应活性强, 在传统弱酸性电解液中会产生严重的析氢、钝化、腐蚀等副反应; 同时, 不均匀的金属沉积更会导致枝晶的不可控生长。因此, 如何构筑稳定的电解液-电极界面, 并诱导锌的均匀沉积, 对水系锌离子电池电化学性能的提升具有重要意义。另外, 如何保证材料优异的本征性能的同时引入新功能性, 以及选择何种科学且高效的制备方法是构建高性能多功能传感器件的主要难点。本报告将以设计合成新型纳米复合材料为出发点, 利用结构调控、表界面修饰等手段, 构建高性能水系电化学储能及多功能传感器件。

## A02-518

### Functionalization strategies of transition metal compounds for flexible electrochemical energy storage applications

Shude Liu\*

Donghua University

Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University  
Engineering Research Center of Technical Textiles, Ministry of Education, Donghua University

Supercapacitors have garnered significant attention for energy storage applications due to their advantages, including fast charge-discharge rates, high power density (up to  $10^2$ – $10^4$  W kg<sup>-1</sup>), prolonged cycle life (achieving  $10^4$ – $10^6$  cycles), and superior safety. However, prevalent challenges in supercapacitors include low energy density and rapid capacity deterioration at high current densities, which hinder electronic devices from achieving extended life. Electrode materials are pivotal components within supercapacitors, wielding significant influence over their electrochemical performance. Transition metal compounds (TMCs) have emerged as promising candidates for constructing high-energy-density supercapacitors due to their redox activity and substantial theoretical specific capacity. Nevertheless, these materials commonly face issues such as low electronic conductivity, sluggish ion transport at the electrode/electrolyte interface, and significant volume variations induced by ion shuttling, leading to reduced specific capacitance, inferior rate performance, and compromised cycling stability. Therefore, it is essential to devise meticulous structural design schemes and advanced optimization strategies to enhance the energy storage performance of such electrode materials. Here, we systematically explored the application of TMCs in supercapacitors, with a focus on structural design and performance enhancement.

**A02-5951**

### 水系锌离子电池研发进展

康飞宇\*

清华大学深圳国际研究生院

水系电池以金属盐的水溶液作为电解液，具有本征安全、低成本、环境友好等优势。构建高价态离子水系电池，是高安全长寿命储能电池研发的重要途径。报告人团队于 2012 年率先发现了中性电解质水溶液中锌离子在二氧化锰隧道内可逆的嵌入/脱出机制，发明了水系锌离子电池，该成果提出了高安全储能电池的解决路径。陈立泉院士、陈军院士、Husam N. Alshareef 教授等在学术报告和论文中均指出康飞宇及其团队是锌离子电池的发明者。相关成果“高安全性二次电池关键材料研究”获 2019 年广东省自然科学一等奖。报告人作为项目负责人还承担了国家重点研发项目“本征安全、宽温域水系金属离子储能电池”。

报告人团队率先发现并揭示了中性电解质水溶液中 Zn<sup>2+</sup>在 MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等正极材料中的可逆嵌入和脱出机理，发明了高功率、低成本和高安全的可充电锌离子电池。开拓了锌离子电池这一重要研究方向，并将该原理拓展到 Ni<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等多价离子的存储，为多价态离子电池的发展奠定了理论基础。针对锌金属负极在弱酸性溶液中的易腐蚀和枝晶生长等问题，提出了高稳定锌负极的界面反应调控方法，通过构筑复合界面调控了锌离子界面反应和沉积动力学，抑制了电解液分解和腐蚀副反应以及锌枝晶生长，获得了具有优异大倍率充放电性能和稳定性的锌离子电池。

报告人团队获美国和中国发明专利 10 件，已转化于全球首家专门从事水系锌离子电池研发生产的深圳市寒暑科技有限公司，完成了千瓦时级储能系统样机验证。本报告将结合报告人团队的研究，详细介绍水系锌离子电池的近期研发进展和产业化难点。

**A02-9513**

### Wiley 物质科学期刊论文写作与发表

王欢

Wiley

通过本讲座，希望听众可以更清楚地了解编辑在对文章初审时所关注的问题，以及论文写作、投稿等需要注意的事项，从而帮助作者撰写一篇更加吸引读者的论文，提高论文被接收的概率。报告中也会介绍文本抄袭的判断标准以及 WILEY 相关期刊介绍。

**A02-3302****安全高能水系电化学：从基础到应用**

晁栋梁\*

复旦大学

配备锂离子电池的手机、电动汽车、储能电站近年接连发生自燃、爆炸等安全事故，这些引起了人们对电池安全性的高度关注。目前，我国 70% 的锂资源都依赖进口，开辟新赛道，不受资源限制的新型安全电池技术至关重要。面向国家对新一代安全电池技术的迫切需求，积极响应总书记发展新质生产力的号召，晁栋梁所带领的 eAB 团队致力于发展具有本征安全、低成本特性的新型水系电池。跳出现有电池体系及方案，该报告将从水系电池面临的瓶颈——能量密度出发，以电化学反应的基本单元——氧化还原反应电对的精细调节为核心，以设计制备稳定可逆的多电子转化反应为手段，发展电化学反应路径可控定制与追踪方法、创制高容量高电压反应电对、构筑新型水系电池，最终为高比能水系电池设计提供系统的器件化解决方案。

**A02-3350****Charge carriers beyond Zn-ions in aqueous Zn batteries**

Minghao Yu\*

Technische Universität Dresden

Rechargeable aqueous batteries have emerged as an attractive sustainable technology for grid-scale energy storage due to their advantages in safety, cost efficiency, scalability, and low environmental impacts. Among the various aqueous battery options, aqueous zinc batteries (AZBs) assembled with mild aqueous electrolytes are particularly promising. They utilize low-cost, high-capacity ( $820 \text{ mAh g}^{-1}$ ), and aqueous electrolyte-compatible (redox potential of  $-0.76 \text{ V}$  vs. standard hydrogen electrode) Zn metal anodes directly. However, the sluggish kinetics of  $\text{Zn}^{2+}$  as the dominant charge carriers in AZB cathodes often result in suboptimal charge-storage capacity and durability, posing a significant challenge to the practical implementation of AZBs. In this presentation, I will discuss our latest study on charge carriers for AZB cathodes, including interlayer engineering of  $\alpha\text{-MoO}_3$  to enable selective hydronium ion intercalation [1], a proton-selective interfacial coating strategy to achieve high-mass-loading AZB cathodes [2], and the development of a tellurium redox-amphoteric conversion cathode chemistry utilizing both  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  as charge carriers [3].

[1] *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 896-903.

[2] *Nat. Commun.* 2024, 15 (1), 2139.

[3] *Adv. Mater.* 2024, e2313621.

**A02-7173****磷酸氧钒正极材料设计及其在水系锌电池中的储能研究**

孙筱琪\*

东北大学

二次水系锌电池安全性高、成本低，在大规模能量存储中有很好的应用前景。聚阴离子型正极因其诱导效应，可提供高氧化还原电位，是极具潜力的正极材料。但研究发现，这类材料在水系锌电池中随循环进行电位逐渐下降，且锌离子在晶格中传导较慢，这严重限制了聚阴离子型正极的储能性能。本文针对磷酸氧钒正极材料开展研究，发现因电解液中水活性不同，正极电位衰减源于磷酸根从结构中脱出而失去诱导效应、或钒在结构内迁移导致诱导效应减弱。基于以上过程，设计双盐高浓度电解液及深度充电策略，保证了正极结构的稳定性及其在水系锌电池中的高电位稳定循环。此外，在磷酸氧钒晶格中引入互变异构体柱撑，帮助屏蔽嵌入  $\text{Zn}^{2+}$  的电荷，促进其在晶格中的迁移，有效提升了正极的储能容量和动力学性能。

[1-3]

## 参考文献

- [1] H.-Y. Shi, Y. Song, Z. Qin, C. Li, D. Guo, X.-X. Liu, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 16057.
- [2] H.-Y. Shi, Q. Jiang, T. He, W. Wu, S. Wang, X.-X. Liu, X. Sun, *ACS Energy Lett.* 2023, 8, 5215.
- [3] Q. Jiang, W. Zhao, S. Wang, W. Wu, H.-Y. Shi, X.-X. Liu, X. Sun, *Energy Storage Mater.* 2024, DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103494.

## A02-3327

## 安全高能卤素电池

李新亮\*

郑州大学

储能需求日益复杂化,有机锂电池存在内在的安全和成本问题,不适用于对安全性或/和成本要求苛刻的应用场景。本征安全的水系锌卤素电池是填补安全储能市场的一种极具应用前景的储能体系。然而,当前单质型卤族正极的热动力学缺陷以及陈旧的单电子储能机制极大地禁锢了水系锌卤素电池的电化学性能和规模化应用。针对这两个关键科学问题,团队提出开发高电化学活性卤族化合物的替代策略,并在此基础上发展适用于水系电解液环境的新型两电子转化机制,激发卤族化合物正极的电化学性能,补足放电容量小、输出电压低的短板,实现能量密度的倍数级提升,最终构建高安全、低成本、高性能、可规模化应用的水系锌卤素电池。

## A02-5330

## 能源材料界面模拟与设计

张宝\*

电子科技大学

能源材料界面和反应是电化学储能器件的核心,其中一个关键科学问题是界面电化学过程微观认识与调控,对器件机理解析以及性能提升都尤为重要。然而,常规表征的时间和空间分辨率不足,难以表征动态、微区的界面电化学反应过程,极大地制约了先进电化学储能器件研究。开展微观尺度的理论计算与模拟,拓展机理探究和材料设计手段,对电化学储能技术发展有显著意义。在本报告中,报告人将汇报近年来针对能源材料表界面的模拟与调控相关工作,包括[1]表界面共优化的锌金属电池电解液模拟与设计;[2]、金属/SEI 界面模拟与匹配设计;[3]以及界面动态过程研究。上述研究,为电极界面过程研究及发展高性能电池提供理论和技术基础。

## A02-4179

## 水系钠锌离子储能电池的研制与应用探索

刘宇\*

中国科学院上海硅酸盐研究所

基于钠离子、锌基储能材料的水系电池具有高安全性、低成本等优势,作为一类新型储能电池体系备受关注。本工作从新型电解质(液)体系开发、储能材料设计、电池结构优化出发,开发了一系列新型水系钠锌电池体系,并开展了应用探索。具体研究内容如下:基于双交联网络结构和明胶的 Hofmeister 增强效应,开发了抗拉强度为 16 MPa 的准固态电解质;通过亲疏水平衡和刚柔性结合的创新性思路,设计出一种新型隔膜材料 P/FS-Z,可实现高达 12 Ah/cm<sup>2</sup> 的超高累积沉积容量,并在 80% Zn DOD 下实现 700 小时的长循环寿命,在(近)中性水系锌电池中可作为高性能低成本隔膜材料。聚焦低成本锰基正极材料,首次提出了一种高可逆有机配体稳定 Mn<sup>3+</sup>,同时提高电池电压的策略,解决了传统无机锰氧化物正极材料所面临的低电压以及 Mn<sup>3+</sup>歧化/溶解反应等问题,实现了 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>转化反应储能新机理, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>反应不仅展现出高电压 1.67 V (vs. Zn<sup>2+</sup>/Zn),而且赋予了水系锌金属电池高能量密度(600 Wh/kg);通过引入高浓度 Cl<sup>-</sup>与 Mn<sup>3+</sup>配位,改变了 Mn<sup>3+</sup>的溶剂化结构,实现了[MnCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>/[MnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>全络合态液相转化反应,可稳定循环超过 13000 次,为水系锰基液流电池的发展提供了新的思路。聚焦普鲁士蓝正极材料,利用沉

淀转化法合成普鲁士蓝，实现形貌和铁氰根空位的协同调控，揭示了铁氰根空位与普鲁士蓝理论比容量的内在关联，获得了能量密度为 500 Wh/kg 的铁基普鲁士蓝；阐明了普鲁士蓝间隙水与过渡金属元素配位、抑制其溶出、降低容量衰减的机理，并设计了水-聚乙二醇均衡电解液，有效地实现了间隙水的补充，同时避免了水分解、腐蚀等副反应的发生，实现了不同种类普鲁士蓝类似物在水系钠离子电解液中 10000 次的稳定循环。

基于钠离子电池体系研制的产品，通过了 UL1973 认证，目前建设了百兆瓦时产线，产品主要应用于分布式储能（光伏+储能应用模式），备电等。研制出 Ah 级的水系锌离子电池样机，目前已完成 1 MWh 的水系锌基储能电池产线建设，开展中试放大和 400 kWh 系统的示范推广。

## A02-7074

### 水系卤素电池

梁宵\*

湖南大学

水系电池是发展低成本、高比能、高安全储能电池的重要方向之一。传统锌基电池采用嵌入型正极材料，其储锌容量低且动力学过程较慢，与锌负极的高容量特性不匹配，不能充分发挥水系锌电池的真正优势。依据卤素电极反应的电极电势，它们即可作为载流子构筑电池，如氯离子电池、氟离子电池等；又可作为电极活性物质存储能量。由于卤素的可溶性，卤素电极反应一般具有较快的动力学，已经广泛应用于各类电池（如 Zn-I<sub>2</sub>，Li-I<sub>2</sub>，Zn-Br<sub>2</sub> 等）。

利用卤素多价态特征，我们设计了电解液的溶剂化结构，实现了碘、溴的四电子连续转化过程。高价态转化相比于传统两电子过程，具有更高的反应电位。因此该四电子连续转化过程使得卤素电池的容量翻番，显著提升了电池的能量密度。

本报告将详述我们在水系卤素电池方面的思考和进展。

## A02-1820

### 水系锂离子电池的电解液设计

徐吉健\*

香港城市大学

水系锂离子电池具有安全、低成本和环境友好等优点，为了与商业有机电解液竞争，迫切需要一种超越“盐包水”(WISE)的水系电解液，其盐浓度较低(<5.0 m)，电化学稳定性窗口较宽(>3.0 V)。在此，我们设计了一种不易燃的三元共晶电解液，通过形成稳定的固体电解质相(SEI)，将盐浓度从 WISE 中的 21m 降低到 4.5 m，并将电化学稳定性窗口扩大到>3.3 V，使用 4.5m 水系电解液的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>||Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 软包电池实现了 500 次循环的优异性能。研究探索 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>||Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的质量能量密度、自放电和工作温度范围等关键因素。报告旨在展示安全、低成本、高能量的水系锂离子电池实际应用的可能性并对该领域进行展望。

## A02-981

### 锌沉积形貌与析氢速率的关系

陈擎\*、易至宾

香港科技大学

锌沉积形貌不均和析氢反应，是水系锌电池循环寿命短、库伦效率低的两个主要原因。本报告将讨论这两者间的密切关系。以硫酸锌体系为例，通过电镜、原位光学显微镜、原位电化学质谱表征，我们发现低电流沉积的条件下，苔藓状锌的生长与析氢速率的线性上升同时发生。两者间的关联可以用结构演化的几何模型进行量化分析，其结果也与半电池中测得的库伦效率损失一致。基于此结果，我们进一步用添加剂证明，抑制苔藓状锌沉积对于析氢反应的抑制、电池的稳定性循环的重要性。

## A02-7723

## 高比能长寿命水系锌碘电池

梁国进\*

深圳理工大学

高安全性、低成本和长寿命是规模储能系统关注的三大核心要素。水系电池技术是当前新型储能电池技术领域的热点方向之一，其中水系锌碘电池不仅具有本征安全性能并采用储量丰富的金属锌和碘等原材料，使其在规模储能的安全性和经济性方面具备了优势，还具有高理论比容量和高电化学反应活性，能够实现高能量和高功率密度等优异的电化学性能。然而，目前正极的碘载量较低，导致实际能量密度低，难以发挥锌碘电池的高理论能量密度优势。提高碘正极的载量会造成电极反应动力学缓慢并加速多碘离子产物从宿主材料中溶出，导致电池极化电压大、自放电和库伦效率低等问题。另一面，高载量碘正极需要大面容量锌负极与之匹配，但在此条件下锌负极由于界面处的离子通量不均导致枝晶生长、析氢等副反应，从而造成正负极短路和电解液持续消耗，影响电池循环稳定性。针对上述问题，该报告将以调控正负极材料的电荷存储行为切入点，实现了正负电极稳定化，构筑出高比能长寿命的锌碘电池。

## A02-8167

## 水系锌电池正负极界面协同调控研究

杨阳\*

厦门大学

水系锌电池具有高安全性、低成本、环境友好等优势，但是其正负极与水系电解液接触之后，界面处于不稳定状态。在锌金属负极侧，存在枝晶生长、HER 副反应和界面钝化的问题；而在正极侧存在质子共嵌入导致的界面副产物积累和正极溶解问题。针对这些关键科学问题，我们聚焦于水系锌电池的正负极界面协同调控，力争同时实现正负极结构和界面的稳定化，推动高安全、长寿命水系锌电池的发展。

## A02-1070

## 锌金属负极的晶面取向调控研究

曹金\*

三峡大学

随着规模储能需求的持续增长，对储能设备的安全性和经济性提出更高要求。水系锌离子电池由于其低成本、高安全性等优点，被认为是未来大规模储能系统中最有潜力的候选者。然而，锌金属负极在电化学循环过程中易产生枝晶和界面副反应，严重制约了水系锌离子电池的进一步发展。由于锌的六方最密堆积结构，存在不同生长取向的晶面，而且晶体的生长取向将直接影响锌的沉积形貌。因此，调控特定取向的晶面优先沉积，在锌负极表面形成统一形貌且致密有序的沉积层，可以有效抑制锌枝晶。近年来，水平取向的(002)晶面由于其平坦的正六边形表面和较好的热力学稳定性(低表面能:  $0.067 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ , 高溶解能:  $1.72 \text{ eV}$ ), 对锌枝晶和界面副反应表现出明显的抑制作用, 被广泛研究。然而, (002)晶面的高热力学稳定性也意味其具有低的化学反应动力学, 需要更大的极化或能量来驱动(002)晶面上的离子传输。相比之下, 垂直取向的(100)晶面具有较高的表面能( $0.118 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ )和较低的溶解活化能( $1.16 \text{ eV}$ ), 表明(100)晶面具有更高的电化学反应活性。当(100)晶面作为择优取向时, 会沉积为垂直于基底的矩形薄片, 并沿水平方向致密排列, 达到抑制锌枝晶生长的效果。此外, 由于(100)晶面上较快的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 反应动力学, 其在与 $\text{H}^+/\text{H}_2$ 的竞争反应中较(002)晶面更占优势, 导致析氢等副反应被抑制。因此, 调控锌原子以垂直取向的(100)晶面优先沉积, 不仅可以抑制锌枝晶和界面副反应, 而且可以保证锌界面上的高反应活性和快速的沉积/剥离动力学, 实现高性能、长寿命的锌金属负极。基于此, 报告人开展了一系列关于高反应活性(100)晶面的调控研究。

参考文献

[1] Cao, J. Energy Environ. Sci., 2022, 15(2): 499-528.

- [2] Cao, J. *Adv. Energy Mater.* 2023, 2302770.  
[3] Cao, J. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 2101299.  
[4] Cao, J. *Adv. Funct. Mater.* 2024, 2401537.  
[5] Cao, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024.

## A02-7932

### 有机物电极在电化学能量存储与转化中的应用

王永刚\*

复旦大学

具有共轭结构的有机物的 C=O 基团能够通过可逆的烯醇化过程储存电荷(如  $C=O + Li^+ + e^- \leftrightarrow C-O-Li$ ), 因此可以被用做电极活性材料。与传统电极相比, 有机物电极不受金属矿产储量的限制, 具有可持续发展的特性, 更为重要的是, 部分有机物分子或聚合物表现环境友好的特性。

本报告将介绍课题组在有机物电极电荷储存机制方面的研究工作, 具体包括单价( $Li^+/Na^+$ )、多价( $Mg^{2+}/Zn^{2+}$ )金属阳离子和质子( $H^+$ )的可逆储存所涉及的界面电化学, 并利用这些储能机制和相应的界面特性, 发展出一系列具有超长寿命的锌-有机物电池, 低温/宽温有机物电池, 有机物液流电池, 以及基于有机物电极质子缓存机制的分步-无膜电解水技术[1-6]。

- [1] Chen, L.; Dong, X.; Wang, Y.; Xia, Y. *Nat Commun.* 2016, 7 (1), 11741.  
[2] Ma, Y.; Dong, X.; Wang, Y.; Xia, Y. *Angew Chem Int Ed.* 2018, 57 (11), 2904-2908.  
[3] Ma, Y.; Guo, Z.; Dong, X.; Wang, Y.; Xia, Y. *Angew Chem Int Ed.* 2019, 58 (14), 4622-4626.  
[4] Wang, N.; Dong, X. L.; Wang, B. L.; Guo, Z. W.; Wang, Z.; Wang, R. H.; Qiu, X.; Wang, Y. G. *Angew Chem Int Ed.* 2020, 59(34), 14577-14583.  
[5] Kong, T. Y.; Liu, J.; Zhou, X.; Xu, J.; Xie, Y. H.; Chen, J. W.; Li, X. F.; Wang, Y. G. *Angew Chem Int Ed.* 2023, 62, e2022148.  
[6] Huang, X.; Qiu, X.; Wang, W.; Li, J. J.; Li, Z.; Yu, X. M.; Ma, J.; Wang, Y. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145(47),

## A02-7071

### 高性能、长寿命水系锌离子电池构筑及其稳定机制研究

秦家千\*

Chulalongkorn University

水系锌离子电池由于锌金属 (Zn) 理论比容量高、资源丰富且价格低廉, 以及水系电解液的高离子电导率和高安全性等诸多优点, 被认为是未来大规模储能系统最有潜力的候选者。然而, 尽管水系锌离子电池具备众多优势, 其发展依然面临着重大挑战, 比如锌金属负极在沉积过程中的枝晶生长以及由水诱发的界面副反应 (析氢、腐蚀、钝化等), 均会导致库伦效率降低、容量衰减、电池短路等问题, 严重影响了水系锌离子电池的使用寿命和未来的应用前景。为了解决这些问题并开发长寿命、高能量密度的水系锌离子电池, 本人从材料结构设计、制备工艺优化、电解液优化、理化特性及电化学性能表征和机理研究等方面展开研究, 并取得了一些研究成果, 具体如下:

(1) 开发高性能正极材料并揭示它们的储锌机理, 包括  $H_{3.78}V_6O_{13}$  (*Adv. Funct. Mater.* 2023, 2307270.)、 $Ni^{2+}$  掺杂的  $Mn_2O_3$  (*Adv. Funct. Mater.* 2021, 2009412.)、富氧缺陷  $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot 8H_2O$  (*Nano Energy*, 2021, 84: 105876.)、隧道型  $H_xV_2O_5$  (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14: 7909-7916.)、 $WO_3/WC$  混合物 (*Chem. Eng. J.* 2021, 426: 131893.)、 $MnO_2$ /石墨混合物 (*Appl. Surf. Sci.*, 2020, 534: 147630.)、富氧缺陷  $V_2O_5$  (*Mater. Today Energy*, 2021, 100824.)、 $V_5O_{12} \cdot 6H_2O$  (*J. Alloys Compd.*, 2023, 937, 168335.) 等。

(2) 优化电解液成分以抑制锌枝晶和界面副反应, 包括调节  $Zn^{2+}$  溶剂化结构 (*Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 499-528.)、界面配位效应 (*Adv. Energy Mater.* 2023, 2302770.)、无机胶体电解质 (*Nano Energy*, 2022, 93, 106839.)、单宁酸添加剂 (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15: 45045-45054.)、EDTA 添加剂 (*Adv.*

Powder Mater., 2022, 1(1): 100007.)、甘露醇添加剂 (J. Mater. Chem. A 2023,11: 3779-23786.) 等。

(3) 操控锌沉积的晶体学取向, 实现无枝晶的锌金属阳极, 包括氧化石墨烯/纤维素隔膜 (Adv. Energy Mater., 2021, 2101299.)、氧化石墨烯改性玻璃纤维隔膜 (J. Mater. Chem. A 2020, 8(18): 9331-9344.)、调节界面电场 (Nano Energy, 2021, 106322.)、砂纸磨削锌阳极 (J. Alloys Compd., 2023, 957, 170323.) 等。

以上研究为高性能锌离子电池的发展提供一定的理论指导和技术支持。未来, 我们将继续关注水系锌离子电池正极材料、电极/电解液界面, 并进一步发展长寿命、高性能的水系锌离子电池。

## A02-7880

### 通过调控电解液溶剂化结构实现低温环境下稳定的锌离子电池

杨成浩\*<sup>1</sup>、游瞬璋<sup>1</sup>、邓强<sup>1</sup>、王子鸣<sup>1</sup>、储有奇<sup>1</sup>、徐云凯<sup>2</sup>、陆俊<sup>2</sup>

1. 华南理工大学
2. 浙江大学

金属锌是水性锌离子电池的重要负极材料。然而, 枝晶生长、水引发的副反应和水系电解液在低温下的结冰问题是阻碍水性锌离子电池商业化的主要障碍。本工作提出四氢呋喃 (THF) 作为电解液添加剂, 来提高锌负极的可逆性和稳定性。理论计算和实验结果表明, 在水系电解液中引入 THF 可以优化溶剂化结构, 有效缓解水分子引发的副反应, 使锌负极免受腐蚀。此外, THF 可以作为氢键受体与水分子相互作用, 大大降低电解液中游离水分子的活性, 提高锌负极的低温电化学性能。因此, 锌负极在 27 °C 和 -10 °C 分别实现了 2800 小时和 4000 小时的循环稳定性 ( $1.0 \text{ mA cm}^{-2}/1.0 \text{ mAh cm}^{-2}$ )。全电池在 27 °C 和 -10 °C 下也表现出优异的循环稳定性和倍率性能。这项工作有望为调节水性电解液和实现高稳定性、可逆性的锌离子电池提供一种新的思路。

## A02-6881

### 水系锌离子电池的关键材料及界面设计

韩翠平\*

深圳理工大学

水系锌离子电池具有安全性高、锌储量丰富、制备工艺简单、锌负极电位低 ( $-0.763 \text{ V vs. SHE}$ ) 和锌理论容量高 ( $820 \text{ mA h g}^{-1}$ ) 等优势, 是一种具有很大应用前景的新型储能电池。但是  $\text{Zn}^{2+}$  具有高电荷密度, 同时水合锌离子具有较大的半径 ( $\sim 4.2 \text{ \AA}$ ), 导致与宿主电极材料产生强烈的静电相互作用, 诱发严重的电极极化、容量衰减等问题, 现有电极材料的储锌性能仍不理想; 此外, 锌负极的枝晶生长和相关的副反应是其商业化应用中面临的巨大挑战。

我们围绕锌离子电池关键材料及其界面开展了系列研究工作, 发展了高离子电导、高机械强度的锌离子凝胶电解质, 将凝胶网络中的自由水转化为结合水, 突破了水系锌离子电池电压窗口低的应用瓶颈; 提出了锌负极诱导的氧化还原聚合技术, 构筑了化学键合的锌负极/凝胶电解质界面, 实现了锌离子/电子的跨界面高效传输, 获得了稳定的锌负极; 发展了氮杂芳环有机正极材料的共轭结构调控技术, 合成出高活性的有机分子晶体和交联导电高分子材料, 实现了锌离子在有机体相材料中的快速迁移, 构筑出高能量密度锌离子电池。

## A02-1522

### 水系多价金属离子电池材料材料

吴兴隆\*

东北师范大学

以多价金属离子作为电荷载体时, 转移单个离子可以获得更高的电量存储, 带来理论上更高的能量密度, 是高比能电化学储能的发展方向之一。然而, 高价态金属离子在存储、迁移等电化学过程中, 仍然面临着电荷密度过大、溶剂化作用力过强、电极材料主体存储适应性不足等问题, 使得相应电池体系的循环稳定性、高功率特性等关键优异储能性能的实现还较为困难。在本报告中, 将重点介绍本研究团队近年来

针对锌、铝等多价金属离子电池开展的系列研究工作：(1) 提出金属电极稳定界面构筑新策略，实现锌金属负极的高效非枝晶化生长，从而开发了多个高性能的锌离子电池；(2) 设计新型的 Janus 粘结剂，同步解决了碘离子溶出和氧化还原动力学缓慢的稳定，为高性能锌碘电池的构建提供了新的研究方向；(3) 提出高熵电极材料稳定多价离子存储的新思路，精准调控制备了低晶格应变（仅 1.2 % 的充放电过程体积变化率）的高熵普鲁士蓝类铝离子电池电极材料，实现了铝离子存储过程的电极材料相变抑制，在铝离子电池中获得了 10000 圈以上循环性能。

## A02-1976

### 水系锌电池电极材料与电解液设计及其低温性能研究

王书华\*

山东大学

以金属锌为负极的水系锌电池近年来得到广泛关注。电极材料中缓慢的离子传输以及锌离子在负极界面不均匀沉积等问题，不仅影响到水系锌电池的常温性能，还极大的影响其低温性能。我们分别从锌电池正极和电解液角度出发，设计了有利于离子传输的电极材料和电解液。通过锌电池正极异质结构，利用界面内建电场促进载流子传输：首先设计了一种由  $\text{Bi}_{12.53}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_{19.85}$  (记为 BiO) 和  $\text{R-MnO}_2$  组成的新型锰基异质结，作为水系锌离子电池正极材料，并提出了正极材料中的动态异质结转化新机制，设计的动态异质结构有效抑制不可逆产物  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的形成，抑制锰溶解，并提高材料中载流子的传输[1]。其次，基于静电自组装策略制备叠层  $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_6+\text{V}_2\text{CT}_x$  异质结构电极材料，在  $-20\sim-40\text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内其具有优异的电化学性能[2]。利用锌离子溶解化结构调控策略，我们将磷酸根基团引入锌离子溶剂化结构，调控界面处锌离子传输，一定程度上抑制锌金属负极的枝晶、析氢反应、腐蚀、副反应等问题[3]。通过在水系锌电池电解液中引入低极性、低粘度的二乙二醇二甲醚调节锌离子的内层溶剂化结构，有利于低温下的去溶剂化过程，并实现了界面处均匀的锌沉积，实现  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  下锌电池稳定循环[4]。

#### 参考文献

- [1] Zhao, X.; Liu, H.\*; Guo Y.-G.\*; Wang, S.\* et al. Energy & Environmental Science, 2024, DOI: 10.1039/D4EE00341A
- [2] Zhang, F.; Liu, H. \*; Wang, S. \* et al. Adv. Funct. Mater. 2024, 2402071.
- [3] Kang, Y.; Liu, H. \*; Wang, S.\* et al. Energy Environ. Mater. 2024, e12707.
- [4] Wei, W.; Xin, S. \*; Wang, S.\* et al. Chem. Eng. J. 2024, 485: 149944.

## A02-6118

### 高性能水系锌离子电池的构建及其在可穿戴器件中的应用

赵江琦\*

四川大学

随着第五代移动通信（5G）和物联网（IoT）技术进步，可穿戴电子产品正向小型化和轻量化方向迅猛发展，开发能够与之相匹配的高性能、超安全的储能器件成为迫切需要解决的问题之一。近年来，水性锌离子电池因其低氧化还原电位、高安全性、无毒性和低成本而引起人们越来越多的关注，这些特点使锌离子电池有望在可穿戴电子领域成为常规电池的替代品。我们通过活性材料结构工程与加工技术优化相结合的策略，制备了一系列高性能水系锌离子电池，并成功将其应用在可穿戴电子领域。例如（1）通过丁基锂快速处理  $\text{MnO}_2$  大大提高水系锌锰电池性能；（2）通过精准电化学嵌锂技术定制多样化水系锌离子电池；（3）稀土掺杂  $\text{MnO}_2$  活性材料，结合丝网印刷工艺优化和界面调控，制备超高能量密度的柔性锌离子微电池；（4）阴阳离子共掺杂  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，同时结合 3D 打印优化策略，构筑超高容量和高能量密度的柔性锌离子电池。将上述水系锌离子电池与传感器结合，集成了多种自供电可穿戴电子系统。（5）基于多功能水凝胶，开发了储能-传感一体化可穿戴监测系统。这些研究作为高性能、超安全水系锌离子电池的开发及其在可穿戴器件中的应用提供了新思路 and 理论依据。

## A02-2431

## 锌离子电池用的多功能凝胶电解质

姚亚刚\*

南京大学

可充电的锌离子电池在低成本的大规模储能中具有重要的应用前景。然而锌负极在水系电解液中存在的枝晶生长、析氢腐蚀和钝化等问题，严重限制了锌离子电池的实际应用。采用含有锌盐的凝胶电解质取代锌盐水溶液一定程度上能缓解锌负极的这些问题，但是较差的机械强度、较低的离子电导率、易盐析和易结冰的性质制约着凝胶电解质在高性能锌离子电池中的应用。课题组设计了几种多功能凝胶电解质来提升锌离子电池的性能。1) 提出了在高曲率纤维表面限域组装“高流动性/高强度”双层凝胶电解质的新策略，消除了凝胶电解质刚度与柔性的冲突；2) 提出了采用分层结构的水凝胶电解质来调控氢离子在电解质材料的分布，实现了高存储容量和长循环寿命的水系锌锰电池；3) 以棉花为原料，正硅酸四乙酯为交联剂，甘油为防冻剂，开发了简便且经济的方法来构建一种全凝胶电解质。获得的水凝胶电解质具有高离子导电性、优异的力学性能、超低冰点、良好的自愈能力、高附着力和良好的耐热性；4) 成功利用富氧聚氨酯的离子跳跃机制有效提升了水凝胶电解质的离子电导率，均匀化了锌离子流，促进了锌离子均匀沉积。同时，原位生成的 SEI 层作为脱溶剂和锌离子通量调制层，构建了高机械稳定和高离子电导的界面，实现了局部电荷均匀分布，有效抑制了界面副反应和锌枝晶的生长。此外，富氧聚氨酯中分层 H 键的作用赋予了水凝胶自修复的性能，可原位修复电池重复充放电过程中电解质的疲劳损伤和裂痕。

## A02-7037

## 锌电池电解质及其界面与界相

王飞\*

复旦大学

水系锌电池兼具高安全和低成本的优势，但是其实际应用受限于较低的能量密度和循环过程中的副反应。锌电池的能量密度低来源于锌负极的低库伦效率和全电池较低的工作电压。我们通过调控电解质的溶剂化结构，将水分子从锌离子的紧密溶剂化结构中排除，从而提高了锌负极的库伦效率，抑制了析氢副反应，实现了锌负极的非过量使用，提高了电池的实际能量密度。研究了正极界面结构对锌离子正极反应机制和动力学的影响，通过对正极表面的双电层结构进行调控，改变了氧气还原的反应路径，首次实现了锌空气电池在中性电解液中的高可逆工作。在此基础上，研究了中性锌空气电池正极催化剂的设计原则，并制备出高性能的催化正极，构建了一种全新的高比能中性锌空气电池器件。

## A02-7974

## 锌电化学存储过程副产物与锌负极界面调控研究

徐茂文\*

西南大学

水系可充锌离子电池在大规模储能方面展现出巨大的潜力，但其在实际应用过程中依然存在许多难点和挑战，以 Zn-Mn、Zn-V 基水系电池为例：正极侧储能机理不清晰导致对活性物质的利用率不高以及效率低下、对副产物在储能过程中的积极或消极作用的认识模糊、活性材料溶解导致循环稳定性下降；负极侧锌枝晶、析氢、腐蚀以及锌利用率低下等问题。针对这些问题，本课题组提出了以下策略：(1) 提出碱式硫酸锌辅助的锰沉积-溶解机制以补充现有的储能机理；(2) 研究碱式钒酸锌的电化学活性以深化钒基正极的储锌机理；(3) 电解液添加剂诱导锌的择优取向以改善锌枝晶问题；(4) 通过 MOF 涂层构建锌负极的物理和化学双重防御机制。由此同时从正极侧和负极侧进行优化以提升水系锌离子电池的电化学性能。

## A02-1963

## 水系卤素正极电池设计与性能研究

黄燕\*

哈尔滨工业大学（深圳）

最近几年来，依靠多级化学转化反应同时获得高容量和高电位，实现高能量密度的可充电卤素电池引起了人们的关注。然而缺乏有效固定卤素物种的材料，限制了上述优势的充分发挥。通过氢氟酸选择性刻蚀层间 Al 元素和层内 Y 元素，制备出了具有传统非电化学活性端基的  $\text{Mo}_{4/3}\text{B}_{2-x}\text{T}_z$  二维材料，该二维材料对碘物种( $\text{I}^-$ 、 $\text{I}_3^-$ 、 $\text{I}_2$ )的吸附能明显高于之前报道的传统碳基碘物种吸附材料；通过熔融盐刻蚀合成了具有电化学活性端基 ( $-\text{Br}^-$ ) 的  $\text{Mo}_{4/3}\text{B}_{2-x}\text{T}_z$  二维材料，并作为碘物种的宿主材料应用于水系锌电池，该电池在 0.4–2.1 V 的电压范围内，分别发生  $\text{I}^-/\text{I}^0$  和  $\text{Br}^-/\text{Br}^0$  的转化反应机制；设计了以对各种碘阴离子物种惰性的有机材料 (PTCDI: 3,4,9,10-萘四甲酰二亚胺) 为负极的新型碘正极电池，利用电解液中的碘，在正负极上增加了一对  $\text{I}^-/\text{I}^0$  的氧化还原反应，使正极容量进一步提升了 75%。

## A02-7954

## 水系锌电池的界面调控和优化

吴超\*

上海理工大学

水系锌电池因其丰富的原材料、环境友好性、高安全性在大规模能源存储领域表现出巨大应用潜力。然而，水系锌电池的实际应用仍然面临一些挑战性问题，如锌枝晶的生长、析氢反应、腐蚀反应等。本研究拟通过合理地调控和优化与锌金属电极相邻的两个关键的上、下界面层，揭示界面层的微结构对锌沉积/剥离行为的影响机制。针对上述问题，通过物理热蒸发法在不锈钢基层上构建一层极薄的铜或银金属表面层 ( $\text{Cu}@SS$  或  $\text{Ag}@SS$ )<sup>[1]</sup>；利用一种非离子的表面活性添加剂 (PEGTE) 在锌金属表面原位构建一层具有分级纳米结构的 SEI 保护层 ( $\text{H-ZnO}$ )<sup>[2]</sup>；在锌电极的上界面设计和构建了由聚合物/二维纳米片组成的人工 SEI 保护层<sup>[3]</sup>、COF 膜保护层<sup>[4]</sup>以及二维纳米片原位沉积形成的保护层<sup>[5]</sup>。以上研究结果为水系锌电池的研发提供新的视角和途径，也为未来水系锌电池的改进提供理论指导。

[1] Y. J. Zhang, C. Wu, *Chem. Eng. J.*, 2021, 416, 128062, ESI 高被引论文.

[2] Y. J. Zhang, C. Wu, *Nano Lett.*, 2022, 22, 8574.

[3] Y. Zhang, C. Wu, *Small Methods*, 2021, 5, 2100650.

[4] K. Wu, C. Wu, *Energy Storage Mater.*, 2020, 51, 391.

[5] Y. J. Zhang, C. Wu, *Chem. Eng. J.*, 2020, 430, 133042.

## A02-1993

## 锌离子电池宽温域高性能化研究

曾令兴\*

福建师范大学

可逆的锌离子电池因其环境友好、资源和成本的优势以及高理论比容量等优点，被认为是下一代新型电池的有力竞争者。随着科技的进步，在航空航天，极地探索，石油勘探以及一些极端条件的应用场景都需要电源满足宽温域的工作要求。对于锌离子电池而言，在高温时，电解液易挥发，材料的热力学稳定性差；在低温时，电解液发生冻结，材料的电导率和离子扩散能力低，同时材料可能发生不可逆的破坏，产生死锌。

针对锌离子电池在宽温域条件下的挑战，我们提出了以下几种改性策略。对于正极，我们采用缺陷工程和晶相工程的方法，降低锌离子与过渡金属离子之间的电荷斥力，构筑异质结等复合结构，进一步提高其储锌性能。对于锌负极，采用原位构筑 SEI 层或重构电极表面的双电层结构，以抑制副反应的发生。最后，在电解质方面，通过对凝胶电解质的优化，改善电极/电解质界面，提高电解质的工作温域，以期提高其宽温域储锌性能。

## A02-3641

## 锌离子电池锰基正极材料的设计及其储能机理研究

朱裔荣\*

湖南工业大学

近年来,水系锌离子电池(ZIBs)因具有高安全性、低成本、环保、资源丰富且电化学特性优异等引起了极大的关注。我们最近几年在水系锌离子电池(ZIBs)锰基正极材料的设计、性能调控、储能机理以及器件构建方面展开系列的研究。最近,我们在密度函数理论(DFT)计算的启发下,首次设计合成了具有不同晶型的 $\gamma$ -MnS和 $\alpha$ -MnS空心微球,并将其作为ZIBs的正极材料,获得显著不同的储能机理。值得注意的是, $\gamma$ -MnS电极在整个充放电过程中都能稳定存在并储存能量,而 $\alpha$ -MnS电极在初始充电过程中首先发生不可逆的原位氧化生成 $\text{ZnMnO}_3/\text{MnO}_x$ ,然后在随后的充放电过程中发生可逆的 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出的储能行为。这种由原位电化学氧化引起的独特相变机制使 $\alpha$ -MnS电极实现了增强的离子扩散动力学,从而提高了倍率性能和循环稳定性。这项研究不仅丰富了锌离子电池锰基硫化物正极的储能机理,而且为先进锰基正极材料的设计和开发提供了研究思路。

## 参考文献

- [1] H. Tang, J. Yao, Y. Zhu\*, *Advanced Energy Materials*, 2021, 11, 2003994.
- [2] R. Zhao, C. Liu, Y. Zhu\*, G. Zou, H. Hou, Xiaobo Ji, *Advanced Functional Materials*, 2024, 34, 2316643.
- [3] Y. Zhu\*, W. Zhong, W. Chen, Z. Hu, Y. Xie, W. Deng, H. Hou, G. Zou, X. Ji, *Nano Energy*, 2024, 125, 109524.
- [4] H. Tang, W. Chen, N. Li, Z. Hu, L. Xiao, Y. Xie, L. Xi, L. Ni, Y. Zhu\*, *Energy Storage Materials*, 2022, 48, 335-343.
- [5] Y. Zhu, J. Li, X. Yun, G. Zhao, P. Ge, G. Zou, Y. Liu, H. Hou, X. Ji, *Nano-Micro Letters*, 2020, 12, 16.
- [6] C. Guo, R. Zhou, X. Liu, R. Tang, W. Xi, Y. Zhu\*, *Small*, 2024, 20, 2306237.

## A02-931

## 局域电子结构工程重构锌阳极界面双电层

李彩霞\*

青岛科技大学

设计了一种局域电子结构工程来诱导带负电SEI,负电荷的存在导致 $\text{Zn}^{2+}$ 的快速捕获并促进了溶剂化水的脱溶。此外,LER对硫酸根产生静电斥力效应。因此,重构了阳极表面的 $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$ 分布了,创造一个独特的贫水EDL,它抑制了副反应,提高了 $\text{Zn}^{2+}$ 的沉积动力学。通过红外,扫描电子显微镜,元素分布,BET曲线和XPS共同表明了LER和LEP属于均匀结构。其中,LER和LEP的粒径有较大差异,LEP颗粒尺寸远大于LER。这归因于较多的HAc在配位过程中与Zr(IV)阳离子竞争,阻止了配体和金属离子之间的立即配位,导致成核速率降低。Zeta电位初步证实材料的带电性,即LER带负电,LEP带正电。LER材料中不饱和和配位的悬浮键揭示了材料带负电的原因。ICP测试证实了负电的LER对硫酸锌电解质中 $\text{Zn}^{2+}$ 吸附能力。吸附 $\text{Zn}^{2+}$ 后,Zeta电位再次证实材料的稳定带电性。带电SEI使得LER@Zn阳极具有较高的EDL电容和更低的脱溶剂活化能。DFT理论计算揭示了负电的LER在促进 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 脱溶过程中的决定性作用。原位拉曼光谱跟踪了电极/电解质界面上锌离子浓度的变化。LER@Zn表现出稳定的拉曼信号,证实了电镀过程中界面持续均匀的锌离子流。揭示了LER@Zn表面的EDL结构。具体来说,局部电子结构工程破坏了水化层,允许阳离子快速富集,促进脱溶剂化并排斥阴离子。高的锌离子的电导率(图4e)和锌离子转移数(图4f)证实了锌离子的快速富集。由于LER@Zn表面的快速离子迁移和均匀的离子分布,使得LER@Zn在大电流( $20\text{ mA cm}^{-2}$ )和长时间(1 h)下保持均匀沉积形貌。工作发表在国际知名期刊*Adv. Energy Mater.*。

## A02-1051

## 低温条件下电极材料的界面反应探索

罗浩\*<sup>1</sup>、郭恒瑞<sup>2</sup>、苏雪颖<sup>2</sup>

1. 厦门理工学院
2. 郑州大学

金属离子电池(MIBs)作为一种极具吸引力的储能设备,在工业界和学术界得到了广泛的应用和研究。然而,在低温条件下,由于离子扩散受限且电荷转移动力学放缓,期间会造成电池的电压振荡现象和不可控的寄生反应发生,最终导致 MIBs 的电化学性能恶化。为此,我们首先针对钠离子电池在零度以下的电压振荡现象,建立了电压振荡与电解质之间的相关性,以揭示基于 PC/EC 电解质体系中电压振荡的起源。在理论和实验分析的基础上,通过探讨电解液和温度对磷酸钒钠阴极充放电过程中相变的影响,首次证实了电压振荡与局部相变之间的关系。其次,我们针对水系锌离子电池在低温时严重锌枝晶等问题,提出构建一种具有低凝固点和高离子电导率的低浓度高氯酸锌电解质。通过分子动力学模拟和多尺度界面分析,证实了五氧化二钒正极和锌金属负极的逆温效应,即在低温下,钒的溶解/穿梭被明显抑制,进而这种电化学串扰引起的锌枝晶也得到极大缓解,从而表现出异常的逆温效应。上述研究将为 MIBs 在低温条件下反常现象的机理分析提供新的见解,为高性能低温 MIBs 的发展及应用提供新思路。

相关文献:

- [1] Lanfang Que, Fuda Yu, Jihuai Wu, Zhang Lan, Yutong Feng, Ruizheng Zhao, Hao Luo\*, Dongliang Chao\*. Unveil the Origin of Voltage Oscillation for Sodium-Ion Batteries Operating at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . P. Natl. Acad. Sci. USA, 2024, Accepted.
- [2] Fuda Yu, Zhejian Yi, Ruiyang Li, Weihao Lin, Jie Chen, Xiaoyue Chen, Yiming Xie, Jihuai Wu, Zhan Lan, Lanfang Que, Baosheng Liu, Hao Luo\*, Zhenbo Wang\*. Temperature inversion enables superior stability for low-temperature Zn-ion batteries. J. Energy Chem., 2024, 91, 245-253.
- [3] Shanguo Ji#, Hao Luo#, Shuo Qin, Xinyue Zhang, Yuanyuan Hu\*, Weiwei Zhang, Jianchao Sun\*, Jing Xu, Haijiao Xie, Zhenhua Yan, Kai Yang\*. Component Fluctuation Modulated Gelation Effect Enable Temperature Adaptability in Zinc-Ion Batteries. Adv. Energy Mater., 2024, 2, 2400063.

## A02-7013

## 水系电池中的质子过程

黄孟\*

武汉理工大学三亚科教创新园

质子共插入是水系电池中广泛存在的问题,它涉及到电极-电解质界面过程,也一直是研究的难点和热点。通过光谱学、电化学、深度刻蚀和理论计算等方法对  $\text{VO}_2(\text{B})$  的表征,揭示了表面吸附-转移-内部扩散,即质子在热力学和动力学控制下的共嵌入过程。溶液化的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子在电极-电解质界面处进行吸附-脱溶/水解-嵌入过程,并产生质子,  $\text{NH}_4^+$  也会去质子化,从而促进质子共嵌入,实现高倍率储能过程。基于此,构建了低成本、高安全的二氧化钒//普鲁士蓝储能系统。

Proton co-insertion is widely observed in the aqueous batteries, which involves electrode-electrolyte interface process and thus has always been the difficulty and focus of research. Through the in situ characterization of  $\text{VO}_2(\text{B})$  by spectroscopy and electrochemistry, deep etching and theoretical calculation, the surface adsorption-transfer-internal diffusion, that is, the co-insertion process of protons controlled by thermodynamics and dynamics, has been revealed. Solvated  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions at the electrode-electrolyte interface will undergo adsorption-desolvation/hydrolyzation-insertion process and produce protons, and  $\text{NH}_4^+$  will also deprotonate, thus promoting co-insertion of protons to achieve high-rate energy storage process. The low cost and high safety vanadium dioxide//Prussian blue energy storage system is constructed.

**A02-3149****高性能水系钾离子电池正极材料**

刘炳求\*

东北师范大学

水系钾离子电池在近年来得到了广泛的关注，这是由于其不仅具有水系电池的安全性、易组装性和优良的离子导电性，而且钾元素丰度广并且表现出较低的标准氧化还原电位。在水系钾离子电池中具有合适工作电位且结构稳定的可选正极材料非常匮乏。我们的主要工作聚焦于一些理论上具有高能量密度的正极材料，普鲁士蓝类似物 (PBAs) 由于其拥有 3D 开放的框架并且成本较低被认为是水系钾离子电池理想的正极材料，但是在水系钾离子电池中由于电极溶解造成的容量快速衰减或者根本不能循环，我们对其进行改性 (例如高熵掺杂，空位工程等) 使其具有高容量长循环性能。还有一些其他的正极材料，例如，聚阴离子型正极，硫基正极以及碘基正极材料的探索也在进行中。因此，我们以此为基础探讨它们在钾离子电池中的应用，以期获得高能量密度长循环性能的水系钾离子电池正极材料。

**A02-11158****Constructing Aqueous Aluminium Ion Batteries**

Qingyu Yan\*

School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore

Aqueous Al-ion batteries (AAIBs) are the subject of great interest due to the inherent safety and high theoretical capacity of aluminum. The high abundance and easy accessibility of aluminum raw materials further make AAIBs appealing for grid-scale energy storage. However, the passivating oxide film formation and hydrogen side reactions at the aluminum anode, as well as limited availability of cathode lead to low discharge voltage and poor cycling stability. Here, we demonstrate a few strategy on the AAIBs development including new anode development, cathode development and electrolyte selection. We demonstrate that the amorphization is an effective strategy to tackle these critical issues of metallic Al anode by shifting the reduction potential for Al deposition. The amorphous aluminum (a-Al) interfacial layer is triggered by in-situ lithium-ion alloy-ing/de-alloying process on metallic Al substrate with low strength. Unveiled by experimental and theoretical investigations, the amorphous structure greatly lowers Al nucleation energy barrier, which forces Al deposition competitive with electron-stealing hydrogen evolution reaction (HER). A non-corrosive, low cost and fluorine-free  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  electrolyte is used, which is eco-friendly and can be easily adapted for sustainable large-scale applications. We also proposed a new AAIB system consisting of  $\text{Al}_x\text{MnO}_2$  cathode, zinc substrate supported Zn-Al alloy anode. The architected cell delivers a record-high discharge voltage plateau near 1.6 V and specific capacity of  $460 \text{ mAh g}^{-1}$  for over 80 cycles. These works provide new opportunities for the development of high-performance and low-cost AAIBs for practical applications.

**Key Words:** Aqueous Al ion battery, deposition potential, anode design**A02-2105****水系氢气电池**

陈维\*

中国科学技术大学

大规模储能对可再生能源并网具有重要意义。可充电池在大规模储能中的重要性日益凸显，但低成本、长寿命和高安全等方面的要求限制了大多数电池体系在大规模储能方向的应用。本报告中，我将介绍一类可充电氢气电池新体系，包括新型镍-氢气电池、氢气-质子电池、电催化氢气电容器和氢气-卤素电池等储能电池体系，其中新型镍-氢气电池技术已顺利转向工业化。水系氢气二次电池具有优异的稳定性和低成本等特点，将在大规模储能领域发挥重要作用。

## A02-1992

## 水系锌离子电池凝胶聚合物电解质界面稳定策略

王欣\*

松山湖材料实验室

水系锌离子电池以水作为电解液溶剂，不易燃，具有比有机电解液高许多的离子电导率，具有极高的本征安全性。但是，其较窄的电化学窗口和温度适应范围、负极锌金属的枝晶生长和副反应以及正极材料的低容量和溶出、穿梭等问题也限制了其商业化。我们通过设计制备原位准固态高分子电解质、混合基质高分子膜和非离子型两亲高分子添加剂等手段，降低了自由水的比例和活性，大大抑制了锌负极的副反应和枝晶生长，同时对典型钒类正极材料的溶出也起到了极好的效果。实验表征和理论计算表明，在混合基质膜中引入的 N 元素与正极活性物质相络合，构筑了选择性离子屏障，从而大大抑制了电化学过程中的副产物和钒的溶出。基于高分子电解质添加剂的对称电池在  $1\text{mA cm}^{-2}/1\text{mAh cm}^{-2}$  下能稳定运行超过 8000 小时。由混合基质膜制备的全电池具备接近  $400\text{mAh g}^{-1}$  的初始容量，并能在  $0.5\text{A g}^{-1}$  下稳定运行超过 400 圈和  $20\text{A g}^{-1}$  稳定运行 40000 圈。在  $5\text{A g}^{-1}$  运行 1000 圈后，其容量保持率能达到 94.6%。该工作包含的功能高分子电解质、隔膜以及添加剂和现有主流电池体系工艺匹配，效果出色，为下一代高安全电化学储能器件提供了极具价值的参考。

## A02-8871

## 高功率质子赝电容材料与器件

申来法\*

江苏省高效储能材料与技术重点实验室，南京航空航天大学材料科学与技术学院

质子赝电容器结合了金属离子电池和传统电容器的优势，兼具高容量、快速动力学、长寿命、安全环保等特点，将在未来电网规模储能中发挥关键作用。目前质子赝电容型材料的开发、储荷机制的研究以及低温质子赝电容器的设计尚处于起步阶段，构建适配极端环境的具有快速充电能力、高稳定性的质子赝电容器，有望突破储能器件低温性能差的瓶颈。本研究通过对质子赝电容电极材料的结构设计和优化，利用多种（非）原位测试技术揭示材料的储荷机制，结合低凝固点和高离子电导率的酸性质子电解液，最终构筑了耐低温、高安全、高功率、长寿命的质子赝电容器。

## 参考文献:

- [1] Xu, T.; Xu, Z.; Yao, T.; Zhang, M.; Chen, D.; Zhang X.; **Shen, L.\***, Discovery of fast and stable proton storage in bulk hexagonal molybdenum oxide. *Nat. Commun.* 2023.
- [2] Zhang, M.; Xu, T.; Wang, D.; Yao, T.; Xu, Z.; Liu, Q.; **Shen, L.\***; Yu, Y.\*; 3D-Printed Proton Pseudocapacitor with Ultra-High Mass Loading and Areal Energy Density for Fast Energy Storage at Low Temperature. *Adv. Mater.* 2023.
- [3] Wang, D.; Xu, T.; Zhang, M.; Ren, Z.; Tong, H.; **Shen, L.\***, A Novel Layered  $\text{WO}_3$  Derived from An Ion Etching Engineering for Ultrafast Proton Storage in Frozen Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* 2023.
- [4] Xu, T.; Wang, D.; Li, Z.; Chen, Z.; Zhang, J.; Hu, T.; Zhang X.\*; **Shen, L.\***, Electrochemical Proton Storage: From Fundamental Understanding to Materials to Devices. *Nano-Micro Lett.* 2022.
- [5] Xu, T.; Li, Z.; Wang, D.; Zhang, M.; Ai L.; Zhang, J.; Zhang X.\*; **Shen, L.\***, A Fast Proton-Induced Pseudocapacitive Supercapacitor with High Energy and Power Density. *Adv. Funct. Mater.* 2022.

## A02-6185

## Electrolyte Engineering for Zinc-Ion Battery Chemistries

Xiaolei Wang\*

University of Alberta

Designing next-generation alternative energy storage devices that feature high safety, low cost, and long

operation lifespan is of the utmost importance for future wide range of applications. Aqueous zinc-ion batteries play a vital part in promoting the development of portability, sustainability, and diversification of rechargeable battery systems. Based on the theory of electrolyte solvation chemistry, deep understanding of interaction between electrolyte components and their impact on the chemical properties have achieved a series of research progress. Several strategies will be discussed in this presentation, including analyzing the solvation shell of electrolyte or structure-performance relationship, and establishing more stable and high-energy battery chemistries, which are effective in suppressing the electrolyte-electrode interphase side reaction and realizing the functional use of zinc-ion batteries. We will also share our comprehension regarding the electrolyte solvation structure in zinc battery technology, advanced methodology toward the interactions between zinc cations, solvent molecules, and anions in zinc aqueous electrolytes, and the general rules for electrolyte design from the atomic level. We will also outline possible research direction with the aim of investigating the ultimate choice for future high-performance electrolyte solvation construction.

### A02-737

#### 电解液优化策略提升水系锌电的正负极性能

郝俊南\*

阿德莱德大学

水性锌电池 (AZBs) 因其安全性、成本效益和环保特性而受到广泛关注。尽管利用金属锌箔作为阳极具有优势, 其面临的问题如锌树枝生长和在界面副反应降低了库仑效率和电极寿命。该报告专注于电解液优化策略, 以提高锌的可逆性和稳定性。与水性 ZIB 的正极主要采用插层机制不同, 我们的研究深入探讨了转化机制, 为正极选择提供了更多的可能性。通过电解液优化, 我们的软包电池采用这种转化机制在苛刻条件下表现出色, 包括贫液、高质量负载 ( $33.3 \text{ mg cm}^{-1}$ ) 和有限的锌放电深度 (DOD)。这些结果推动了 ZIBs 从实验室研究向实际应用的过渡, 为可持续可靠的能源存储系统的发展做出了重要贡献。

### A02-2140

#### 介孔 MXenes、MOFs 和 COFs 的可控设计与介微环境电化学研究

卜凡兴\*

上海大学

MXenes, metal organic frameworks (MOFs), and covalent organic frameworks (COFs) hold great potential in alleviating the zinc dendrites, stabilizing the soluble intermediates, and improving electrode redox kinetics for efficient aqueous zinc-ion batteries due to their unique compositions and structures. Mesoporous engineering can tailor their nanostructures and electronic structures at the macro and micro levels, i.e., meso/micro-environments, generate unique pore chemistry, and then regulate the electrochemical processes to greatly improve their performance. In this talk, I will present our recent works on the tailored design of mesoporous MXene, MOFs and COFs with unique pore chemistry for efficient aqueous zinc-ion batteries. Several scenarios will be covered: A high-redox-potential difference-driven oxidation followed by a chemical etching strategy was established to synthesize MesoTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with evenly distributed in-plane mesopores and abundant active edge sites. The obtained MesoTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub> with newly discovered edge effect can dissolve zinc dendrites rather than homogenize zinc deposition for long life Zn-ion battery at a practical current density, albeit with inevitable dendrite formation. One versatile kinetically mediated micelle assembly strategy is developed to synthesize hollow mesoporous UiO-66 single crystals, mesoporous zeolitic imidazolate framework (ZIFs) single crystals and mesoporous COFs. The derived mesoporous asymmetrical single-atom Co-N/O-C catalyst with both optimized micro-environment and meso-environment exhibits an outstanding ORR performance with a half-wave potential of 0.91 eV in alkali medium, and a high power density of  $185 \text{ mW cm}^{-2}$  in zinc-air battery.

**A02-3338****Distinguish  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  conversion/  $\text{Zn}^{2+}$  intercalation/  $\text{H}^+$  conversion chemistries at different potentials in aqueous  $\text{Zn}||\text{MnO}_2$  batteries**

Chunyi Zhi\*

City University of Hong Kong

The rechargeable aqueous  $\text{Zn}||\text{MnO}_2$  chemistry has been extensively explored, but its electrochemical reaction mechanisms, especially in the context of  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  conversion and  $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$  intercalation chemistry, remain not fully understood. Here, we designed an amphiphilic hydrogel electrolyte, which distinguished the  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  conversion,  $\text{Zn}^{2+}$  intercalation, and  $\text{H}^+$  intercalation and conversion processes at three distinct discharge plateaus of an aqueous  $\text{Zn}||\text{MnO}_2$  battery. The amphiphilic hydrogel electrolyte is featured with an extended electrochemical stability window up to 3.0 V, high ionic conductivity,  $\text{Zn}^{2+}$ -selective ion tunnels, and hydrophobic associations with cathode materials. This specifically designed electrolyte allows the  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  conversion reaction at a discharge plateau of 1.75 V. More interesting, the discharge plateaus of  $\sim 1.33$  V, previously assigned as the co-intercalation of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{H}^+$  ions in the  $\text{MnO}_2$  cathode, are specified as the exclusive intercalation of  $\text{Zn}^{2+}$  ions, leading to an ultra-flat voltage plateau. Furthermore, with a distinct three-step electrochemical energy storage process, a high areal capacity of  $1.8 \text{ mAh cm}^{-2}$  and high specific energy of  $0.858 \text{ Wh cm}^{-2}$ , even at a low  $\text{MnO}_2$  loading mass of  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$  are achieved. To our knowledge, this is the first report to fully distinguish different mechanisms at different potentials in aqueous  $\text{Zn}||\text{MnO}_2$  batteries.

**A02-2393****锌金属电极界面调控策略及作用机制**

王海燕\*

中南大学

通常，金属负极界面包含集流体，金属负极和表面保护层三部分，进而可延伸为两个界面：1）集流体与金属负极界面；2）金属负极与电解液界面。通过电解液优化（比如采用新型电解质，添加电解液添加剂或者高浓盐等）和表面保护层的设计可以强化金属负极与电解液的界面性能；而通过集流体结构与金属亲和性的设计可以显著改善集流体与金属负极的界面电化学性能。课题组近年来基于锌金属的界面化学调控，深入研究了锌负极枝晶生长及自腐蚀等关键科学问题，结合材料模拟和化学可控设计，构筑了高能水系锌离子电池，取得了系列创新性成果：阐述了铜网和聚丙烯酰胺添加剂双界面协同作用实现无枝晶锌负极的设计思路；揭示了保护涂层晶面取向实现无枝晶锌负极的稳定化机制；发现了阳离子添加剂引导锌成核由空白电解液的瞬时成核转变为渐进成核机制；基于电化学界面重构和全择优取向集流体等策略有效消除了表面异质性，规避了不均匀锌枝晶生长；提出了一种新型半固锌粉浆料负极助力高性能锌电池。本报告将介绍课题组在锌负极界面调控方面的理解，着重阐述相关策略与作用机制。

**A02-7721****动态离子配位双极型有机二硫族化合物阴极赋能高比能持久的水系锌电池**

李成超\*

广东工业大学

实现阳离子/阴离子存储机制的双极型有机阴极材料（OCM）有望用于高比能水系锌电池（AZBs）。然而，OCM 中的传统有机官能团活性位点通常不能充分发挥高电压/高容量的优点。在此，我们首次报道了具有硫族元素活性位点的动态离子配位双极型 OCM 作为阴极来解决这个问题。不同于传统的有机官能团，与共轭基团结合的硫族元素经历多电子参与的正价氧化和负价还原，可提供更高的氧化还原电位和可逆容量。以苯基二硒化物（ $\text{PhSe-SePh}$ , PDS<sub>e</sub>）为概念证明，通过表征和理论模拟揭示了从 $(\text{PhSe})^-$ 到 $(\text{PhSe-SePh})^0$ 再到 $(\text{PhSe})^+$ 的转化途径，其中二硒键周期性地断裂和愈合，与离子（ $\text{Zn}^{2+}$ 和 OTF）动态配位。

将其限制于有序的介孔碳 (CMK-3) 中时, PDS<sub>e</sub> 中间体的溶解被极大地抑制, 从而表现出超长的循环寿命, 且不会影响电压/容量。PDS<sub>e</sub>/CMK-3||Zn 电池显示出高可逆容量 (621.4 mA h g<sup>-1</sup> PDS<sub>e</sub>)、明显的放电平台 (高达 1.4 V)、高能量密度 (578.3 Wh kg<sup>-1</sup> PDS<sub>e</sub>) 和在 10A g<sup>-1</sup> 下的超长寿命 (12000 次循环), 远远优于传统的双极型 OCM。这项工作为高电压/高容量双极 OCM 向高能 AZB 的转换型活性位点工程提供了新的线索。

**A02-4837**

### 非热解 COP 氧电极及应用

向中华\*

北京化工大学

围绕着燃料电池非贵金属开发难题, 系统揭示了能源电催化应用新材料结构与性能关系, 创新性构建了新型高水热稳定电子导电共价有机聚合物 (Covalent organic polymers: COP) 材料, 突破了导电材料裁剪性和稳定性矛盾的瓶颈问题, 可直接用于氧催化及其器件应用中, 建立了导电 COP 材料的分子设计调控平台, 提出了氧催化材料的非热解制备新策略, 打破非热解材料难导电性、低水热稳定性的桎梏, 无需高温热解可精准构筑活性位构型精确、活性位密度可控、催化剂结构可预测的新型 COP 基催化材料, 揭示了 MN<sub>4</sub> 局域电荷环境调控对催化活性的影响规律; 利用非热解优势, 实现了 COP 基氧催化材料的公斤级宏量制备, 完成了 50 cm 幅宽的 COP 氧电极的规模化制备与千瓦级燃料电池与空气液流电池的集成应用。

**A02-7001**

### 水系锌锰电池电解液与界面调控

方国赵\*

中南大学

水系锌锰二次电池因为其低成本、环境友好、安全可靠等综合优点, 同时兼顾高能量和高功率的特性, 有希望应用于大规模储能领域。近年来, 锌锰二次电池受到了越来越多科研人员的关注, 大量针对锰基正极材料、锌负极和电解液的研究涌现而出。但是涉及电解液和界面的一些关键科学问题仍未得到很好解决, 极大地阻碍了锌锰二次电池的发展和应用。由于锰基材料储能机制的复杂与特殊, 其电化学行为对电解液的依赖较高。又因为水系电解液本征稳定电压窗口较窄, 往往与电极发生复杂的界面反应, 影响电池性能。这些界面反应包括正极材料表面副反应和锌负极的析氢、腐蚀、枝晶生长等。因此, 对电解液状态和界面反应行为的研究和探索, 有助于进一步提升水系锌锰二次电池的性能, 加快其发展和应用。

**A02-1849**

### Surface and interface control of electrode materials for aqueous zinc batteries

Houzhao Wan\*

Hubei University

Limiting by dendrite growth, corrosion, and hydrogen precipitation problems present in zinc anodes, uncontrolled zinc electrodeposition is an obstacle for long-cycle zinc batteries, which eventually penetrate the separator and lead to internal short-circuit failures.[1] In recent years, to inhibit the growth of zinc anode dendrites and extend the cycle life of zinc, a large amount of research has been carried out to improve the performance of zinc anode, through electrolyte modification, building a protective layer on the zinc surface or designing functional collectors as effective strategies. Nevertheless, separators, as the last line of defense against zinc dendrites, are often neglected.[2]

A unique difunctional ion rectification strategy is developed using vacuum evaporation technology to design a coated separator for efficient ion transport. Through theoretical calculation and experimental research, the highly conductive Cu-coated separator acts as an ion redistributor, ensuring homogenized electric field distribution. The excellent zophilicity of the copper coating acts as an ion accelerator, promoting ion transport and facilitating

face-to-face zinc deposition on the separator. Consequently, this synergy enables stable battery operation at high current densities (cumulative capacity up to  $10800 \text{ mAh cm}^{-2}$  at  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ ) and high depth of discharge (over 200 hours at 94% DOD). The Cu-coated separator exhibits a reversible plating/stripping life of over 2400 hours with an average CE of 99.96%. Notably, the Cu-coated separator significantly enhances the rate performance and cycle capacity of  $\text{V}_6\text{O}_{13}||\text{Zn}$  and  $\text{MnO}_2||\text{Zn}$  full cells. This functional separator with a difunctional ion rectification strategy presents a promising solution to the challenge of zinc metal anodes.

## A02-2298

### 水系锌离子电池电解液设计浅谈

李维杰\*、刘李阳

中南大学

近年来，科研人员虽然在有机电解液的锂离子电池和钠离子电池方面取得了诸多研究成果，但是，有机电解液存在一些问题，如环境污染、对水分敏感、低闪点引起的安全隐患等，阻碍了这些电池在大规模储能系统中的应用。水系电池由于其安全性和环境友好性被认为是大规模储能系统的一个很好的选择。特别是水系锌离子电池，由于锌具有较低且不超 出水的稳定电压窗口的还原电位 ( $-0.76 \text{ V}$  vs. 标准氢电极)，且无毒，资源丰富等特点，从众多水系电池 ( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Al}^{3+}$ ) 中脱颖而出，引起了研究人员更多的关注。

目前，水系锌离子电池的商业化之路受到两点阻碍。一是锌电极在水系电解液中的腐蚀与反应，使得电池循环过程中锌枝晶形成而导致电池短路。另外，析氢反应会导致锌阳极表面产生  $\text{OH}^-$ ，pH 值升高，这些  $\text{OH}^-$ 与锌离子和阴离子一起沉淀在锌阳极表面，形成副产物。最近，研究人员将注意力集中在寻找电解液添加剂及共溶剂来解决这些问题上。但是，目前很少有报道共溶剂的选择标准及添加剂的选取准则。因此，本课题组初步探索了这些共溶剂和添加剂的设计准则，希望为后续研究提供一定的参考价值。

## A02-8258

### 固态金属二次电池的研究

凌苇\*

湖南农业大学

采用固态电解质(SSEs)取代易燃、易泄露的有机液态电解质，有望从根本上解决了金属二次电池的安全隐患。固态电解质是一类在室温或不太高的温度下具有高离子电导率、低的电导活化能( $< 0.5 \text{ eV}$ )和非常低的电子电导率的材料，又称为快离子导体。固态电解质不存在泄漏问题、寿命长且易封装，可在较高温度和电压下使用。采用金属锂负极、全固态电解质、正极组成的二次电池，称为全固态金属二次电池。固态电解质(尤其是无机固态电解质)本身不易燃， $\text{Li}^+$ 迁移数高，具有高的力学强度可以阻挡锂枝晶生长，因此提升了电池的安全性；而且金属锂的使用提升了电池的能量密度，因此，固态电池是业界认为的最有前景的下一代高能量密度、高安全性电池，是锂电池发展的第二次里程碑。

## A02-3720

### 超低温水系锌离子电池设计及机理研究

麦文杰\*

暨南大学

抗冻水系电解液对于水系电池意义重大，而设计安全高效的抗冻技术需要充分理解水分子的微观行为。将无机盐引入到水溶液是一种简单且低成本的抗冻策略，盐溶质电离出的离子与水分子的相互作用可以有效破坏水分子之间的氢键网络，从而抑制冰晶的成核，降低水溶液的凝固点。然而，不同离子对水分子结构的特异性影响以及对水溶液凝固点的调控机制至今还未被人们完全理解。针对上述瓶颈问题，我们从热力学上揭示了四面体熵与水的凝固点之间的关联，并且通过四面体熵的阈值实现对不同电解液凝固点的预测。通过采用高氯酸盐基高熵电解液的水系锌离子电池可以实现在 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的长循环稳定性，并进一步构

建了可以在-80 °C 下工作的锌离子电池-纳米发电机集成自驱动系统, 展现了未来在极地、太空等极端低温环境下作业的新型能源系统的良好应用前景。

### A02-2088

#### 水系锌电池的腐蚀调控和电化学性能研究

杨诚\*、姚锐、钱龙

清华大学深圳国际研究生院

锌金属电池以高容量、低成本、环保等特点受到广泛关注。但由于金属锌在传统水系电解液中热力学不稳定, 锌金属电池的实际应用仍面临挑战。以腐蚀反应为代表的热力学不稳定问题主要归因于溶剂水的质子型特征。当锌盐在水系电解液中溶解时,  $Zn^{2+}$  水解促进  $H^+$  的产生。在静置和循环过程中,  $H^+$  与活性金属锌反应造成其持续损失, 并加剧惰性副产物和氢气的形成。当前由于过量金属锌的普遍使用, 上述问题尚未引起足够重视。但在有限金属锌条件下, 以腐蚀反应为代表的热力学不稳定问题将极大影响锌金属电池的电化学性能。本课题组最新研究证实了非质子型电解液通过避免  $H^+$  的产生, 可以有效保证金属锌负极在静置过程中的热力学稳定性; 弱配位的溶剂化环境赋予了金属锌负极在高放电深度下优越的电化学性能。基于上述效果, 采用有限金属锌的  $10 \mu m Zn || 10 \mu m Zn$  对称电池在  $1 mA cm^{-2}$  稳定循环 7200+小时;  $10 \mu m Zn || 10 \mu m Cu$  半电池在  $3 mA cm^{-2}$  平均库伦效率达 99.94%;  $10 \mu m Zn || 15.3 mg cm^{-2} PANI$  全电池在  $50 mA g^{-1}$  稳定循环 1700 圈, 容量保持率 82.5%; 此外, 结合实验表征和理论模拟, 本研究发现水系电解液 (相较于非水系电解液) 优越的动力学性能源于液相中更快的物质传输, 而不是电极/电解液界面更低的脱溶剂化能垒。本研究为水系电池研究领域普遍存在但尚未引起足够重视的腐蚀问题提供了启发性见解。

#### Reference

- [1] A Corrosion-Free Zinc Metal Battery with Ultra-Thin Zinc Anode and High Depth of Discharge. Yao, R.; Zhao, Y.; Wang, L. Xiao, C.; Kang, F.; Zhi, C.; Yang, C. *Energy & Environmental Science*, 2024, doi.org/10.1039/D3EE04320G
- [2] Ultralow-salt-concentration electrolyte for high-voltage aqueous Zn metal batteries. Qian, L.; Zhu, H.; Qin, T.; Yao, R.; Zhao, J.; Kang, F.; Yang, C. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33, 2301118
- [3] A Versatile Cation Additive Enabled Highly Reversible Zinc Metal Anode. Yao, R.; Qian, L.; Sui, Y.; Zhao, G.; Guo, R.; Hu, S.; Liu, P.; Zhu, H.; Wang, F.; Zhi, C.; Yang, C. *Advanced Energy Materials*, 2021, 12, 2102780
- [4] Cations Coordination-Regulated Reversibility Enhancement for Aqueous Zn-Ion Battery. Qian, L.; Yao, W.; Yao, R.; Sui, Y.; Zhu, H.; Wang, F.; Zhao, J.; Zhi, C.; Yang, C. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31, 2105736

### A02-7005

#### 水系多价离子电池非嵌入型电极材料与新体系探索

李洪飞\*

南方科技大学

近年来, 基于多价态离子 ( $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Al^{3+}$  等) 的储能器件如锌离子电池、镁离子电池、铝离子电池等, 显示出有别于一价锂离子电池的动力学、热力学特征与电化学性能, 逐渐成为电化学储能领域的研究热点。同时与有机电解液体系的电池相比, 水系多价态离子电池具有高安全、低成本、环保、倍率性能好等优势。在前期的研究工作中, 我们探索了 MOF 材料、硒化物、卤素、有机电极材料等非嵌入型电极材料在锌离子和多价离子电池中的应用, 并提出了原位电化学活化的策略, 研究了新型有机电极材料在多价态离子电池中的应用和储能机制。探索了新型水系钙离子电池、超高倍率铁离子电池及铜卤素电池体系, 以期构筑高效低成本的储能系统提供新思路, 推动锌离子和多价态离子电池的发展。

### A02-2216

#### 中性锌空气电池固液气三相界面研究

孙威\*

电子科技大学

锌空气电池具有安全、理论能量密度高以及成本低的优势，但仍受限于传统强腐蚀性高浓碱性电解液所导致的化学稳定性和电化学可逆性差等问题。本报告主要介绍了锌空电池中性电解液设计和固液气三相界面研究进展：（1）采用中性电解液可以大幅提升锌空电池的化学稳定性和电化学可逆性，并解析了锌盐阴离子对空气正极反应机制的影响规律，提出了“疏水阴离子(OTf)-两电子氧还原(2e<sup>-</sup> ORR)-过氧化锌(ZnO<sub>2</sub>)”和“亲水阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-四电子氧还原(4e<sup>-</sup> ORR)-碱式水合物(ZHS)”两类锌空电池反应新机制；（2）发现了微孔碳材料内表面对氧还原反应中间产物的离子限域效应，能够缓冲电解液 pH 变化并促使生成小粒径固相产物，从而大幅降低氧还原和氧析出过电位；（3）发展了针对固液气三相界面研究的原位 XRD、FTIR、pH、气体压强、DEMS、含氧量测试等多表征联用技术。上述研究作为研发高能量效率、长循环寿命的锌空电池提供全新的思路和理论基础。

#### A02-2231

##### 水凝胶电解质设计及电池构建

杨培华\*

武汉大学

电子设备的高速发展对电池提出了更高的要求。水凝胶由于其本征的力学、电学和化学等优势，为电解质设计提供了新的机会。尽管基于水凝胶电解质的水系电池取得了进展，但水凝胶的功能设计与电池的性能预期之间仍存在差距。我们将简要介绍水凝胶的基本性质，包括其内部水和离子结构和特性，重点关注水凝胶电解质与电极的界面兼容性，并阐述其调控思路和发展机遇，为高性能水系电池研究提供参考。

#### A02-3064

##### 锌离子电池电解质中水活度精准调控

朱凯月、杨维慎\*

中国科学院大连化学物理研究所

水系锌离子电池具有安全性好、成本低等优点，在储能领域具有重要潜力。然而，电解液中的水在锌离子电池中扮演着一把双刃剑。得益于采用水溶剂，锌离子电池非常安全，同时具有高离子电导率，保证了电池具有出色的快速充放电能力。此外，电解液中水的存在有助于提供质子以插入正极材料，从而提高容量。但是，过量的水导致负极的腐蚀和锌枝晶形成以及正极材料的溶解问题，从而限制了锌离子电池的长期循环性能。因此，为了同时实现锌离子电池的高容量和长寿命，必须精确控制水活度。

选择乙腈作为有机溶剂代表，首先探究了电解液中不同水含量对正负极反应动力学和稳定性的影响，以及对全电池容量和寿命的影响规律。研究发现，电解液中即使只有少量的水（8% v/v），就能够达到水系锌离子电池的高容量，并表现出优异的长期循环稳定性，然而太少的水含量降低了水系电解液的安全和快充的优势。此外，发现负极界面处需要低于正极界面处的水活度。传统电解液调控策略通常是均匀调控水分子活度提高负极可逆性，很难同时调控正负极，导致锌离子电池的性能未达到最佳水平。

我们创新性地提出构建 Janus 水凝胶电解质的研究思路，通过调控亲疏水单体梯度分布，利用水凝胶的准固态性质定制不同亲水性的表面和梯度孔结构的膜截面，以同时满足正负极对不同水分子活度的需求。利用低亲水侧较低的水活度和致密的网络结构抑制负极的水腐蚀和锌枝晶，利用高亲水侧的较高水含量和强氢键网络结构促进质子在正极的嵌入提高容量并增强稳定性。最终，采用该 Janus 水凝胶电解质的纽扣电池  $\text{Zn}||(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  在  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下具有  $470 \text{ mAh g}^{-1}$  的高容量，并且在循环 100 次后仍具有 87% 的容量保持率，性能显著优于对称均匀水凝胶（56%）和传统水系硫酸锌电解质（隔膜是玻璃纤维，25%）。更重要的是，采用该 Janus 水凝胶电解质组装的软包电池（面积  $22.5 \text{ cm}^2$ ）展现出 48mAh 的高容量，经过 150 次循环后容量保持率高达 85%，并且在剪切、重压或弯曲等极端情况下仍能稳定工作。因此，该工作加深了电解质中水活度对锌离子电池机理的理解，且为锌离子电池电解质/正负极界面设计提供新思路和新方法。

#### A02-2257

##### MXenes 功能界面构筑提升水系锌离子电池电极性能研究

刘欢\*  
西安科技大学

水系锌离子电池(AZIBs)作为一种低成本、高安全的新兴且前景广阔的储能技术近年来备受关注。新型 MXenes 材料由于其独特的结构特征和物理化学性质,如易调节的二维结构、优异的导电性、化学组成多样和可控的表面化学特性,在 AZIBs 中表现出独特的应用优势。近年来 MXenes 在 AZIBs 中应用的研究进展,本工作探讨了 MXenes 应用于 AZIBs 正负极的结构设计及性能优化策略:在正极方面, MXenes 可直接作为活性物质或活性物质前驱体、基体材料,以获得高活性、优异的循环寿命和倍率性能;在负极方面, MXenes 可作为锌沉积的二维/三维载体、亲锌基体及锌金属界面保护层,以减缓电化学反应过程中锌金属的腐蚀和枝晶生长,此外也将对 MXenes 基材料在 AZIBs 中应用的发展方向进行展望。

## A02-5451

### 碳点对水系电池界面的高效塑造与性能强化

魏济时\*<sup>1,3</sup>、杨宗献<sup>1</sup>、孙认认<sup>2</sup>

1. 河南大学化学与分子科学学院
2. 河南大学能源科学与技术学院
3. 河南省龙子湖新能源实验室

碳点,作为一种尺寸在 10 纳米左右的零维碳基材料,包括石墨烯量子点、碳化聚合物点、聚合物纳米点等不同类型。目前,它们已经被广泛应用于生物体成像、蛋白质分析检测、有害物质分离富集等诸多领域。与此同时,碳点也在电池材料领域悄然展现出极具潜力的应用价值[1]。

例如,碳点可以发挥出类似于表面活性剂的作用,实现对金属氧化物/硫化物类电极材料的微观形貌产生控制作用,以此实现电解质离子扩散距离的调控[2]。此外,碳点也可以有效改变碳基电极表面的电荷分布情况[3],或以极小的用量(如占比复合电极总质量的 5wt.% 左右)实现对电极材料的保角包覆等[4]。而作为电解质添加剂,碳点还能高效引导金属离子的有序沉积[5],以及促进金属离子在准固态电解质中的快速迁移等[6]。

总结来看,碳点在电池体系中能够发挥的用途是多样化的,并且往往效果远优于传统的解决思路。因此,在未来,应根据电池优化所需,对碳点的化学结构和物理特性进行针对性开发。由此,可以更好地为不同电池体系或电池体系中的不同组成部分的强化提供定制化解决方案。

#### 参考文献:

- [1] Zhao Xiao, Wei Jishi,\* Huo, F,\* Xiong Huanming\* et al. Computational insights into carbon dots: Evolution of structural models and structure–activity relationships. *Chem. Eng. J.*, 2024, 481, 148779.
- [2] Wei Jishi, Wang Yonggang,\* Xiong Huanming\* et al. Carbon Dots/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites with Various Morphologies for High Performance Supercapacitors. *Small*, 2016, 12, 5927-5934.
- [3] Wei Jishi, Wang Yonggang,\* Xiong Huanming\* et al. Robust Negative Electrode Materials Derived from Carbon Dots and Porous Hydrogels for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1806197.
- [4] Wei Jishi, Wang Yonggang, Xiong Huanming\* et al. Self-assembled ZnO-carbon dots anode materials for high performance nickel-zinc alkaline batteries. *Chem. Eng. J.*, 2021, 425, 130660.
- [5] Song Tianbing, Xiong, Huanming\* et al. Nitrogen-Doped and Sulfonated Carbon Dots as a Multifunctional Additive to Realize Highly Reversible Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Small*, 2023, 19, 2205558.
- [6] Huang Zunhui, Wei Jishi, Xiong Huanming\* et al. Carbon dots crosslinked gel polymer electrolytes for dendrite-free and long-cycle lithium metal batteries. *SmartMat*, 2022, 3, 323-336

## A02-1073

### 锌离子电池的多界面调控研究

陈铎\*  
南京航空航天大学

水系电解质环境下产生的复杂的界面副反应严重影响了锌离子电池的电化学性能。正极材料在水系电解质中通常存在活性物质溶解、结构破坏、副产物堆积、容量异常波动等问题，而在锌金属负极表面容易发生析氢副反应、枝晶生长、腐蚀钝化等副反应，因此，准确分析界面反应并进行针对性的界面改性，是提升锌离子电池电化学表现的关键。我们通过定量分析，揭示了锰基锌电容量波动的根本原因源于电解液中的  $Mn^{2+}$ ，提出了锰基锌离子电池竞争性容量演化评估协议来分析不同反应的容量贡献，并进一步分析了锰基正极的失效机制，提出了电极的回收再生策略，有望将电池寿命延长五倍。通过关注电解质的溶剂化结构，我们构建了电极/电解质界面中阴离子、阳离子和水分子共存的特性吸附模型，与传统的孤立粒子吸附行为的研究不同，特性吸附模型能够合理解释不同溶剂化结构的阳离子在电极/电解质界面上的反应动力学差异。我们还通过电解质优化、双边功能隔膜、电极表面官能团工程等策略，进一步优化锌离子电池的界面反应行为，为高可逆长循环锌离子电池的开发提供了参考。

闪报

A02-6966

### Enhancing Longevity of Aqueous Metal-ion Batteries with Biodegradable Fibrous Membranes

Shengli Zhai\*  
Jiangnan University

Aqueous Zn-ion chemistry has emerged as a promising energy storage technology yet suffers from severe irreversibility due to poor management of water and  $Zn^{2+}$  flows, leading to dendrite formation, parasitic reactions, and structural collapse of many cathode materials. To address these challenges, we turned to eggshell membranes (ESM), which have evolved over millions of years to regulate water and  $Ca^{2+}$  flows, ensuring the formation of well-defined hard shells and protecting chicken embryos during incubation. We discovered ESM, especially after denaturation, can effectively retard water, regulate  $Zn^{2+}$  flow, and self-concentrate  $Zn^{2+}$  the electrode interfaces, thus achieving dendrite-free Zn plating/stripping at a coulombic efficiency of ~99.8% over 500 cycles, steady charge/discharge beyond a half year, and capacity retention of 90.1% over 10000 cycles for Zn-V full cells. To demonstrate scalability, we fabricated prototyped ESM-based papers, showing dual-electrode protection capability and long-term stability. This work also inspires bionic structures in batteries and beyond.

A02-12444

### 水凝胶电解质的设计及水系储能应用

李娟, 孙晓毅, 梁智  
中南大学化学化工学院, 长沙 410083

开发高性能、本征安全的水系储能技术是当前研究热点前沿问题，符合国家能源战略需求和无铅化的发展趋势，在便携式电子、可穿戴电子技术、甚至大规模储能等领域具有广泛的应用前景。水凝胶电解质集成了“液态电解质”和“固态电解质”这两种特性，既具备高离子导电率，又具备良好的界面相容性，还可能赋予储能器件优异的机械稳定性和可变形性，防止电池在滥用过程中泄漏电解液，从而更好地保证器件使用过程中的安全性。针对传统水凝胶电解质韧性不足、温度使用范围窄、水解副反应多等不足，研究团队结合多功能集成策略，优化凝胶中水分子氢键网络，构建了两类宽温域水凝胶电解质，进一步开展其在超级电容器、锌离子电池等水系储能器件中的应用研究。研究表明，水凝胶电解质在适当的结构优化后，能拓宽水系储能器件的工作温度窗口、电压窗口，以及显著提升电池的循环寿命，保证电池在机械滥用下的安全性。

**关键词：**水凝胶；电解质；宽电压；宽温域；水系电池

## A02-2067

## 用于长寿命高效锌碘电池的镍单原子双催化电极

张明\*<sup>1</sup>、屈文涛<sup>1</sup>、朱建<sup>1</sup>、陈树林<sup>1</sup>、谭勇文<sup>1</sup>、陈宝辉<sup>2</sup>、曹国忠<sup>3</sup>

1. 湖南大学
2. 湖南省电力公司防灾减灾中心
3. 华盛顿大学

锌碘电池 (Zn-I<sub>2</sub>) 作为一种安全、经济高效的可扩展储能系统, 在固定应用中极具吸引力。然而, 碘物种低效的氧化还原动力学和“穿梭效应”导致能源效率不令人满意, 循环寿命短, 阻碍了其商业化。在这项工作中, 设计并合成了高度分散在碳纤维上的 Ni 单原子作为 Zn-I<sub>2</sub> 电池的碘锚定位点和双催化剂, 并成功地抑制了碘物种的穿梭, 促进了双向反应动力学。理论计算表明, 增强的 d-p 轨道杂化和 Ni 单原子与碘物种之间的电荷相互作用有效地增强了碘物种的限制。Ni 单原子还通过 I-I 键的定制键结构和降低碘物种双重转化的能垒来加速碘转化反应。因此, 实现了高倍率性能 (在 3 A g<sup>-1</sup> 下为 180 mAh g<sup>-1</sup>)、循环稳定性 (在 5900 次循环后容量保持率为 74%) 和高能量效率 (在 3 A g<sup>-1</sup> 下为 90%)。该工作为开发用于 Zn-I<sub>2</sub> 电池的具有高催化活性的碘主体提供了有效的策略。

## A02-2899

## 水系锌离子电池电解液添加剂开发及稳定锌负极机制研究

唐晶晶\*

中南大学

水系锌离子电池具有高安全性、环境友好、低成本、易组装等优势, 成为目前储能技术革新的重点研究方向。金属 Zn 可以直接用作水系锌离子电池的负极, 具有较高的理论比容量高 (820 mAh g<sup>-1</sup>, 5855 mAh cm<sup>-2</sup>) 和较低的氧化还原电位 (-0.762 V vs. 标准氢电极)。然而, Zn 负极在水系电解液中面临着枝晶生长与表面副反应等问题, 导致电池性能快速衰减, 甚至发生短路或断路。因此, 提升 Zn 负极的稳定性对于推动水系锌离子电池的产业化进程具有重要意义。本论文采用简单高效的电解液添加剂策略稳定 Zn 负极, 显著提升了水系锌离子电池的电化学性能, 并深入研究了添加剂优化电解液环境和调控界面化学的作用机制。主要研究内容及所获主要研究结论如下:

(1) 引入了半胱氨酸 (Cys) 作为双功能添加剂稳定 Zn 负极。通过光谱测试与理论计算证明富含极性基团 (-SH, -COOH, -NH<sub>2</sub>) 的 Cys 可以与 Zn<sup>2+</sup> 和 Zn 金属发生强相互作用, 同时调节 Zn<sup>2+</sup> 溶剂化结构和重构 Zn 负极/电解液界面, 从而减少了溶剂化结构中高活性的束缚 H<sub>2</sub>O 分子和界面双电层中的吸附 H<sub>2</sub>O 分子, 有效抑制了表面副反应。同时, 二者协同作用下使得 Zn<sup>2+</sup> 的扩散、脱溶等电化学过程得到调控, 抑制了 Zn 枝晶的不可控生长。因此, 加入 Cys 添加剂后 Zn//Zn 对称电池在多种测试条件下循环寿命均延长 10 倍以上。在 5 mA cm<sup>-2</sup>/5 mAh cm<sup>-2</sup> 的严苛测试条件下, Zn//Cu 电池中 Zn<sup>2+</sup> 的可逆沉积/剥离过程中可以获得 1.36 Ah 的超高累积镀容量 (CPC) 和 99.4% 的平均库伦效率 (CE)。

(2) 基于质子传输的 Grotthuss 机制, 将具有 kosmotropic 效应的依克多因添加剂引入水系电解液中, 通过增强电解液的氢键网络稳定 Zn 负极。光谱测试和理论分析表明, 依克多因 (ET) 分子可以提供多个氢键供体和受体与 H<sub>2</sub>O 分子之间形成更强的氢键, 进而增大质子传输的能垒, 抑制了 Zn 负极表面的析氢副反应 (HER)。采用原位电化学气相色谱 (EC-GC) 验证了 ET 添加剂对 HER 的抑制作用。HER 受到抑制后减少了 Zn 负极表面碱式副产物的生成, 增强了表面均质性, 从而促进了 Zn<sup>2+</sup> 的均匀沉积。与传统的有机添加剂不同, ET 添加剂独特的氢键增强效应机制对电化学体系的影响主要集中在阻碍质子的传输, 而对 Zn<sup>2+</sup> 的溶剂化结构和 Zn 负极/电解液界面影响较小, 使得 Zn 负极稳定性显著提高的同时保持了快速的反应动力学。因此, 加入 ET 添加剂后 Zn//Zn 对称电池在 5 mA cm<sup>-2</sup>/5 mAh cm<sup>-2</sup> 和 10 mA cm<sup>-2</sup>/10 mAh cm<sup>-2</sup> 的严苛测试条件下分别展现出 2000 h 和 670 h 的超长循环以及降低的电压滞后。此外, 使用优化电解液的 Zn//MnO<sub>2</sub> 和 Zn//NVO 全电池分别在 1 A g<sup>-1</sup> 和 5 A g<sup>-1</sup> 的电流密度下实现了 2000 次和 1000 次的稳定循环, 充分证明了 ET 添加剂对不同正极材料的兼容性及其实际应用潜力。

## A02-332

## 水系可充电氢气电池在超低温方面的研究

朱正新\*

中国科学技术大学

水系电池具有绿色环保、安全可靠、价格低廉等诸多优势，在大规模储能领域引起了广泛的关注。然而，在超低温环境下，水系电池通常面临着容量快速衰减、充放电速度慢等问题，原因在于低温下电极反应缓慢和电解液低温性能差。氢气作为目前已知相对分子质量最轻的物质，具有高理论容量、绿色环保、资源丰富等特点。另外，基于析氢反应和氢气氧化反应（HER/HOR）的电催化型氢气电极具有极低的过电位（ $\sim 0$  V）、快速的反应动力学和高的循环稳定性等优点。因此，将电催化型氢气电极用于电池可以实现高能量密度、高功率密度和长寿命的目标，并有望应用于超低温储能领域，对其实际应用具有重要意义。基于此，我们课题组主要围绕氢气电池的超低温储能应用，系统性地开发了三种新型的水系可充电氢气电池体系，即氢气-质子电池、电催化型氢气电容和氢-氯气电池。这些研究为在极端低温条件下构建高性能的电池体系提供了新思路与新方法。

## A02-8876

## 贫锌金属负极的界面化学设计

周双

中南大学, 材料科学与工程学院

以锌金属为负极的水系锌离子电池具有成本低，资源丰富、理论比容量高等综合优点，有望成为大规模储能的首选。然而，目前该电池体系的发展遭遇瓶颈，贫锌在循环过程中因为严重的界面问题而容易失效，使用过量的锌源则会损害体系能量密度，致使水系锌离子无法进一步发展。因此，提高贫锌负极的利用率是推动高比能水系锌离子电池实用化的关键。团队通过界面微结构设计以及电解液工程做了系列工作，如 PH 调节剂，两性离子添加剂，原位 SEI 等优化了贫锌金属负极的界面，抑制副反应生成，实现贫锌负极的稳定高效利用。

## A02-1486

## 电化学沉淀能及其在水系电池中的应用研究

刘常、刘宇\*

中国科学院上海硅酸盐研究所

水系电池由于安全性高，成本低，环境友好等优点被认为是最适合规模电力储能系统的电池。然而，由于水的电化学窗口较窄，水系电池电压普遍较低，为了尽可能的获得电压更高的水系电池，人们在设计电池时通常选择电势接近析氧与析氢电势的材料作为正负极，这就限制了铜、碘、硫等电势处于中间的材料的应用。此外，水系电池中常用的金属基负极的固液反应需要电解液中添加额外的金属离子与较大的 NP 比来保证电池的循环稳定性；卤素正极的固液反应导致穿梭效应，使电池容量快速衰减，这些问题导致水系电池的电极利用率较低。因此，调控电极电势同时提高电极利用率对提高水系电池能量密度具有重要意义。

这项工作中，我们基于电化学沉淀能的概念，提出了一种调控电极电势同时提高电极利用率的一体化设计策略。通过将沉淀反应与电极反应耦合，沉淀反应的吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ ) 耦合至电池反应的  $\Delta G$  中，从而改变电池电压。此外，电极反应在耦合沉淀反应后转变为固固反应，提高了电极利用率。通过耦合  $\text{Cu}_2\text{S}$  的沉淀反应，Cu 的电势从 0.34 V 降低至 -0.96 V（电势最低的 Cu 负极），电极利用率提高至 87.93%（电解液中不需要添加额外的铜离子）。此外，通过耦合 CuI 与  $\text{PbI}_2$  的沉淀反应， $\text{I}_2$  的电势从 0.54 V 提高至 0.65 V ( $\text{I}_2/\text{CuI}$ ) 与 0.73 V ( $\text{I}_2/\text{PbI}_2$ )，且  $\text{I}_3^-$  的穿梭效应也被抑制。为了验证该策略在水系电池中的应用，我们设计了一种全  $\text{Cu}_2\text{S}$  电池（正极： $\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$ ，负极： $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ ），其平均放电电压为 1.12 V，是目前电压最高的水系铜基电池。

**A02-2513****功能聚合物设计及水系电池应用**

牛奔、王欣\*

松山湖材料实验室

随着低碳经济时代的来临，可再生能源在能源结构中的占比将越来越高。水系锌离子电池融合了安全性、高功率密度、低成本等优势，被认为是下一代储能技术之一，在国家大规模储能布局中极具潜力。然而，锌负极/电解液界面存在的界面副反应以及不均匀锌沉积导致的锌枝晶等问题，严重限制了水系锌离子电池实际应用。本次报告将介绍我们设计制备的各种新型功能性的聚合物材料，并探讨了这些新型聚合物在水系锌离子电池中的应用。我们的工作解决了锌负极/电解液界面存在的界面副反应以及锌枝晶的难题，显著增加了锌负极的电化学稳定性和可逆性，实现了水系锌离子电池循环性能和倍率性能等的大幅提升。

**A02-893****电化学界面中质子迁移协同质子-电子转移机制**高国平\*<sup>1</sup>、杨淑涵<sup>2</sup>

1. 西安交通大学
2. 中国科学院半导体研究所

电化学界面中的质子迁移是质子参与反应中的基本电化学过程。我们发现在恒定电位下的质子迁移过程中，分数电子转移与质子和电极之间的距离成反比。转移电荷携带的电能有用于质子克服迁移途径中的化学势垒，这在涉及质子的反应中占了一半以上的电能。因此，在还原过程中，电荷转移和能量交换较少。因此，电化学界面中的质子迁移是电化学反应中电子转移和能量转换的重要组成部分，在电化学系统的合理设计和优化中值得更多关注。

**A02-3520****高比能的铵离子超级电容器的结构设计和赝电容机制研究**

吴青峰、张振兴\*

兰州大学物理科学与技术学院

超级电容器因其快速充放电能力、长循环寿命和卓越的功率密度而备受关注。然而，其相对较低的能量密度限制了在某些领域的广泛应用。因此，提高超级电容器的能量密度成为当前研究中的重大挑战。本报告将基于三维  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  纳米线结构，通过引入  $\text{NH}_4^+$  电解质和构建  $\text{MoS}_2@ \text{CuCo}_2\text{S}_4$  核壳异质结构，来解决器件循环稳定性差和能量密度低的问题。研究将深入探讨  $\text{NH}_4^+$  与电极材料之间的电化学储能机制，主要包括基于密度泛函理论 (DFT) 计算和非原位表征，证明  $\text{NH}_4^+$  插入  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  后，通过氢键将  $\text{NH}_4^+$  的电子传递给 Co 原子的电荷转移过程。通过利用  $\text{MoS}_2$  和  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  之间的协同效应，构建  $\text{MoS}_2@ \text{CuCo}_2\text{S}_4$  核壳异质结构，以增强铵离子超级电容器的比容量和能量密度。这些工作将为高性能铵离子超级电容器的设计和可持续发展提供宝贵参考。

**A02-116****Planar Zinc-ion Microbatteries with High-performance Enabled by  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MXene}$  Film for Flexible Integrated System**

Guoju Zhang, Zijian Gao, Litao Sun, Kuibo Yin\*

Southeastern University

The development of flexible and wearable electronic devices has become a hot topic in recent years, driven by the emergence of the intelligent technology[1-3]. As a result, the energy storage systems that support these devices are facing both opportunities and challenges. In particular, it is increasingly important to ensure high safety, excellent mechanical flexibility, and reliable stability of energy storage devices[4]. Aqueous zinc-ion

batteries (ZIBs) are a promising solution among many flexible and wearable energy storage systems due to their outstanding performance, environmental friendliness, and low cost. These batteries utilize aqueous solutions instead of organic solvents as electrolytes, which enhances their intrinsic safety.[5]. Planar flexible zinc-ion microbatteries (ZIMBs) have attracted considerable attention recently, primarily because of their distinctive structure. Unlike conventional cable-type and sandwich-type flexible batteries, planar flexible batteries feature electrodes that are placed in a two-dimensional plane with a physical space separating them. This unique design characteristic positions these batteries as an optimal solution for microbattery applications.[6].

However, current planar ZIMBs are facing electrode-related challenges that compromise their performance. The incorporation of inert binders poses a major obstacle as it limits the incremental gain in energy density. Additionally, the dense accumulation of electrode materials obstructs the diffusion channels for the electrolyte, resulting in concentration gradients and sluggish ion transfer rates. Moreover, poor electrode conductivity hinders the utilization rate of active materials and significantly impacts the capacity output, especially at high current densities. Herein, binders free  $V_2O_5$ /MXene heterostructure films with high reactivity were synthesized, and planar ZIMBs for flexible integrated system were realized. For  $V_2O_5$ /MXene nanomaterial, MXene not only provides electron transfer paths, but also suppresses the continuous dissolution of vanadium, ensuring the stability of heterostructure. The reasonable construction of the heterostructure can reduce the energy barrier of ion migration, reduce the charge transfer resistance, and establish an excellent conductive network. The films by vacuum filtration show outstanding mechanical flexibility, rich porous structure can accelerate ion movement, provide reactive sites, and thus achieve higher zinc ion diffusion kinetics.

To start,  $V_2O_5$ /MXene films were applied to the cathode of the coin cells to investigate the electrochemical properties. ZIBs deliver high specific capacity of  $456.9 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  and superior rate performance of  $167 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $50 \text{ A g}^{-1}$ . After cycling 18000 times at  $30 \text{ A g}^{-1}$ , its capacity retention rate is 100%, which shows its lasting cycling stability. Density functional calculation (DFT) reveals that the contact between  $V_2O_5$  and MXene will produce an unbalanced electrostatic distribution, which will result in electron transfer at the phase interface and enhance the reaction kinetics. Further, the planar structure ZIMBs were assembled with  $V_2O_5$ /MXene film and zinc powder as cathode and anode respectively.  $V_2O_5$ /MXene films overcome the problem of weight deterioration of flexible electrodes caused by binders, and can effectively improve the overall electrochemical performance. The flexible ZIMBs demonstrate stable high performance of  $531.6 \mu\text{Ah cm}^{-2}$  at  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  and energy output processes under dynamic bending. Finally, we designed a single-sided ZIMB-sensing integrated system. The system relies on ZIMBs to guarantee the energy supply, and realizes the bending detection of body parts and transmission of Moss code information through  $V_2O_5$ /MXene film sensor, with an ultra-fast response of 84 ms.

In summary, this study provides an effective energy storage strategy for the application of flexible microelectronic devices.

## References

- [1] Y. Zhang, J. Yang, X. Hou, et al. *Nat. Commun.* 2022, 13, 1317.
- [2] S. Pyo, J. Lee, K. Bae, et al. *Adv. Mater.* 2021, 33, 2005902.
- [3] Y. Wang, C. Zhao, J. Wang, et al. *Sci. Adv.* 2021, 7, eabe4553.
- [4] B. Yao, J. Zhang, T. Kou, et al. *Adv. Sci.* 2017, 4, 1700107.
- [5] F. Cui, R. Pan, L. Su, et al. *Adv. Mater.* 2023, 2, 2306580.
- [6] H. Dong, J. Li, J. Guo, et al. *Adv. Mater.* 2021, 33, 2007548.

**A02-2555**

高能量密度水系电池电极材料及系统设计

张誉\*

中国海洋大学

“碳中和”已成为全球共识,高比例清洁能源供电是实现“碳中和”的必由之路。可再生能源发电技术(如风能、太阳能等)存在间歇性、波动性的技术问题,开发高安全、低成本的大规模储能系统是推进清洁能源大规模利用的关键设备之一。兼具高安全、低成本、快充放特性的水系储能系统,例如超级电容器、锌离子电池,极具研究价值和应用潜力,但是该技术仍面临能量密度较低、容量衰减快的技术瓶颈。针对上述问题,我们坚持围绕能源化工材料“表界面化学调控”这个核心方向,在水系电池领域相继开展了系列创新性研究:

(1) 创建了异质元素掺杂精准调控晶格结构的新策略,揭示元素掺杂与电子结构、理化性质及储能性能间的规律,大幅提升氧化物正极材料的能量密度与循环寿命;

(2) 提出“多功能人工界面层”界面工程新理念,突破锌金属负极界面稳定性差、副反应不可控的技术瓶颈,推动长寿命、高库伦效率锌金属负极的大规模应用;

(3) 提出利用全新的非对称电解液设计实现了全电池中“载量-容量-电压”多因素匹配,解决传统设计中正负极不匹配的科学难题,为高能量密度水系电池系统设计提供理论指导。

代表性成果:

1. **Yu Zhang**, Yixun Wang, Xiaoqi Liu, Liying Wang, Hongman Sun, Yuan Pan, Han Hu, Lianming Zhao, Wei Xing, Zifeng Yan. Electronic reconstruction via low-degree fluorination for high-performance zinc-ion battery. *Advanced Functional Materials*, **2024**, 2310826.

2. **Yu Zhang**, Yuxiang Hu, Zhingliang Wang, Tongen Lin, Xiaobo Zhu, Bin Luo, Han Hu, Wei Xing, Zifeng Yan, Lianzhou Wang. Lithiation-Induced Vacancy Engineering of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with Improved Faradic Reactivity for High-Performance Supercapacitor. *Advanced Functional Materials*, **2020**, 30(39), 2004172.

3. **Yu Zhang**, Han Hu, Zhingliang Wang, Bin Luo, Wei Xing, Li Li, Zifeng Yan, Lianzhou Wang. Boosting the performance of hybrid supercapacitors through redox electrolyte-mediated capacity balancing. *Nano Energy*, **2020**, 68, 104226.

4. **Yu Zhang**, Dan Sun, Yixun Wang, Xiaoqi Liu, Hongman Sun, Tonghui Cai, Xuejin Li, Han Hu, Xiaoyun Zhang, Wei Xing, Zifeng Yan, Facile electrochemically induced vacancy modulation of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode toward high-performance aqueous Zn-based battery, *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 453, 139736.

5. **Yu Zhang**, Lianming Zhao, Xuyang Wang, Xiaoning Wang, Honglin Li, Han Hu, Zhuangjun Fan, Wei Xing, Zifeng Yan, Boosted energy storage via carbon surface passivation. *Carbon* **2021**, 185, 105.

## A02-10758

### 铜诱导的 NiCu/Ni<sub>3</sub>N 异质结构界面工程以增强碱性氢氧化反应

李金池、王尧\*

四川大学

Nickel-Hydrogen batteries, known for their exceptionally long cycle life, play a crucial role in the energy storage system. According to the hydrogen binding energy (HBE) theory, the strong adsorption of hydrogen atoms on the nickel surface severely hinders the rate-determining Volmer step, leading to high activation energy in the HOR. Copper has a relatively lower d-band center, making it a candidate for alloying with nickel to accelerate the HOR process. However, this modification not only weakens hydrogen adsorption but also reduces hydroxide adsorption. Nickel-based transition metal nitrides (TMNs), with their nickel-nitrogen (Ni-N) coordination structure, have been proven to possess excellent water molecule activation capabilities in HER due to their enhanced OHBE. Heterostructured Ni/Ni<sub>3</sub>N electrocatalysts has been constructed, leading to an optimized OHBE at the interface to significantly boost HOR kinetics. However, it is crucial to create more interfaces with optimized Ni and Ni<sub>3</sub>N structures to achieve efficient HOR catalysis. Herein, we successfully construct NiCu/Ni<sub>3</sub>N heterostructured catalysts by combining the advantage of NiCu in regulating HBE and that of Ni<sub>3</sub>N in optimizing OHBE to obtain achieve high activity. Rather than by controlling the calcination condition this structure is achieved by regulating the doped Cu content. It is found that excessive Cu in the lattice of Ni would hamper the formation of Ni<sub>3</sub>N owing to the low binding energy of N atoms on Cu sites, indicating in Ni<sub>3</sub>N could

only form at the Ni-rich part rather than at the part where the Cu atoms are existing. NiCu/Ni<sub>3</sub>N could not only provide the expected interface structure to optimize the OHBE catalytic activity but also possess exceptional HBE performance inherent to NiCu, finally exhibiting a excellent activity for HOR.

#### A02-2804

##### 新型淬火工艺掺杂 Zn 的纳米 ZnVO 正极材料锌离子电池

杨升博、贾春阳\*

电子科技大学

成本低、环境友好的水系锌离子电池(AZIBs)是大规模储能设备的良好候选者,具有预插层阳离子的层状钒基氧化物,作为 AZIBs 的正极材料受到了极大的关注。然而,高性能 AZIBs 的理想正极材料的开发在很大程度上受到容量和循环稳定性差的限制。因此,我们通过将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 Zn<sup>2+</sup>溶液当中高温快速淬火,并辅助搅拌等方法将 Zn<sup>2+</sup>掺杂到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 当中,在活性材料的表面/近表面形成丰富的氧空位,有助于为 Zn<sup>2+</sup>的插层和附着提供更多的活性位点,促进电子的快速转移。在 15A g<sup>-1</sup> 的电流密度下,经过一定程度的活化后,比容量可达到 75mAh g<sup>-1</sup>,并可稳定循环 15000 圈,容量保持率可达 75%。此外,我们的工艺方法操作简单,可实现大批量的生产制备,为生产更大型号的锌离子电池提供有力保障。

#### A02-6133

##### 碱性锌电池的钝化现象

陈明辉\*、陈擎

香港科技大学

与中性锌电池相比,碱性锌电池的阴极更为成熟,也具有更高的放电电压和功率密度。然而,碱性锌阳极在放电过程中,表面形成惰性的 ZnO 层,导致钝化,影响了其放电深度和循环寿命。目前对锌钝化机制的理解仍不完全。本研究揭示了 ZnO 微结构与钝化行为的紧密关联。我们对五种经典碱性电解液中的锌粉电极进行了表征,并发现沉积在锌表面的 ZnO 层的孔隙率差异是影响钝化趋势的根本原因。在弱钝化电解液中(如纯 KOH 溶液),ZnO 层孔隙率高(约 93%),能维持离子快速传到,但导致极大的形状变化。另一方面,在强钝化电解液中(KOH 加 KF 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),ZnO 层致密,孔隙率低(约 2%),而放电深度也较低。而在添加 LiOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的 KOH 电解液中,适中的孔隙率(约 76%)的 ZnO 层能使电池在 20% 的放电深度下实现最稳定的循环(>250 个循环)。本工作通过 ZnO 微结构,建立了碱性锌电池中钝化行为与电池性能关系的桥梁。

#### A02-268

##### Electro-chemo-mechanical failure of solid-state electrolyte caused from intergranular or transgranular damage propagation in polycrystalline aggregates

Xingxing Jiao,xingxing jiao\*

Southwest Jiaotong University

Electro-chemo-mechanical failure of solid-state electrolytes (SEs) caused by the internal growth of lithium dendrites significantly impedes the application of solid-state batteries under high applied current density. The grain boundary is usually the key to the mechanical properties of polycrystalline ceramic SEs. Here, strength and width of grain boundary in SEs that are exemplified by garnet-type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> are evaluated under the deposition of lithium by visualizing the stress field, damage accumulation and crack propagation. The enhancement of grain boundary strength triggers a dramatic increase stress when the ratio of tensile strength between grain boundary and grain ( $\lambda$ ) is lower than 0.9. With the variation of  $\lambda$ , three damage processes are revealed as intergranular-damage, inter/transgranular-damage and transgranular-damage, leading to different propagation of cracks and the transformation of intergranular failure to transgranular failure. Furthermore, the width of the grain boundary is found to induce more transgranular-damage with its widening. A critical value of grain boundary

width for the formation of displacement is obtained under various strengths, as  $\delta = 21$  nm for  $\lambda = 0.2$ ,  $\delta = 25$  nm for  $\lambda = 0.5$  and  $\delta = 31$  nm for  $\lambda = 0.9$ . The findings in this work indicate the coupling effect of grain boundary width and strength on the failure of SEs, providing an insightful perspective for the future design of solid-state batteries.

#### A02-2645

##### 高比能水系铝离子电池铁基铝酸盐正极材料合成与储铝机理

曾涛、邓健秋\*、赵方正、李瑞椿、黄雨轩、刘贤浩

桂林电子科技大学

由于资源的时间的局限性和空间分布的不确定性，储能材料越发重要。环顾今天，锂离子电池因其低储备，高价格，安全隐患高，市场迫切需要一种新型储能材料。水系铝离子电池(AAIBs)，以其广的地壳丰度，高理论容量和高安全性而愈发被重视，但苦于负极金属铝易被腐蚀发生副反应等问题。基于此，我们提出以蒽醌为有机负极搭配尖晶石结构的铝酸盐正极材料，在饱和氯化铝电解液中得到全新的 AAIBs 系统。正极材料是以固相球磨法细化混合颗粒，通过高温烧结得到纳米级的铁基铝酸盐材料，大大提高材料的稳定性。在 1C 的大电流下，2000 圈仍能有 78% 的库伦效率和高达 220 的比容量。负极材料蒽醌提供的开放式框架结构更有利于电子的传输。组成的全电池在 100mA g 的电流下循环 200 圈后有 260 的比容量和 86% 的库伦效率。这项工作提供了一种新的低成本、高性能的 AAIBs 应用途径。

#### A02-1492

##### 步向全气候使用的锌基共晶电解质

王能泽<sup>1,2</sup>、贾春阳\*<sup>1,2</sup>

1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室，集成电路科学与工程学院

2. 电子科技大学（深圳）高等研究院

应对全球气候的变化需要开发高效、安全、低成本的储能电池以稳定电力供应的能量波动。锌金属电池由于其较高的理论容量和安全性近年来被得到了广泛的研究。然而，锌金属电池的阳极始终受到活性水的腐蚀和析氢反应的影响，在高、低温下性能会更差。在此，我们提出了一种锁水型共晶溶剂作为锌金属电池的电解质，以解决锌阳极温度耐受性差、可逆性低的问题。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>阴离子和琥珀腈分子能够通过氢键“锁定”水分子，抑制由水引起的析氢反应和锌腐蚀的问题。因此，该电解质可以在-45°C~70°C 下实现高库仑效率的持续工作。由该电解质与有限量的锌阳极组装的圆柱型锌金属电池模组表现出较高的实用性，为锌金属电池的产业化推广提供了一定的借鉴。

#### A02-987

##### $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathode doped with isolated Ce atoms for aqueous Zn metal batteries

Fuhan Cui, Chongyang Zhu\*

Southeast university

Rechargeable aqueous Zn metal batteries (RAZMBs) hold considerable attention for the largescale integration of clean and green energy in the grid power system because of its high safety, low safety, high density power capability, much-improved tolerance against mishandling and environmental benignity. [1-4] Although these merits strongly promoted the recent renaissance for RAZMBs development, it has a long way to go for realizing the promise of this system, in which the one of mainly reason is lack a robust and high-efficiency cathode. Among the reported cathode material, like transition metal-based compounds, Prussian blue analogues and organic materials, MnO<sub>2</sub> (such as  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ -,  $\delta$ -,  $\lambda$ -phase) hold alluring application prospect due to its wide variety of polymorphic phases, high theoretical capacity (308 mAh g<sup>-1</sup> for Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>), low cost, nontoxic, high eco-friendliness and voltage platform (1.3~1.44V vs. Zn/Zn<sup>2+</sup>). [5] Nevertheless, MnO<sub>2</sub> remains suffer from the poor electric and ionic conductivity and undesirable phase transformation, resulting in a unsatisfied capacity and

cycling stability.[6] Thereinto,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> with a large 2×2 tunnel size (~4.6 Å) is theoretically facilitating the storage and release of ions, but rapid capacity fading and complicated charge storage mechanism remain hind its commercialization development.

As a series of promising efforts has been conducted for suppressing the capacity decrease of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> due to Mn<sup>3+</sup> disproportionation reaction. Of these, the Mn<sup>2+</sup> electrolyte additive is one of the best powerful strategies to suppress Mn<sup>3+</sup> disproportionation while realizing improved cyclic stability. [7] However, the compensation mechanism by pre-adding Mn<sup>2+</sup> ions into the electrolyte also inevitably brings complexity to the analysis of charge storage mechanism for the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> electrode.[5] Recently, as for this issue, Yuan et. al and co-workers unambiguously demonstrated that Zn<sup>2+</sup> insertion into the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> lattice is unlikely in the aqueous system, but instead H<sup>+</sup> insertion/extraction mechanism is dominate the whole charge storage process.[8] Along this line of their findings, optimizing H<sup>+</sup> reaction kinetics at the electrolyte-electrode interface may be a wise tactics for achieving better electrochemical reversibility and stable cycling. It is generally accepted that the H<sup>+</sup> ions in the electrolyte come from the decomposition of water while yielding the equivalent amount of OH<sup>-</sup> ions. Subsequently, the former as charge carries would participate in charge storage, and the later will reaction with H<sub>2</sub>O and ZnSO<sub>4</sub> to form ZnSO<sub>4</sub>[Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O salt (denoted as ZHS) that assisting MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> dissolution–deposition reaction.[6, 9, 10] However, the massive ZHS precipitation can also significantly elevate the interfacial resistance, impeding the reaction kinetics.[11, 12] As such, the key challenge lies in how to low the decomposition barrier for H<sub>2</sub>O in mild acid aqueous electrolyte while maintaining a high electronic conductivity, achieving a practicable aqueous Zn|| $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> batteries with high capacity and long-term stability.

Herein, a single-atom strategy was proposed to enable highly effective cathode for aqueous rechargeable Zn|| $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> batteries with superior rate capability and decent cycling durability. The expected Ce-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathode was synthesized via a facile hydrothermal method with Ce atoms substituting for surface Mn atoms while generating oxygen vacancies. Benefiting from the advanced structure modification, the Ce-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2-x</sub> cathode reversibly delivers a high capacity of 388.2 mA h g<sup>-1</sup> at 0.1 A g<sup>-1</sup> while achieving an energy density of 534.8 Wh kg<sup>-1</sup> at a power density of 140.7 W kg<sup>-1</sup> (calculated based on the mass of active materials). In addition, the Ce-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathode also shows an excellent cycling with a capacity retention of 90.2% after 2000 cycles at 2A g<sup>-1</sup> and impressive rate performance (159.1 mAh g<sup>-1</sup> at 2 A g<sup>-1</sup>). First-principles calculations revealed that the surface of Ce-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathode hold a lower dissociation barrier of H<sub>2</sub>O molecular to form the H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> in comparison with that of its referenced samples, which should be responsible for the enhanced reaction kinetics. A series of ex-situ macro and micro characterization characterizations also demonstrated that the charge storage mechanism in Ce-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathode is totally dominated by the insertion of H<sup>+</sup> rather than that of Zn<sup>2+</sup>. We hoped that this work can offer a successful model for accelerating surface reaction kinetics through single-atom catalytic strategy for a wide range of Zn||MnO<sub>2</sub> cell systems.

## References

- [1] C. Bauer, S. Burkhardt, N.P. Dasgupta, L.A.-W. Ellingsen, L.L. Gaines, H. Hao, R. Hischer, L. Hu, Y. Huang, J. Janek, C. Liang, H. Li, J. Li, Y. Li, Y.-C. Lu, W. Luo, L.F. Nazar, E.A. Olivetti, J.F. Peters, J.L.M. Rupp, M. Weil, J.F. Whitacre, S. Xu, Charging sustainable batteries, *Nature Sustainability* 5(3) (2022) 176-178.
- [2] M. Arbabzadeh, R. Sioshansi, J.X. Johnson, G.A. Keoleian, The role of energy storage in deep decarbonization of electricity production, *Nat. Commun.* 10(1) (2019) 3413.
- [3] D. Chao, W. Zhou, F. Xie, C. Ye, H. Li, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications, *Sci. Adv.* 6(21) eaba4098.
- [4] Y. Liang, Y. Yao, Designing modern aqueous batteries, *Nat. Rev. Mater.* 8(2) (2023) 109-122.
- [5] Y. Ren, H. Li, Y. Rao, H. Zhou, S. Guo, Aqueous MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> electrochemistry in batteries: progress, challenges, and perspectives, *Energy Environ. Sci.* 17(2) (2024) 425-441.
- [6] X. Jia, C. Liu, Z.G. Neale, J. Yang, G. Cao, Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry, *Chem. Rev.* 120(15) (2020) 7795-7866.

- [7] H. Pan, Y. Shao, P. Yan, Y. Cheng, K.S. Han, Z. Nie, C. Wang, J. Yang, X. Li, P. Bhattacharya, K.T. Mueller, J. Liu, Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions, *Nat. Energy* 1(5) (2016) 16039.
- [8] Y. Yuan, R. Sharpe, K. He, C. Li, M.T. Saray, T. Liu, W. Yao, M. Cheng, H. Jin, S. Wang, K. Amine, R. Shahbazian-Yassar, M.S. Islam, J. Lu, Understanding intercalation chemistry for sustainable aqueous zinc–manganese dioxide batteries, *Nature Sustainability* 5(10) (2022) 890-898.
- [9] H. Chen, C. Dai, F. Xiao, Q. Yang, S. Cai, M. Xu, H.J. Fan, S.-J. Bao, Reunderstanding the Reaction Mechanism of Aqueous Zn–Mn Batteries with Sulfate Electrolytes: Role of the Zinc Sulfate Hydroxide, *Adv. Mater.* 34(15) (2022) 2109092.
- [10] L. Wang, K.-W. Huang, J. Chen, J. Zheng, Ultralong cycle stability of aqueous zinc-ion batteries with zinc vanadium oxide cathodes, *Sci. Adv.* 5(10) eaax4279.
- [11] Z. Li, Y. Li, X. Ren, Y. Zhao, Z. Ren, Z. Yao, W. Zhang, H. Xu, Z. Wang, N. Zhang, Y. Gu, X. Li, D. Zhu, J. Zou, Elucidating the Reaction Mechanism of  $Mn^{2+}$  Electrolyte Additives in Aqueous Zinc Batteries, *Small* 19(38) (2023) 2301770.
- [12] B. Lee, H.R. Seo, H.R. Lee, C.S. Yoon, J.H. Kim, K.Y. Chung, B.W. Cho, S.H. Oh, Critical Role of pH Evolution of Electrolyte in the Reaction Mechanism for Rechargeable Zinc Batteries, *ChemSusChem* 9(20) (2016) 2948-2956.

#### A02-10379

##### 电化学活化的富氧空位氧化钒用于高性能水系锌离子电池

梁方案、陈敏、张树超、邹正光\*、葛传奇、郑圣坤、乐上旺、于法港、农金霞  
桂林理工大学

环境问题推动了可持续储能装置的发展。资源丰富、价态容易调节的钒氧化物作为水系锌离子电池 (AZIB) 正极由于较差的电导率和结构稳定性仍然表现出令人不满意的电化学性能。本文通过便捷的溶剂热法结合后续的热处理获得了富含氧空位的氧化钒 (VO-300), 其展现出优异的倍率性能, 在  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下表现出  $411.98 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量, 以及 1500 次的优异循环寿命, 容量保持率为 92.8%。VO-300 增强的电化学性能可以归因于更多的氧空位, 这为锌离子存储提供了更多的活性位点, 扩大了层间距, 并提高了  $\text{V}_2\text{O}_5$  的电导率。更重要的是, 对 VO-300 的活化现象进行了分析, 并提出了由  $\text{H}^+$  主导到  $\text{Zn}^{2+}$  主导的双载流子转换插入机制。基于此机理,  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化为  $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  作为活性材料进行锌离子的后续存储, 从而加快电化学动力学。该工作不仅展示了  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为锌离子正极的潜在应用前景, 也为锌离子存储机理提供了新的见解。

#### A02-9286

##### 提高锌锰电池寿命：基于谷胱甘肽诱导的固体电解质保护层强化锌阳极

芦凯\*  
西华大学

水性锌离子电池 (AZIBs) 以其卓越的成本效益和更高的安全性成为下一代大规模储能的极具前景的候选者。然而, 严重的树枝状生长、析氢和锌阳极腐蚀等问题阻碍了其在储能系统中的广泛应用。

在此, 我们提出具有丰富极性官能团的还原型谷胱甘肽 (GSH) 作为一种有效的电解质添加剂的设计方法, 该策略显著提升了 AZIBs 的稳定性和电化学性能。

实验和理论分析证实, GSH 不仅调节  $\text{Zn}^{2+}$  的溶剂化结构, 加速其在锌表面的脱溶过程, 而且通过其自身丰富的极性基团优先吸附在锌金属表面, 形成固体电解质界面, 抑制腐蚀和其他副反应。得益于两者的协同效应, 极大地提高了锌锰电池的使用寿命。

#### A02-9981

##### Regulating the Zn Electrode/Electrolyte Interface Toward High Stability-- Insights from the Resting Time

## Impact on Zn Electrode Performance

Zhijun Cai\*

The Chinese University of Hongkong

The resting period, commonly performed prior to cycling, is known to have a significant impact on the cycling performance of acidic aqueous zinc-ion batteries (AZBs). We have demonstrated that even without electrochemical cycling, the resting time significantly influences the cycling performance of the Zn electrode and is closely related to the evolution of zinc hydroxide sulfate (ZHS) byproducts formed on the Zn electrode, whose presence not only affects the corrosion of Zn but also determines the plating/stripping characteristics of Zn. As shown in the upper part of Figure 1, a short resting time (1 day) results in incomplete ZHS coverage on Zn, leading to a reduction in the electrode's lifespan due to short-circuit failures. A moderate resting time (3 days) allows for complete ZHS coverage on Zn and helps improve the cycling lifespan. However, a further prolonged resting time (7 days) leads to an excessive amount of ZHS, suppressing effective charge transfer at the interface and thus reducing the electrode's cycling lifespan.

The uniformity and quantity of ZHS are crucial factors determining the electrode's cycling stability. Therefore, controlling the ZHS at the Zn interface can prevent corrosion and promote uniform Zn stripping/plating during the cycling, effectively enhancing the cycling performance of the Zn electrode. Based on this understanding, we have developed a ZHS layer with an appropriate quantity and coverage on the Zn surface (ZHS-Zn) using a one-step hydrothermal method. As shown in the lower part of Figure 1, the fine ZHS layer can protect the Zn electrode from resting-induced damage, enabling a long lifespan of over 3800 hours at  $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ . The ZHS-Zn layer also exhibits stable cycling performance when assembled into MnO<sub>2</sub>//Zn full cells, maintaining capacity stability over 6000 cycles.

In summary, this work emphasizes the importance of standardized resting time in evaluating the electrochemical performance of Zn anodes. It also deepens the understanding of the relationship between the resting period, ZHS evolution, and the cycling performance of Zn electrodes, providing guidance for further interface design strategies for AZBs of long stability.

A02-10524

### 高性能水|有机双相无膜锌卤素电池

吴雨桐\*

南京工业大学

液流电池能量/功率独立、寿命长、安全性高，发展前景良好。目前主流研究致力于通过改性电解液、膜材料提高电池循环性能及降低成本，已取得诸多进展。但因高电化学性能与低自放电对液体活性物质扩散行为要求的矛盾，各类液体活性物质基储能体系均存在自放电问题且能量密度尚待提高。报告介绍一系列锌卤素双相无膜电化学储能设计。以双相无膜锌溴电池为基础，引入碘元素控制锌生长，搭配卤素络合剂的系统合成、研究与改性，在保持低成本、自放电的同时提升储能体系的能量密度及电化学性能。目前该电池体系自放电性能达到断层世界第一，且能量密度为各类无膜液体电池现有报道两倍以上。通过液-液界面的研究优化及电极、安全材料的开发，该电池设计可助力超低成本大规模水系储能迭代。

A02-11801

### 水系锌离子电池阳极多尺度复合功能化界面的设计与构筑

张楠\*

中山大学

水系锌离子电池因其成本低、稳定性好、安全性高等优点，从众多电化学储能体系中脱颖而出，成为最具应用前景的规模储能电化学体系之一。然而，充放电过程中锌负极备受枝晶、析氢和腐蚀等问题的困

扰, 严重阻碍了锌离子电池的商业化应用。通过构筑高介电常数的氧化物阳极界面修饰层可以调控电极表面的电场分布, 抑制枝晶生长, 缓解析氢腐蚀。但传统的氧化物界面修饰层制备工艺复杂、结构稳定性差, 且致密的界面层会阻碍锌离子在电极表面扩散和电荷转移过程, 影响电极的动力学特性。针对上述问题, 我们设计了一种由功能材料-结构骨架-保护层组成的多尺度复合界面层体系, 用于实现高性能、长寿命的水系锌离子电池阳极。首先, 通过在  $\text{ZrO}_2$  修饰层中引入高导电性、高孔隙率的石墨烯三维骨架, 优化了锌离子的沉积行为, 降低了反应过电位, 由其构筑的对称电池在  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下稳定循环 3000 h。随后进一步引入聚 3,4-乙烯二氧噻吩作为保护层, 利用其耦合交联作用, 防止  $\text{ZrO}_2$  在锌的沉积溶解过程中剥离脱落, 该多尺度复合界面在 400 次高倍率充放电循环后仍然保持结构稳定。上述研究成果为设计与开发先进锌负极开辟了新的策略。

#### A02-12136

##### 凝胶电解质功能调控及其锌离子混合超级电容器性能研究

季辰辰\*

新疆大学

锌离子混合超级电容器 (ZHSCs) 作为重要的能量储存系统, 具有成本低、理论容量高和环境友好等优势, 受到广泛的关注。但是 ZHSCs 的金属锌负极面临着锌枝晶生长、析氢反应 (HER)、腐蚀和钝化等问题。以上问题严重影响了 ZHSCs 的安全性和长循环寿命并阻碍了其大规模发展。因此, 开发有效实现无枝晶、耐腐蚀的高性能锌负极的策略是应对上述问题、并实现 ZHSCs 的大规模发展的关键。水凝胶电解质综合了水系电解质高离子电导率和固态电解质高稳定性等特点, 在一定程度上能提高锌负极的稳定性和可逆性。鉴于此, 本文将围绕着锌负极的诸多问题提出功能性添加剂填充水凝胶电解质的优化策略, 显著提高锌负极的稳定性、可逆性和循环寿命, 从而获得高性能的 ZHSCs 能量储存系统。基于此, 本研究设计多种功能性添加剂填充的凝胶电解质, 通过多种物相表征、电化学测试并结合理论计算等方法, 分析添加剂在改善锌负极中的作用机理并探究其在 ZHSCs 中的实际应用性能。

#### A02-12193

##### 水系锌电池电解液优化及负极保护策略研究

王省超\*

新疆大学化学学院

水系锌离子电池 (AZIBs) 由于高理论体积容量 ( $5855 \text{ mAh cm}^{-3}$ )、低氧化还原电位 ( $-0.762 \text{ V vs. SHE}$ )、安全且低成本的优势, 有望用于大规模的储能设备。然而, 界面副反应、腐蚀以及在锌电镀/剥离过程中形成的锌枝晶等问题阻碍了其商业化应用。为解决该问题, 课题组从电解液调控和锌负极修饰开展了系列研究工作。理论计算与光谱实验结果共同证实了电解液添加剂 (TFA) 对解决锌枝晶、HER 和副产物等关键问题起积极作用。TFA 的 C=O 基团与  $\text{Zn}^{2+}$  之间发生了强烈的相互作用, 这种相互作用改变了  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的固有结构, 从而增强了  $\text{Zn}^{2+}$  在电解液中的迁移率。此外, TFA 与  $\text{H}_2\text{O}$  之间的相互作用破坏了水分子的氢键网络结构, 这导致了活性  $\text{H}_2\text{O}$  的减少以及电解液 pH 值的稳定。此外, 该类电解液具有良好的宽温域性能, 组装的 Zn//PT 全电池可在  $25^\circ\text{C}$  时稳定循环 10000 圈, 组装的 Zn//AC 电容器可在  $70^\circ\text{C}$  时也能稳定循环 10000 圈。基于 PEDOT:PSS 的良好吸附力、成膜性和导电性等特性, 提出了聚合物/锌负极一体化保护策略, 即通过简单的涂覆工艺, 在 Zn 负极表面形成厚度约为  $6 \mu\text{m}$  均匀、致密的 PEDOT:PSS 膜。PEDOT:PSS 层作为关键功能层, 有效提升了锌阳极的稳定性, 显著抑制了锌枝晶的形成, 从而提升了锌离子电容器的整体性能。使用 PEDOT:PSS 层的锌阳极相比传统锌阳极, 具有更长的循环寿命和更高的能量密度。

## 墙报

## A02-P01

**High Solvation Configurational-Entropy Hydrated Eutectic Electrolytes for All-temperature Zn-ion Batteries**

Meijia Qiu, Yuxuan Liang, Jiahong Hong, Jiale Li, Peng Sun, Wenjie Mai\*  
Jinan university

Batteries always encounter uncontrollable failure or performance decay under extreme temperature environments, which is largely limited by the properties of electrolytes. Herein, a specially designed hydrated eutectic electrolyte (HEE) with a high solvation configurational-entropy is proposed to expand the operating temperature range of Zn-ion batteries. The HEE possesses over 40 types of  $Zn^{2+}$  solvation structure with uniform distribution, contributing to its much higher solvation configurational-entropy compared to the conventional aqueous counterpart (only 6 types). These effectively promotes its anti-freezing ability under ultralow temperatures, with a high ionic conductivity of 0.42 mS  $cm^{-1}$  even at a low temperature of  $-40\text{ }^{\circ}C$ . Moreover, the high entropy property can simultaneously enhance the thermal stability under a high temperature over  $+140\text{ }^{\circ}C$ . Therefore, the HEE can enable full cells stably working over a wide temperature range of  $-40\sim+80\text{ }^{\circ}C$ , performing over 1500 cycles with 100% capacity retention at  $-40\text{ }^{\circ}C$  and 1000 cycles with  $\sim 72\%$  capacity retention at  $+80\text{ }^{\circ}C$ . This inspiring concept of high solvation configurational-entropy electrolyte with quantized entropy value has charming potential for designing future special batteries with excellent adaptability towards extreme temperature environments.

## A02-P02

**Janusinterface enables reversible Zn-ion battery by regulating interfacial water structure and crystal orientation**

Yuxuan Liang, Meijia Qiu, Peng Sun, Wenjie Mai\*  
Jinan university

To tackle the shortcomings of traditional battery systems, there has been much focus on aqueous Zn-ion batteries due to various advantages. However, they still suffer from poor stability of Zn anodes. Here, a methionine additive with unique Janus properties is proposed to regulate the behavior of the interface between Zn anodes and the electrolyte environment. Systematic characterizations as well as calculations elucidate that the Janus additive is adsorbed on the Zn anode via zincophilic  $-NH_2$ , changing the structure of the electric double layer and breaking the hydrogen bonding network among  $H_2O$  molecules through hydrophobic  $S-CH_3$ . At the same time, it can induce preferential formation of Zn(101) with high reversibility. The above two functions contribute to the dendrite inhibiting ability of Zn anodes. As validated, fabricated Zn//Zn symmetric cells achieve stable cycles of 4500 h, 1165 h, and 318 h at 1, 5 and 10 mA  $cm^{-2}$ /mA h  $cm^{-2}$ , respectively. Furthermore, Zn//Cu asymmetric cells with an average coulombic efficiency of 98.9% for 2200 stable cycles can be realized. Finally, Zn// $MnO_2$  full cells exhibit 79.9% capacity retention with an ultra-high coulombic efficiency of 99.9% for 1000 cycles, much better than that of the pure  $Zn(ClO_4)_2$  system, indicating the great potential of this useful strategy in aqueous batteries.

## A02-P03

**异质结钼基纳米管阵列用于水系电池研究**

靳博文\*  
北京化工大学

水系电池是新一代电化学储能器件的重要发展方向。水系电池阳离子在正负极间嵌入脱出实现能量存储。其采用水溶剂极大程度避免了有机物易燃造成的安全隐患，同时改用地壳丰富的多种阳离子代替 Li

离子能大幅度降低水系电池的成本。钼基化合物具备良好的导电性、丰富的表面价态，可同时作为电池电极材料。一维有序纳米管结构的钼基化合物具有高比表面积、快速离子传输性能以及良好稳定性等优点，提升材料的容量。而异质界面的构筑会引起界面区域原子价态及电子运动传递等发生错综复杂的变化，在界面处产生界面效应（缺陷、内建电场等），改善材料的载流子（电子，离子）传输过程。通过构筑异质结钼基纳米管阵列有望实现高性能的离子存储。

因此，我们提出通过阳极氧化法构筑异质结钼基纳米管阵列用于水系电池研究。本论文围绕钼基氧化物纳米管阵列，通过杂原子掺杂的方式引入金属/非金属元素，形成异质结钼基纳米管阵列。将其用于不同金属离子/非金属离子电池中，实现高效的能量存储。

#### A02-P04

##### 非晶态氧化钼用于水系多离子电池存储

高建雄、靳博文、邵明飞\*

北京化工大学

廉价、安全的多离子水系电池是电化学储能发展的重要方向。但由于离子存储过程涉及水合离子的脱溶剂化、离子固相迁移和电荷转移等复杂过程，且不同离子物理化学性质存在巨大差异，开发高性能的多离子存储材料仍面临重要挑战。目前仅有少数具有特定离子传输通道的结晶态材料可实现多离子存储。但是，材料内部少量的离子传输通道，降低了离子传输速率，导致这类材料的实际容量远低于理论容量。同时离子在迁移过程中与材料刚性骨架相互作用产生应力，降低了反应动力学并引起容量衰减。

因此，我们提出了构筑非晶态  $\text{MoO}_x$  材料以实现不同离子的可逆存储[1]。借助非晶态结构材料短程有序、长程无序的原子排列特点，材料内部得以构筑缺陷/空位作为离子嵌入的活性位，增强了  $\text{MoO}_x$  对  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的离子存储能力。同时非晶态材料原子间的空隙使材料内部形成无数条随机分布的离子传输通道，缓冲离子嵌入引起的体积膨胀和应力变化，提高了材料的循环稳定性。本报告围绕非晶态钼基氧化物材料的可控制备、结构调控以及性能强化，介绍其在多离子存储电池中的应用。

#### A02-P05

##### 基于定向识别和组装的织构金属锌负极

张士蒙、李剑波、靳博文、邵明飞\*

北京化工大学

可充电水系锌电池因其低成本、高比容量和环境友好性受到广泛关注。然而，锌负极存在着严重的枝晶和副反应问题，制约着其进一步发展和大规模应用。对锌进行合理的织构设计近期被证明是一种解决以上问题的有效手段。由于商业锌箔通常不具有明显的织构，因此如何对金属锌负极进行有效的织构设计仍然是一个较大的挑战。本研究设计了一种电化学活化的水滑石材料(Act-LDH)作为金属锌沉积的修饰层，能够定向地“识别”锌离子并“组装”锌晶体，得到(002)织构的金属锌材料。SEM 及 XRD 图像证明，在水平排布的 Act-LDH 上锌呈现水平方向的致密排列以及(002)织构，在垂直排布的 Act-LDH 上锌呈现垂直方向的致密排列以及(100)织构，在空白基底上锌呈现杂乱的松散排列，无明显织构。经第一性原理计算可知，Act-LDH 对  $\text{Zn}^{2+}$  具有较强的吸附性，吸附位点为其晶格氧；其晶格氧排列与  $\text{Zn}(002)$  晶面高度类似，匹配度约为 95.5%。在沉积过程中，锌离子首先被特异性吸附并锚定在 Act-LDH 的晶格氧位置，以类似于  $\text{Zn}(002)$  面的方式排列，并进行成核和生长。在非对称电池中，Act-LDH 在 18000 次循环( $10 \text{ mA cm}^{-2}$ )表现出约 100% 的库伦效率；在对称电池中，(002)织构锌表现出 1650 小时( $0.5 \text{ mA h cm}^{-2}$ )和 420 小时( $5 \text{ mA h cm}^{-2}$ , DOD: 50%)以上的稳定性；均远超(100)织构锌及无织构锌。(002)织构锌组装的  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  全电池表现出更低的电化学极化和更快的反应动力学，能够贡献稳定的能量输出( $180 \text{ W h kg}^{-1}$ , 1800 圈无衰减)。

#### A02-P06

##### 负载中空介孔二氧化硅纳米粒子的氮化硼纤维膜作为高性能安全的锂电池隔膜

肖健彬\*

大连工业大学

目前, 商用锂离子电池的隔膜主要是聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等微孔聚烯烃薄膜, 虽然这类材料具有成本低廉、机械性能良好的优点, 但也具有较低孔隙率、较宽孔径分布、电解质润湿性差、热稳定性低以及无法抑制锂枝晶生长等缺点。锂电池热失控引发了许多严重的安全问题, 因此研发出高性能且安全的锂离子电池隔膜迫在眉睫。

本文采用“自模板”法, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 通过“选择性刻蚀”的方法制备了空心介孔二氧化硅纳米粒子 (HMSNs), 并将所制备的 HMSNs 粒子负载到氮化硼纤维膜上, 制备出高安全性锂离子电池的复合隔膜。对样品的微观结构和性能进行表征, 结果表明: 该隔膜对电解质溶液具有优异的润湿性和吸液率, 隔膜的导热系数为  $0.037\text{W/m}\cdot\text{K}$ , 具有良好的隔热性能和热稳定性。具有分层多孔结构的 HMSNs 氮化硼纤维复合隔膜具有大量介孔结构和大空腔, 能提供良好的离子传输路径, 可以进一步均匀地调节锂离子的传输行为, 诱导锂的均匀沉积形核, 有望从根本上抑制枝晶的生长, 提高锂离子电池在高电流高电压的工作环境下的安全性。

## A02-P07

### 水系锌离子正极材料性能优化及其储能机制

燕静璇\*

兰州理工大学

作为水系锌离子电池常用的正极材料, 锰氧化物因其环境友好、理论比容量高、资源丰富而备受瞩目, 但其本质导电性低、在充放电过程中易发生溶解、结构坍塌等问题严重阻碍了商业化。针对锰氧化物的不可逆相变、复杂的副反应及难以解释的充放电行为, 采用形貌调控、掺杂与缺陷工程, 从微观角度改善材料的晶体结构、离子扩散动力学与溶解等关键科学问题, 使其最终展现出优越的电化学性能。通过原位与非原位 XRD、非原位 XPS、XANES 等先进表征与 DFT 计算结合, 揭示了存在于锰氧化物中的复杂储能机理, 为推进该类材料在水系锌离子电池中的实际商业化应用提供了新的理论和发展方向。

## A02-P08

### A Layer-by-Layer Self-Assembled Bio-Macromolecule Film for Stable Zinc Anode

Xinxin Cai<sup>1</sup>, Xiaoxu Wang<sup>2</sup>, Zhe Bie<sup>1</sup>, Zhaoyang Jiao<sup>1</sup>, Yiran Li<sup>1</sup>, Wei Yan<sup>1</sup>, Hongjin Fan<sup>3</sup>, Weixing Song\*<sup>1</sup>

1. Capital Normal University

2. DP Technology

3. Nanyang Technological University

Side reactions on zinc metal (Zn) anodes are formidable issues that cause limited battery life of aqueous zinc-ion batteries (AZIBs). Here, a facile and controllable layer-by-layer (LbL) self-assembly technique is deployed to construct an ion-conductive and mechanically robust electrolyte/anode interface for stabilizing the Zn anode. The LbL film consists of two natural and biodegradable bio-macromolecules, chitosan (CS) and sodium alginate (SA). It is shown that such an LbL film tailors the solvation sheath of Zn ions and facilitates the oriented deposition of Zn. Symmetric cells with the four double layers of CS/SA ((CS/SA)<sub>4</sub>-Zn) exhibit stable cycles for over 6500 h. The (CS/SA)<sub>4</sub>-Zn||H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> coin cell maintains a specific capacity of 125.5 mAh g<sup>-1</sup> after 14 000 cycles. The pouch cell with an electrode area of  $5 \times 7\text{ cm}^2$  also presents a capacity retention of 83% for over 500 cycles at  $0.1\text{ A g}^{-1}$ . No obvious dendrites are observed after long cycles in both symmetric and full cells. Given the cost-effective material and fabrication, and environmental friendliness of the LbL films, this Zn protection strategy may boost the industrial application of AZIBs.

## A02-P09

### 两性离子基聚合物添加剂助力高锌负极利用率

冯豆豆、焦玉聪\*

东华大学

水系锌基电池因固有的高安全性、低成本、环保等优点在储能系统中表现出较高的应用潜力。然而，锌金属负极上严重的副反应导致其利用率低，限制水系锌基电池的进一步发展。在锌金属表面构筑保护层可以阻挡其与电解液直接接触，有效抑制副反应发生。基于此，我们制备了一种两性离子基聚合物电解液添加剂，通过共聚策略调控聚合物链间的相互作用可以优化聚合物上功能基团与锌负极的相互作用，使其在循环过程在锌表面原位构筑稳定的保护层以有效抑制副反应，提高锌金属利用率。同时，聚合物上官能团为锌离子迁移构筑通道，优化锌沉积晶面，抑制了枝晶生长。我们通过合理设计电解质结构优化其与电极和锌盐间的相互作用，为设计高性能的水系锌基电池开辟了新的途径。

#### A02-P10

##### 煤沥青基多孔碳材料的制备及其在锌离子混合型超级电容器中的应用

马芳、姚陈忠\*

山西师范大学 运城学院

开发高性能、低成本的碳阴极是迫切需要的，但对于水性锌离子混合超级电容器（ZHSCs）的进一步广泛应用仍然具有挑战性。在此，我们提出了来自廉价的工业副产品煤沥青基多孔碳材料作为先进的ZHSCs阴极。提供了一种碱式浸刻及纳米氧化锌为模板制备煤沥青基多孔碳材料。通过碱式浸刻和纳米氧化锌为模板来增强煤沥青的缩合程度，同时降低了生产成本及减少环境污染所带来的问题。制备的多孔碳比表面积大（ $2882.863\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ）且具有微孔、介孔和大孔的分级孔道结构。三种孔道之间的协同作用，使得以煤沥青基超大比表面多孔碳为正极的锌离子混合型超级电容器呈现出高的可逆存储容量、稳定的循环能力（在  $1\text{A g}^{-1}$  下 16,000 次充放电循环后的容量保持率为 99.998%）及优异的比电容等电化学性能。

#### A02-P11

##### 供电子共轭效应加速锌离子还原反应用于无隔膜水系电池

孙志浩、晁栋梁\*

复旦大学

Zn 枝晶是阻碍锌基水系电池发展的一个亟待解决的问题。电沉积的主要过程包含离子迁移、电还原和电结晶三个步骤。上述三个过程任何一个过程得不到有效的调控都会引起不可控电沉积，最终导致枝晶的产生。对电沉积基本过程进行全程优化是解决枝晶问题的根本途径。然而，近些年来不断涌现出的界面保护层策略更多地关注于离子传输和电结晶过程以抑制枝晶的生长，却忽略了界面保护层对  $\text{Zn}^{2+}$  还原反应（ZRR）动力学的不利影响。即使这些策略利用较厚的隔膜（ $>250\text{ }\mu\text{m}$ ）协助界面保护层来阻止枝晶的刺穿，但是在严苛测试条件下（如大电流、高面容量）的表现仍然不尽如人意，而且较厚的隔膜也会显著地降低电池的能量密度。所以，传统隔膜还需要吗？与隔膜辅助界面保护层的策略相比，开发多功能的新型界面保护层，高效地调节 Zn 电沉积，并替代传统隔膜发挥阻隔的作用，是一种实现长寿命、高能量密度锌基水系电池的新思路。

本工作利用生物质基的单宁酸和纤维素纳米纤维在 Zn 金属负极表面构建了多功能的一体化配体缓冲层。不同于传统的隔膜辅助界面保护层的策略，一体化配体缓冲层不仅可以抑制枝晶生长，还可以替代传统的隔膜，实现“无枝晶”和“无隔膜”的水系锌电池。缓冲层中的单宁酸配体作为  $\text{Zn}^{2+}$  的调节剂，调控  $\text{Zn}^{2+}$  在 Zn 金属负极表面均匀扩散，同时使其沿着（002）晶面发生还原反应，从而抑制枝晶的生长。结合实验表征和理论计算揭示了 ZRR 加速机制：配体的供电子  $p-\pi$  共轭效应使  $\text{Zn}^{2+}$  配位环境中的负电荷减少，从而加速  $\text{Zn}^{2+}$  还原反应。得益于缓冲层优异的枝晶抑制作用和绝缘特性，传统电池中厚重的隔膜可以被移除，从而极大地提升了电池的能量密度。组装的“无隔膜” $\text{Zn}||\text{VO}_2$  全电池表现出超高的体积能量密度（ $99.2\text{ Wh/L}$ ），相当于传统隔膜电池的 15 倍。“无隔膜”、“无枝晶”以及加速 ZRR 的协同作用促进金属负极和高能量密度水系电池的发展。

#### A02-P12

##### Regulating Zn Electrode/Electrolyte Interface Toward High Stability-- Insights from the Resting Time Impact on Zn Electrode Performance

Zhijun Cai\*

The Chinese University of Hong Kong

The resting period, commonly performed prior to cycling, is known to have a significant impact on the cycling performance of acidic aqueous zinc-ion batteries (AZBs). We have demonstrated that even without electrochemical cycling, the resting time significantly influences the cycling performance of the Zn electrode and is closely related to the evolution of zinc hydroxide sulfate (ZHS) byproducts formed on the Zn electrode, whose presence not only affects the corrosion of Zn but also determines the plating/stripping characteristics of Zn. As shown in the upper part of Figure 1, a short resting time (1 day) results in incomplete ZHS coverage on Zn, leading to a reduction in the electrode's lifespan due to short-circuit failures. A moderate resting time (3 days) allows for complete ZHS coverage on Zn and helps improve the cycling lifespan. However, a further prolonged resting time (7 days) leads to an excessive amount of ZHS, suppressing effective charge transfer at the interface and thus reducing the electrode's cycling lifespan.

The uniformity and quantity of ZHS are crucial factors determining the electrode's cycling stability. Therefore, controlling the ZHS at the Zn interface can prevent corrosion and promote uniform Zn stripping/plating during the cycling, effectively enhancing the cycling performance of the Zn electrode. Based on this understanding, we have developed a ZHS layer with an appropriate quantity and coverage on the Zn surface (ZHS-Zn) using a one-step hydrothermal method. As shown in the lower part of Figure 1, the fine ZHS layer can protect the Zn electrode from resting-induced damage, enabling a long lifespan of over 3800 hours at  $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ . The ZHS-Zn layer also exhibits stable cycling performance when assembled into MnO<sub>2</sub>//Zn full cells, maintaining capacity stability over 6000 cycles.

In summary, this work emphasizes the importance of standardized resting time in evaluating the electrochemical performance of Zn anodes. It also deepens the understanding of the relationship between the resting period, ZHS evolution, and the cycling performance of Zn electrodes, providing guidance for further interface design strategies for AZBs of long stability.

### A02-P13

#### 含疏水区的凝胶电解液在水系锌离子电池中的应用研究

张凤龙\*

山东大学

水系电池由于其高安全性被认为是传统锂离子电池最具前景的替代品。但是，在传统的水溶液电解质中锌金属负极存在着不可避免的枝晶生长和副反应（如析氢反应和锌腐蚀）等挑战，严重影响了电池的可逆性和循环性能，阻碍了其实际应用。为了解决水活度过高的问题，水凝胶电解液由于具有高柔韧性，可以同时作为电解质和隔膜，能够减少游离水及副反应，抑制枝晶生长等优势被人们广泛研究。但是在研究过程中发现，水凝胶电解液仍然存在着机械强度低，离子迁移数低，局部水活度过高等问题。在本工作中，我们提出了“链液协同”的局部疏水凝胶用于水系锌离子电池，以丙烯酰胺为基本骨架，制备了含有硅酸镁锂和疏水性单体 3-丙烯酰胺基苯硼酸（APBA）的局部疏水性的聚合物水凝胶（PABL）。由于 APBA 本身在单体上含有一个疏水性苯基，能够在聚合物链内部构建疏水区并且显著降低水的活度。电解液中交联剂选择表面带负电荷侧面带正电荷的的硅酸镁锂（LMS）能够在增强凝胶强度和韧性的同时协同调节锌离子沉积，抑制枝晶产生。最终，得益于含有疏水区聚合物链和硅酸镁锂添加剂的共同作用，PABL 电解液具有良好的电化学性能，能够在  $1 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下稳定循环超过 1900 圈，放电比容量也达到了  $250 \text{ mAh g}^{-1}$ 。本工作将疏水区引入到凝胶工作当中，为后续解决水凝胶中水活度过高的问题提供了可行的解决办法。

### A02-P14

#### Redox Mediator Chemistry Regulated Aqueous Batteries: Insights into Mechanisms and Prospects

Xinran Li, Tengsheng Zhang, Wanhai Zhou, Dongliang Chao\*  
Fudan University

Redox mediators (RMs), serving as intermediate electron carriers or reservoirs, play vital roles in developing new charge transfer energy storage systems with high voltage or capacity in aqueous batteries. However, the underlying mechanism and selection criteria of RMs remain unclear in aqueous batteries, which hinders the further exploitation of new RMs and aqueous battery chemistries. Herein, rather than simply compiling recent progress, we critically appraise the potential correlation between the electrochemical charge storage mechanisms and the selection criteria of RMs. For practical applications, current challenges and promising strategies are synergistically proposed, corresponding to representative applications in holistic deposition–dissolution aqueous batteries, sulfur-based aqueous batteries, and redox flow aqueous batteries. Last, this perspective provides synergistic concerns on and a roadmap for RM chemistry to render the future development of RM-assisted high-efficiency and high-energy aqueous batteries.

#### A02-P15

##### A solid-to-solid metallic conversion electrochemistry toward 91% zinc utilization for sustainable aqueous batteries

Tengsheng Zhang, Dongliang Chao\*  
Fudan University

The diffusion-limited aggregation (DLA) of metal ion ( $M^{n+}$ ) during the repeated solid-to-liquid (StoL) plating and liquid-to-solid (LtoS) stripping processes intensifies fatal dendrite growth of the metallic anodes. Here, we report a new solid-to-solid (StoS) conversion electrochemistry to inhibit dendrites and improve the utilization ratio of metals. In this StoS strategy, reversible conversion reactions between sparingly soluble carbonates (Zn or Cu) and their corresponding metals have been identified at the electrode/electrolyte interface. Molecular dynamics simulations confirm the superiority of the StoS process with accelerated anion transport, which eliminates the DLA and dendrites in the conventional LtoS/StoL processes. As proof of concept,  $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$  exhibits a high zinc utilization of ca. 95.7% in the asymmetry cell and 91.3% in a  $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \parallel$  Ni-based full cell with 80% capacity retention over 2000 cycles. Furthermore, the designed 1-Ah pouch cell device can operate stably with 500 cycles, delivering a satisfactory total energy density of  $135 \text{ Wh kg}^{-1}$ .

#### A02-P16

##### 揭示电极/电解液协同效应以稳定高性能水系锌锰电池的阴极结构

乔浩辉<sup>1</sup>、朱啸东<sup>2</sup>、李轩扬<sup>1</sup>、王远<sup>1</sup>、叶初鸣<sup>1</sup>、马龙力<sup>1</sup>、沈剑锋\*<sup>1</sup>

1. 复旦大学
2. 海军军医大学

可充电水系  $Zn-\delta\text{-MnO}_2$  电池具有高安全性、高理论容量、低成本等特点，已成为电网规模储能系统的有竞争力的候选者。然而，严重的阴极结构退化极大地阻碍了其进一步的商业应用。本文提出了一种简单易行的耦合工程策略，利用  $Ti_3C_2T_x$  MXene 基底与电解液添加剂  $K_2SO_4$  的耦合，以增强  $\delta\text{-MnO}_2$  阴极的结构稳定性。值得注意的是，我们所设计的水钠锰矿  $\delta\text{-MnO}_2/Ti_3C_2T_x$  复合阴极 ( $KMO/Ti_3C_2$ ) 耦合  $K_2SO_4$  电解液添加剂在抑制阴极结构坍塌和促进  $Mn^{2+}$  电沉积方面表现出独特的电极/电解液协同效应。同时，通过调控枝晶的生成，可大大提高 Zn 阳极电镀/剥离的可逆性。因此，增强阴极结构稳定性的  $Zn//KMO/Ti_3C_2$  电池一方面能够依托  $H^+/Zn^{2+}$  嵌入/脱嵌来提供稳定的可逆容量，另一方面可通过促进  $Mn^{2+}$  电沉积来实现额外的容量补充。这种可调谐的  $H^+/Zn^{2+}/Mn^{2+}$  存储系统具有优异的容量输出和良好的循环稳定性。在电流密度为  $0.3 \text{ A g}^{-1}$  下， $Zn//KMO/Ti_3C_2$  电池的放电比容量可达到  $502.2 \text{ mAh g}^{-1}$ ，在  $2.0 \text{ A g}^{-1}$  下可实现  $371.1 \text{ mAh g}^{-1}$  的容量输出。在  $10 \text{ A g}^{-1}$  的高电流密度下循环 9500 圈后，该全电池的容量保持率仍可达到 93.3%。本研

究为理解水系 Zn- $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 电池中的电极/电解液相互作用提供了一个新的视角,可作为实现全电池性能优化的范例。

#### A02-P17

### 改性 AB5 储氢合金在镍氢电池中优异的低温及高倍率性能

于书棋、陈云贵\*

四川大学

大规模电池储能技术是应对能源危机的关键手段之一,其中镍氢电池作为一种本质安全的电池有着极其重要的用途。研究低温大功率储氢合金阳极对镍氢电池的大规模应用具有重要意义。研究表明,粒径对储氢合金电极的电化学性能有影响,因为合金的比表面积随着储氢合金粒径的减小而增大。由于有更多的电化学反应位点,电极的电化学和动力学性质将自发地得到改善。然而,已有研究表明,储氢合金电极的动力学和电化学性能随着粒径的减小而严重下降。这是因为在采用传统工艺(高能球磨、气体雾化)处理储氢合金时,不能很好地结晶,表面会形成氧化层,严重限制了储氢合金的电化学性能和导电性。本文提出了无氧化层改性技术的储氢合金,并利用冰水混合高速分散超声技术制备了微纳米级储氢合金。储氢合金的电化学性能和电极动力学性能得到了很大的改善,并保持了优异的循环性能。值得注意的是,在 3000 mA g<sup>-1</sup> 放电电流密度下,精制电极的放电容量为 195.06 mAh g<sup>-1</sup>,是原电极(38.17 mAh g<sup>-1</sup>)的 5.11 倍。同时,该电极在 -40°C 下的放电容量和峰值功率分别达到 204.69 mAh g<sup>-1</sup> 和 1138.67 W kg<sup>-1</sup>。更重要的是,该 MH 电极不仅表现出优异的电化学动力学,而且保持了优异的循环性能。该研究为低温、大功率、长循环镍氢电池的发展提供了可靠的方案。

#### A02-P18

### Metal ions pre-embedded in vanadium pentoxide as cathode for aqueous zinc-metal batteries with ultra-long cycle life

Dayou Sun\*

College of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology

In order to improve the overall energy storage performance of aqueous zinc-metal battery (AZIBs) systems, it is crucial to find new cathode materials with excellent properties. Vanadium-based materials are considered as the main candidate cathode materials for aqueous zinc-metal batteries, but slow kinetics and poor stability are the main challenges. Along these lines, in this work, K<sub>0.19</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·0.68H<sub>2</sub>O (KVOH) nanorods were prepared by pre-inserting K into vanadium pentoxide by a simple solution reaction method at room temperature. The presence of K<sup>+</sup> in the interlayer altered the electronic structure, connecting the interlayer, forming a stable K-O bond structure, and constructing a three-dimensional electron conduction network. Meanwhile, the presence of oxygen vacancies can effectively provide active sites for extraction, increase the surface reactivity to enhance the storage capacity of zinc ions, and inhibit the dissolution of the electrode material in the electrolyte. The KVOH nanorods have high Zn<sup>2+</sup> storage capacity; the specific capacity of the KVOH anode reaches 479.4 mAh g<sup>-1</sup> at 0.1 A g<sup>-1</sup>, and its capacity retention of 92.5% after 10,000 consecutive cycles at 8 A g<sup>-1</sup> exhibited an impressive good performance. The cycling stability and Zn<sup>2+</sup> diffusion coefficient of both KVOH and VOH anodes with the same characteristics were compared, and the results showed that the presence of potassium ions had a positive effect on the electrochemical performance of the prepared materials. This work provides a general strategy for integrating anode materials to achieve high capacity and high rate performance.

#### A02-P19

### 高利用率锌负极面临的挑战和设计策略

陈佳浩\* 晁栋梁

复旦大学

水系锌离子电池以其高比容量、高安全性、环保和低成本等优点，成为大规模储能领域的高效技术，近年来受到了广泛关注。然而，能量密度不足和循环稳定性差严重阻碍了水系锌离子电池的商业化发展。这主要源于锌负极的低利用率和固有稳定性问题，非活性锌不提供容量，但增加了电极质量，导致在超高锌利用率条件下，锌负极的能量密度较低。锌负极的库伦效率在超高锌利用率下对其寿命的影响尤为显著，因为不可逆副反应造成的容量损失无法通过有限的锌储层来弥补。因此，锌负极面临一个常被忽视的致命问题：锌利用率低（通常<5%）。锌箔通常太厚，导致学术研究中测试的低阴极负载约为 1-2 mg/cm<sup>2</sup>，而锌箔负极的负载通常高达 1000 mg/cm<sup>2</sup>。因此，整个电池系统的能量和功率密度远低于理论值，这严重阻碍了水系锌离子电池的商业化。优化高利用率锌负极的循环稳定性是其从实验室评价走向实际应用的关键前提。本文综述了高利用率锌负极面临的挑战及相应的改性策略。最后，对高利用率锌负极的合理设计提出了展望和建议，促进高能量密度水系锌离子电池的发展。

## A02-P20

### 用于高可逆性水系锌离子电池的锌负极复合保护层

郑成韬、张楠\*

中山大学

水系锌离子电池 (ZIBs) 由于其容量高、成本低以及安全性强等优点，成为能源领域新兴的研究热点。然而，锌负极的枝晶生长以及断裂不仅会降低器件的循环稳定性，还很可能导致电池的短路失效，成为制约其发展应用的关键性技术瓶颈。针对这一问题，本课题提出了一种可控的电化学共沉积策略，通过一步法在锌负极表面构筑还原氧化石墨烯和二氧化钛 (rGO@TiO<sub>2</sub>) 复合保护层，实现高可逆性的 ZIBs。其中，层状的 rGO 作为导电骨架能够将 TiO<sub>2</sub> 颗粒锚定在负极表面，实现稳定的界面结构。rGO@TiO<sub>2</sub> 复合保护层能够平衡界面电场，并且提供丰富的锌成核位点，从而抑制枝晶的生长。实验结果表明，在 2.0 mA cm<sup>-2</sup>/1.0 mAh cm<sup>-2</sup> 的条件下，Zn/rGO@TiO<sub>2</sub> 对称电池能稳定循环 1000 h 以上。在 1.0 A g<sup>-1</sup> 的电流密度下，Zn/rGO@TiO<sub>2</sub>||PANI 全电池在 1000 次循环后具有 81.3% 的高容量保持率。

## A02-P21

### Highly-reversible and recyclable zinc metal batteries achieved by inorganic/organic hybrid separators with finely tunable hydrophilic-hydrophobic balance

Lingbo Yao, Yu Liu\*, Xiaowei Chi

上硅所电力储能课题组

Aqueous batteries based on zinc metal anodes show great potential in scalable energy storage due to their high specific energy, intrinsic safety and low cost. However, they are currently burdened by the limited cycling stability, which originates from the poor reversibility of zinc anodes especially under the condition of high Zn utilization. To resolve these obstacles, we designed a new inorganic/organic hybrid separator, simplified as P/FS-Z, consisting of a hydrophobic PTFE matrix, a hydrophilic fumed silica filler, and Zn salt via a unique wet-rolling method. Through finely balancing its hydrophilicity and hydrophobicity, the P/FS-Z separator exhibits more balanced mass transfer capability and controllable interface reaction benefiting from three aspects of regulation: desolvation of Zn<sup>2+</sup>, pH of the electrolyte, and hydrophobicity/hydrophilicity of the interface. The newly developed P/FS-Z separators exhibit an ultrahigh accumulative deposition capacity of Zn of up to 12 000 mA h cm<sup>-2</sup>, and a record long-term cycling life of 700 h at 80% Zn DOD. More impressively, the P/FS-Z separator is totally recyclable due to its intrinsically high mechanical strength and electrochemical stability. Besides, high-specific-energy and flexible pouch cells under practical conditions are demonstrated for energy-storage and wearable devices, respectively. This report provides both theoretical and experimental guidelines for the research and practical application of separators for aqueous metal batteries.

## A02-P22

**仿生策略调控电极-电解液界面实现高性能水系锌离子电池**

张思达、苟倩志、罗号燃、郑玉杰、李猛、陈伟根\*

重庆大学

近年来,水系锌离子储能器件得到了广泛的研究。它具有无毒、不易燃、高离子电导率、成本低、理论比容量高(820 mA h/g)等优点。但是,由于电极-电解液界面的热力学不稳定和动力学缓慢,锌离子电池易受到水合离子脱溶能量势垒、枝晶生长和电极溶解等副反应的影响,导致其可逆性较差和电池寿命有限。在生物领域,生物体的细胞内外也存在物质的交换与输运行为。在这一过程中,生物体仅需消耗少许的能量,便能实现物质的高效稳定输运。因此,我们将细胞的独特功能迁移到电池领域,受到细胞膜跨膜输运特性,和多糖细胞膜上的受体和配体相互作用启发,从电解液调控策略出发,调控电极-电解液界面,实现高性能水系锌离子电池的设计。

为此,我们利用羟基与  $Zn^{2+}$  的高亲和性,将地衣中衍生的多糖分子赤藓糖醇(Ert)作为功能电解质添加剂加入到  $ZnSO_4$  电解液中。实验和理论计算结果表明,Ert 添加剂对  $Zn^{2+}$  具有较强的吸附能,并通过定向重构氢键网络进而重塑  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  溶剂化结构。此外,Ert 添加剂也优先吸附锌负极表面,构建一个动态热力学稳定的界面,降低静电相互作用,加速反应动力学。利用上述策略,在  $1\text{ mA cm}^{-2}$  和  $1\text{ mA h cm}^{-2}$  条件下, $Zn||Zn$  对称电池在含有 Ert 的添加剂的电解液中可以稳定循环 2000 小时,在  $5\text{ mA cm}^{-2}$  和  $2\text{ mA h cm}^{-2}$  可以稳定循环 2400 小时。此外,组成的  $Zn||MnO_2$  在纽扣电池和低 NP 比下的软包电池中均表现出优秀的倍率性能和循环性能,为实现高性能可逆性锌离子储能器件开发提供了一些新的参考。

相关参考文献

[1] Gou, Q.; Luo, H.; Zheng, Y.; Zhang, Q.; Li, C.; Wang, J.; Odunmbaku, O.; Zheng, J.; Xue, J.; Sun, K.; Li, M. *Small*. **2022**, *18*: 2201732.

[2] Gou, Q.; Luo, H.; Zhang, Q.; Deng, J.; Zhao, R.; Odunmbaku, O.; Wang, L.; Li, L.; Zheng, Y.; Li, J.; Chao, D.; Li, M. *Small*. **2023**, *19*: 2207502.

[3] Deng, J.; Luo, H.; Gou, Q.; Wang, J.; Chen, Z.; Xu, N.; Liu, Z.; He, Y.; Luogu, Z.; Jiang, G.; Sun, K.; Li, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*: 9167.

仅发表论文

**A02-PO01****氢缺陷 LDHs 用于水系镁二次电池正极**

吴榆、靳博文、邵明飞\*

北京化工大学 化学学院

近年来,为减少碳足迹,优化人类能源结构,提高具有间歇性特征的可再生能源的利用率,迫切需要开发可为可再生能源提供合适输出特征的先进能源存储系统。在众多能源存储系统中,水系镁二次电池具有体积能量密度高、原材料价格低廉、安全性高等众多优势,是一种潜在的高性能能源存储系统。因自身电荷密度较高,载流子( $Mg^{2+}$ )脱溶剂化、嵌入脱出电极都较为困难,能够实现稳定可逆储镁的电极材料相对较少。因此,亟需开发新型高性能储镁电极,实现水系镁二次电池高效能量存储。

针对水系镁二次电池中载流子( $Mg^{2+}$ )高电荷密度的特点,我们设计了氢缺陷的层状(双)金属氢氧化物(Hv-LDHs)。Hv-LDHs 中较宽的层间距和层间水分子可为  $Mg^{2+}$  提供快速的传输通道,氢缺陷能够丰富储  $Mg^{2+}$  活性位点,层板元素可调性利于优化电极结构。Hv-LDHs 电极有望成为新型高性能水系镁二次电池正极材料。

**A02-PO02****基于原位电化学生长和静电纺丝纤维构建无正极水系锌离子电池**

张颖朦\*

电子科技大学长三角研究院

构建了一种制造工艺简单且廉价高效的无正极钒基水系锌离子电池体系。该体系的正极活性物质来自于电解质中的  $\text{VO}_2^+$  在高电压下于中空碳纳米纤维衬底上的原位电沉积, 电解液里的  $\text{VO}_2^+$  可以在充电过程中以钒氧化物的形式沉积在正极碳纤维上, 同时, 电解液中残余的  $\text{VO}_2^+$  还可以作为溶解抑制剂, 抑制原位生成的正极材料进一步溶解。通过在常规的  $3\text{M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  电解液中添加不同浓度的  $\text{VOSO}_4$  作为钒源, 选用多种导电碳衬底作为正极集流体, 构建了无正极的水系钒基锌离子电池。沉积生成的  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  接受锌离子的嵌入, 在放电状态下形成  $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  从而提供比容量。经过精心设计的中空多通道碳纤维衬底具有比碳布和碳纸更高的容量和循环稳定性。

具体地, 电池的正极采用了具有通道结构的碳纤维作为原位电化学沉积  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的基底, 负极采用锌金属片。在经过一段时间的循环后, 电解液里的  $\text{VO}_2^+$  会逐渐以  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的形式沉积到正极的碳纤维表面, 形成自支撑的  $\text{CNFs}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  电极。随着  $\text{VOSO}_4$  浓度的增加, 电池的面积比容量成比例地上升, 但循环稳定性下降。在  $\text{VOSO}_4$  的浓度达到  $0.5\text{ M}$  后, 虽然电池拥有最高的面积比容量, 但电池在循环  $100$  圈后就出现短路的情况, 这可能是由于过长的充电沉积过程, 在负极形成了大量的锌支晶, 刺破隔膜导致电池短路。 $\text{CNFs}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在最佳电解液配方下展现出较好的循环稳定性, 循环  $1000$  圈后仍然能够保持较高的面容量。

### A02-PO03

#### 生物质基碳电极材料构建及其在水系锌离子储能应用

李想\*

烟台先进材料与绿色制造山东省实验室

随着社会的快速发展, 对化石燃料的持续消耗造成了严重的环境污染, 并对全球气候变化产生了重要的影响。目前, 生物质碳/复合材料因其独特的易调节结构、良好的电子传导性、天然的丰富性和环境友好而受到研究人员越来越多的关注, 使其有望成为电化学储能装置的电极组成材料。电化学储能装置的性能主要取决于电极材料, 通过设计构建特定形貌的生物质衍生碳电极材料以全面提升电化学性能和循环稳定性是当下所面临的问题, 并有望扩展其应用领域。本文以生物质衍生物—糠醛做为主要原料, 采用席夫碱反应通过一步水热碳化法合成了具有特殊形貌的水热碳材料。在此基础上, 通过化学活化调节孔道结构, 并进一步与电化学活性金属氧化物进行复合, 构建了不同水系锌离子碳基储能电极材料。所构建的具有特殊形貌和多孔结构的生物质衍生碳材料, 其形貌结构可以作为电解质的蓄水池储存更多的电解质, 丰富的孔径结构和高的比表面积可以缩短电解质的传输距离, 使电解质离子快速传输, 提升了储能增强了稳定性, 并扩大到低温应用领域。主要研究内容如下:

(1) 以生物质衍生物糠醛为碳源, 以含氮结构的不同胺类为氮源, 通过前驱体分子中醛基和氨基之间的席夫碱反应来调节碳源前驱体亲水性和疏水性之间的差异, 采用一步水热碳化法制备出具有特殊形貌的碳颗粒, 系统考察了反应条件如反应物摩尔比、反应时间、反应温度对水热碳材料形貌和微观结构的影响, 并提出了不同形貌糠醛基碳材料的水热合成机制。通过 FTIR、拉曼光谱、氮气吸附脱附测试等研究了所制备碳材料的微观结构、晶体结构、比表面积和孔径分布等。其中, 以糠醛为碳源和三聚氰胺为氮源在反应时间约为  $16\text{ h}$ , 反应温度为  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 摩尔比为  $1:2$  时, 可制备得到尺寸均匀(颗粒直径约为  $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$ )、纳米片状包裹的氮氧共掺杂“杨梅状”球形碳颗粒。

(2) 采用一步活化法制备了具有独特“杨梅状”结构的氮掺杂多孔碳材料, 考察了活化工艺对“杨梅状”氮掺杂多孔碳材料形貌、化学组成以及孔隙结构的影响。NO-CPC-750 的比表面积达到  $1151.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 平均孔隙尺寸为  $0.91\text{ nm}$ , 具有较高的有效孔占比为  $85.29\%$ , 与  $\text{Zn}^{2+}$  水合直径相匹配。所制备的“杨梅状”氮掺杂多孔碳材料具有独特的形貌, 有利于电解质在纳米片层内部储存, 缩短电解质的传输距离, 可展现出优异的电化学性能。通过使用  $2\text{ M ZnSO}_4$  电解质将 NO-CPC-750 进行锌离子混合超级电容器组装, 其拥有高容量(电流密度为  $0.1\text{ A g}^{-1}$  时为  $122.3\text{ mAh g}^{-1}$ ), 大能量/功率密度 ( $97.78\text{ Wh kg}^{-1}/8000\text{ W kg}^{-1}$ ), 以及在连续  $10000$  次充放电循环后优异的循环稳定性(电容保持率为  $98\%$ )。并且 NO-CPC-750//Zn 表现出卓越的低温性能和可操作性 ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$  时为  $78.27\text{ mAh g}^{-1}$ , 在  $-20$  和  $20\text{ }^\circ\text{C}$  之间的三次循环稳定性没有性能下降)。这项研究提出了一种新的碳电极结构设计策略, 可以促进多价离子的扩散和传输。

(3) 进一步利用活化“杨梅状”多孔碳为载体, 在碳颗粒生成水热合成过程中原位引入金属锰氧化物,

设计合成了一种  $\text{MnO}_2$  包覆的“杨梅状”多孔碳颗粒。通过控制  $\text{KMnO}_4$  不同添加量考察了  $\text{MnO}_2$  包覆的“杨梅状”多孔碳颗粒的形貌、晶格结构及电化学特性。在水热温度为  $140\text{ }^\circ\text{C}$  加入  $\text{KMnO}_4$  为  $30\text{ mM}$  时,  $\text{MnO}_2/\text{NC-30-140}$  样品表现出更高的比表面积为  $332.14\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  和较大的孔体积为  $0.44\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 。 $\text{MnO}_2/\text{NC-30-140}$  作为正极材料与锌箔组装成锌锰电池时, 在电流密度为  $50\text{ mA g}^{-1}$  下表现出高可逆比容量 ( $251\text{ mAh g}^{-1}$ ) 以及优异的能量密度 ( $225.9\text{ Wh kg}^{-1}$ )。在电流密度为  $0.5\text{ A g}^{-1}$  下经过 3000 次循环后, 其仍能保持 98.62% 的比容量, 库仑效率 99%。由于  $\text{MnO}_2$  /“杨梅状”碳电极独特的形貌和孔道特征有利于电解质快速传输。因此在低温条件下 ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ), 所组装构建的水系锌离子电池展现出优异的电化学可逆性 (比容量值达到  $181\text{ mAh g}^{-1}$ , 保持率为 72%)。