



水系锌碘电池聚合物电解液制备及其电化学性能研究

胡宗丽^{1,2}, 杨光¹, 史晓东³, 王欣²

(¹河北工程大学能源与环境工程学院, 河北省邯郸市 056038; ²松山湖材料实验室, 广东省东莞市 523808; ³海南大学, 海南省海口市 570228)

摘要: 水系锌离子电池因析氢、腐蚀及锌枝晶生长而导致锌金属负极电化学性能受限, 成为其长期循环与高倍率应用的核心挑战。本研究设计了一种基于大分子聚合物(聚2-丙烯酸-2-甲基丙磺酸锌)的新型电解质盐体系(MS电解液), 通过聚合物链上丰富的功能基团与长链构象实现对电解液微观结构和锌负极界面的双重调控。利用¹H NMR与FTIR表征确认聚合物成功合成, 并将其溶解于去离子水制备MS电解液, 同时以常规1 M ZnSO₄水溶液为对照(ZS电解液)。电化学测试表明, MS电解液可显著抑制锌金属负极界面副反应及枝晶生长: Zn-Zn对称电池在1 mA/cm²、1 mAh/cm²条件下循环寿命达600小时, 在10 mA/cm²、10 mAh/cm²苛刻条件下仍可稳定循环90小时; Zn-Cu非对称电池在300圈循环中实现平均库仑效率99.3%; Zn-I₂全电池在1 A/g电流密度下循环1000圈, 容量保持率86.1%。此外, 循环后的SEM、SECM、XRD及Tafel分析进一步证实了MS体系对锌负极界面腐蚀和副反应的抑制作用。该工作为构建兼具低水活性、高离子传输能力及优异界面稳定性的水系锌离子电解液提供了一种有效的新策略, 对高性能水系锌离子电池的设计与应用具有重要参考价值。

关键词: 水系锌离子电池; 锌金属负极; 电解液; 盐; 添加剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0291

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-09

Preparation and Electrochemical Performance of an Aqueous Polymer Electrolyte for Highly Stable Zinc-Ion Batteries

HU Zongli^{1,2}, Yang Guang¹, Shi Xiaodong³, Wang Xin²

(¹School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China; ²Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China; ³Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China)

Abstract: The electrochemical stability of the zinc anode in aqueous zinc-ion batteries is critically limited by hydrogen evolution, corrosion, and dendrite growth, posing major challenges for long-term cycling and high-rate applications. In this study, a novel macromolecular polymer-based electrolyte salt system (MS electrolyte) is designed to achieve dual regulation of the electrolyte microstructure and the zinc anode interface through the abundant functional groups and long-chain conformation of the polymer chains. Successful synthesis of the polymer was confirmed by ¹H NMR and FTIR spectroscopy, and the MS

收稿日期: 2026-04-04; 修改稿日期: 2026-05-07。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22479102), 广东省基础与应用基础研究基金(2025A1515011798, 2024A1515011716, 2023B1515120042)。

第一作者: 胡宗丽(1999—), 女, 硕士研究生, 水系聚合物电解液, E-mail: huzongli1001@163.com; 通信作者: 王欣, 研究员, 研究方向为二次电池关键材料与器件、高分子材料基/高性能纤维, E-mail: wangxin@sslslab.org.cn;

引用本文: 胡宗丽, 杨光, 史晓东, 等. 水系锌碘电池聚合物电解液制备及其电化学性能研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(X): 1-9.

Citation: HU Zongli, Yang Guang, Shi Xiaodong, et al. Preparation and Electrochemical Performance of an Aqueous Polymer Electrolyte for Highly Stable Zinc-Ion Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(X): 1-9.

electrolyte was prepared by dissolving it in deionized water, with conventional 1 M ZnSO_4 aqueous solution (ZS electrolyte) used as a control. Electrochemical tests demonstrate that the MS electrolyte significantly suppresses interfacial side reactions and dendrite growth at the zinc anode: Zn-Zn symmetric cells achieve a cycle life of 600 h at 1 $\text{mA}/\text{cm}^2/1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ and maintain stable cycling for 90 h even under harsh conditions of 10 $\text{mA}/\text{cm}^2/10 \text{ mAh}/\text{cm}^2$. Zn-Cu asymmetric cells deliver an average Coulombic efficiency of 99.3% over 300 cycles. Furthermore, Zn- I_2 full cells exhibit a capacity retention of 86.1% after 1000 cycles at a current density of 1 A/g. Post-cycling characterizations, including SEM, SECM, XRD, and Tafel analysis, further confirm the suppression of interfacial corrosion and side reactions by the MS system. This work provides an effective new strategy for constructing aqueous zinc-ion electrolytes that integrate low water activity, high ionic transport capability, and superior interfacial stability, offering significant insights for the design and application of high-performance aqueous zinc-ion batteries.

Keywords: Aqueous zinc-ion batteries; Zinc metal anodes; Electrolyte; Salt; Additive

低碳时代的来临, 可再生能源在能源结构中的占比将越来越高。储能是有效利用可再生能源, 实现碳达峰、碳中和目标的重要支撑技术, 是平抑新能源波动、降低大规模新能源接入对电网造成冲击的重要手段。水系金属离子电池采用本征安全的水系电解液, 是下一代大规模储能技术之一, 在国家大规模储能布局中极具潜力。水系锌离子电池(AZIBs)以锌阳离子为载流子、锌金属为负极, 具有丰富的储量和较高的理论容量(820 mAh/g), 融合了安全性、高功率密度、低成本等优势, 是研究最广和最有商业化潜力的水系电池^[1-6]。尽管水系锌离子电池使用了本征安全的水作为溶剂, 但是在实际长期的充放电循环过程中, 水也导致了一系列的问题。由于 Zn/Zn^{2+} 的标准电极电位相比析氢反应较负, 热力学上, 水容易自发分解, 导致析氢反应以及锌负极的腐蚀; 另一方面, 锌负极表面的腐蚀会进一步影响锌离子的沉积行为, 导致枝晶形成, 进而刺穿隔膜造成电池短路, 降低电池循环寿命^[7, 8]。上述问题严重降低了锌负极的电化学稳定性和可逆性, 已成为限制水系锌离子电池实际应用的主要难题。

针对水系锌离子电池中水导致的一系列副反应, 研究者们主要从界面人工涂层、集流体结构设计、电解液优化以及凝胶电解质几个方面提出改进和优化策略^[9-15]。在各种有效策略中, 电解液优化被认为是限制电解液体相和锌负极界面水分子最实用和最灵活的方法。目前, 电解液优化策略主要包

括提高盐浓度、设计新型功能化电解液、引入共溶剂以及添加功能性添加剂等^[16-23]。为抑制锌负极界面副反应、实现稳定可逆的锌沉积/溶解行为, 新型锌盐体系已展现出良好的界面调控效果。例如, Du等^[24]设计了无氟双亲性锌盐 $\text{Zn}(\text{BBI})_2$, 通过弱溶剂化效应调控锌离子溶剂化结构并破坏水的氢键网络, 原位构筑离子导通界面层, 显著抑制析氢与腐蚀。Chen等^[25]开发了不对称阴离子锌盐 $\text{Zn}(\text{DFTFSI})_2$, 利用DFTFSI优先吸附与分解特性原位形成含 ZnF_2 的固体电解质界面膜, 有效抑制析氢与枝晶生长。与此同时, 聚合物基水系电解液凭借结构可调、水活性可控、界面稳定性强等优势, 成为提升电池循环寿命与安全性的方向。然而, 适用于水系锌电池的功能性聚合物电解液研究仍相对匮乏, 其界面作用规律及构效关系尚需深入探索。因此, 开发兼具低水活性、高离子传输效率与优异界面稳定性的新型功能化聚合物水系电解液, 对推动高性能、长寿命水系锌离子电池的实用化发展具有重要意义。

本文提出了一种基于大分子聚合物(聚2-丙烯酸-2-甲基丙磺酸锌)构筑的新型电解质盐体系, 利用聚合物链上丰富的功能基团及其长链构象特征, 实现对电解液微观结构和锌负极界面行为的双重调控。使用该体系组装的Zn-Zn对称电池表现出优异的循环稳定性, 可稳定运行600小时; 同时, Zn-Cu电池中实现了高达99.3%的库仑效率, 表明该电解质体系能够显著提升锌沉积/剥离过程的可

逆性。进一步研究表明,该体系可有效抑制锌负极界面的析氢、腐蚀及枝晶生长等副反应。总体而言,该体系为构建兼具低水活性、高离子传输能力与优异界面稳定性的水系电解液提供了一种新的设计策略。

1 实验材料与方法

1.1 材料的制备

AMPSZn 单体制备: 在含有 45 g 去离子水的烧杯中,分别加入一定量的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体 (AMPS) 和过量的氢氧化锌 $[Zn(OH)_2]$,搅拌 1 小时,直至 AMPS 完全离子化形成 AMPSZn 盐溶液。随后,将溶液转移至离心管中,然后通过离心 1 小时除去多余的 $Zn(OH)_2$,得到澄清的 AMPSZn 溶液。

MS 聚合物制备: 在上述含有 AMPSZn 的澄清水溶液中,加入化学计量的 VA-044 水溶性引发剂(用量为单体质量的 2.5 wt%),在室温下搅拌混合 10 分钟。随后,将反应体系转移至密封烧瓶并用高纯度氮气鼓气 30 分钟,并置于 50℃ 的油浴中反应 24 小时。反应结束后,将烧瓶内得到的产物在透析袋中透析 3 天,直至将未反应的单体完全去除。最后,将透析后的样品在 60℃ 的真空烘箱中干燥 24 小时,得到目标大分子聚合物(聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸锌)。

1.2 正极材料的制备

碘正极的制备: $AC@I_2$ 复合材料通过常规的熔融扩散法合成。具体而言,将 I_2 与 AC 按 1:1 的质量比充分研磨混合,然后将所得混合物转移至密封反应器中,在 100℃ 下加热 6 小时。随后,将所得 $AC@I_2$ 、聚偏氟乙烯 (PVDF) 粘结剂和导电炭黑按 8:1:1 的质量比混合,制备阴极浆料。将该浆料均匀涂覆在直径为 12 mm 的碳布上,然后在 60℃ 下真空干燥 6 小时。 I_2 的载量控制在约 1.7-2 mg/ cm^2 的范围内。

1.3 电解液制备

将化学计量的七水硫酸锌 ($7H_2O \cdot ZnSO_4$) 溶解于去离子水中,配置得到 1 M $ZnSO_4$ 水溶液(简称 ZS 电解液)。同时,将 MS 聚合物溶解于去离子水中,制备含 20 wt% MS 聚合物的聚合物电解液(简称 MS 电解液),其中 wt% 表示聚合物在电解液总质量中的质量分数。通过 MS 电解液实际固含量

测试,测得实际平均固含量为 19.8 ± 0.3 wt%。

1.4 材料结构表征和性能测试

将聚合物溶解在 $DMSO-d_6$ 中,通过质子核磁共振波谱仪 (1H NMR, Bruker AVANCE III 400MHz) 测得相应氢谱。在 Thermo Scientific Nicolet 6700 仪器上记录聚合物的 FTIR 光谱。通过 Bruker D8 Advance XRD 衍射仪 (Cu Ka 辐射, $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$),表征不同锌负极表面的晶体结构。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和激光共聚焦显微镜 (LSCM) 表征材料的微观形貌特征。

1.5 电化学性能测试

以玻璃纤维作为隔膜, 1M $ZnSO_4$ 或含有 20 wt% MS 水溶液作为电解液,使用 CR2032 纽扣电池壳组装了 Zn-Zn 对称电池、Zn-Cu 非对称电池以及 Zn- I_2 全电池。将负极壳、锌箔、玻璃纤维隔膜、80 μL 电解液、负载活性物质的碳布、垫片、弹簧片、正极壳由下至上组装为 CR2032 纽扣电池。通过 Neware 电池循环仪 (CT-4008T-5V50mA-164) 评估了电池的电化学性能。对于锌-锌 (Zn-Zn) 对称电池,在恒流沉积/剥离过程中,研究了电流密度从 1.0 到 10.0 mA/ cm^2 的循环性能的变化,每次沉积或剥离过程持续时间为 1 小时。对于锌-铜 (Zn-Cu) 非对称电池,在 1 A/g 的电流密度下(每个沉积或剥离过程持续 1 小时)研究了锌沉积/剥离的库伦效率 (CE)。在 Bio-Logic 电化学工作站进行了电化学阻抗测试 (EIS)、线性扫描伏安法测试 (LSV) 和循环伏安法 (CV) 测试。通过 CHI-900D 扫描电化学显微镜研究锌负极表面的电化学行为。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

通过核磁共振氢谱 (1H NMR) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对合成 MS 聚合物的分子结构进行表征。如图 1 所示, 1H NMR 谱图中出现了聚合物特征基团对应的化学位移信号,表明聚合物链结构形成。FTIR 谱图进一步证实了这一结果,光谱出现了与聚合物官能团对应的典型特征峰。具体而言, 3039 cm^{-1} 处的峰归属于 N-H 键的对称和不对称伸缩振动, 1650 cm^{-1} 处的峰对应于 C=O 伸缩振动,同时聚合物中 SO_3 的伸缩振动峰也出现在 1000 cm^{-1} 附近。这些特征峰的存在充分证明了 MS

聚合物的成功合成。随后,将所得聚合物溶解于去离子水中,制备得到了相应的大分子聚合物电解液溶液,后续简称为**MS**电解液,用于研究其对锌负极电化学稳定性、可逆性及全电池性能的影响。对照组电解液采用常规**1 M**硫酸锌溶液,后续简称为**ZS**电解液。相比于**ZS**电解液中仅以游离水分子、锌离子与硫酸根离子构成简单离子溶液体系,**MS**

电解液中线性聚合物分子链均匀分散于水环境中,可与锌离子、水分子相互作用,重构锌离子局域配位微环境,使两种电解液在微观溶剂化结构与界面作用特性上存在本质差异。后续系统探究了两种电解液对锌负极电化学稳定性、锌沉积/溶解可逆性及锌碘全电池循环性能的影响规律。

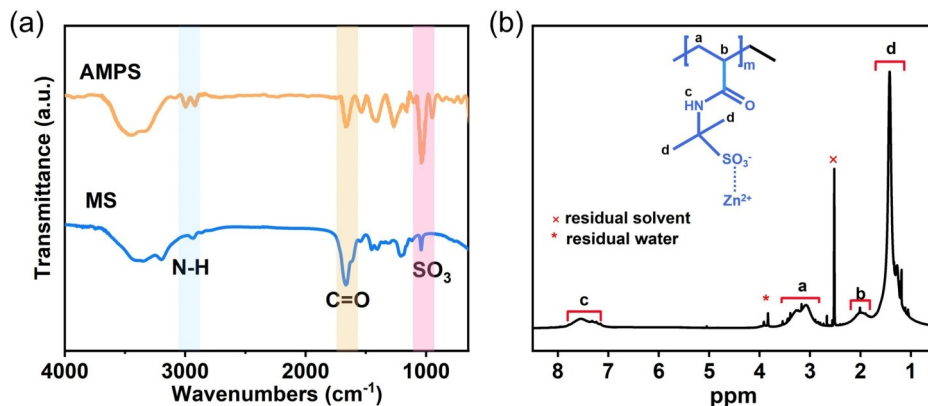


图1 (a) AMPS和MS聚合物的红外光谱图; (b) MS聚合物的核磁共振氢谱图
Fig. 1 (a) FTIR spectra of the AMPS and MS polymer; (b) ^1H NMR spectrum of the MS polymer

2.2 锌负极界面枝晶和副反应抑制作用

在锌负极/电解液界面,锌枝晶和副反应(包括不溶性副产物和析氢等)不可避免地导致锌负极电化学稳定性的下降。为了研究**MS**电解液对于锌枝晶和界面副反应的抑制效果,使用扫描电子显微镜(**SEM**)和激光共聚焦扫描显微镜(**LSCM**)观测了不同电解液中循环后锌负极的形貌演变。如图2(a)所示,在**MS**电解液中循环后的锌负极,其表面相对光滑平整,表面粗糙度较低($R_a=4.04$),表明界面副反应和枝晶生长得到了有效抑制。相比之下,在**ZS**电解液中循环后的锌负极,其表面呈现出明显的突起物以及不平整的表面结构致密、无序的枝晶结构以及副产物的累积,且表面粗糙度显著增加($R_a=7.97$),表明锌枝晶结构以及副产物的累积[图2(b)]。上述结果表明,**MS**电解液可促进锌均匀沉积,有效地抑制锌枝晶和副反应的形成。

采用X射线衍射(**XRD**)对循环后锌负极表面的相组成进行了进一步分析,以验证**MS**电解液对界面副反应的抑制效果。如图3(a)所示,在**ZS**电解液中循环后的锌金属负极,其表面出现了明显的副产物($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)衍射峰,说明在循环过程中发生了显著的界面副反应并伴随副产物

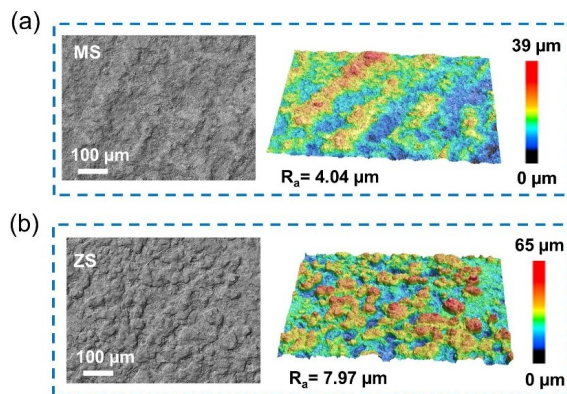


图2 (a)~(b) 锌负极在**MS**和**ZS**电解液中循环后的**SEM**与**LSCM**图像
Fig. 2 (a)~(b) SEM and LSCM images of zinc anodes after cycling in **MS** and **ZS** electrolytes

积累。相比之下,**MS**电解液中循环后的锌负极表面未检测到上述特征峰,表明**MS**体系能够有效抑制锌负极界面副产物生成,促进稳定的锌负极结构。

为进一步评估不同体系下锌负极的腐蚀行为,进行了**Tafel**测试。如图3(b)所示,**MS**体系表现出更高的腐蚀电位(0.025 V)以及更低的腐蚀电流(0.155 mA/cm^2),说明其腐蚀倾向和腐蚀速率均明

显低于 ZS 体系，体现出更优异的抗腐蚀性能。此外，LSV 测试进一步揭示了 MS 电解液对界面副反应的调控作用[图 3(c)]。相较于 ZS 体系，MS 电解液中析氢反应受到明显抑制，析氧反应起始电位向

更高电位偏移 (-0.148 V)，表明其具有更宽的电化学稳定窗口。上述结果表明 MS 电解液能够有效抑制锌负极界面的腐蚀、水分解及副产物生成，从而显著提升锌负极的界面稳定性。

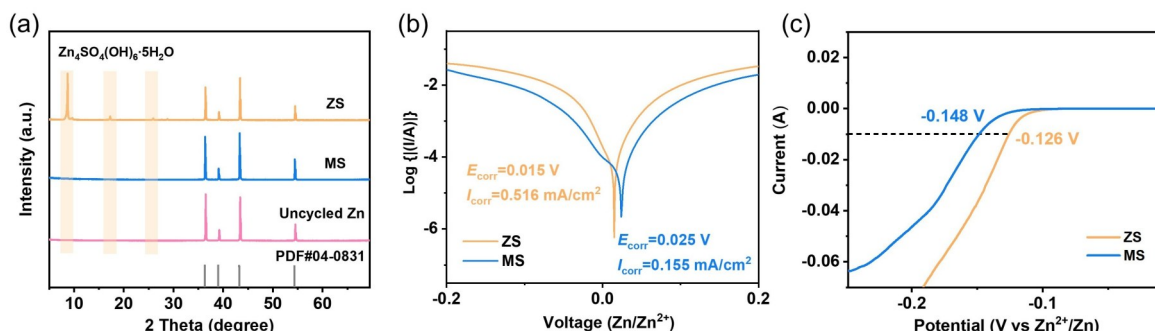


图 3 (a) 在 ZS 和 MS 电解液中循环后锌负极的 XRD 图谱; (b) 在 ZS 和 MS 电解液中测试的塔菲尔曲线; (c) ZS 和 MS 电解液的 LSV 曲线

Fig. 3 (a) XRD patterns of zinc anodes after cycling in ZS and MS electrolytes; (b) Tafel plots tested in ZS and MS electrolytes; (c) LSV curves of ZS and MS electrolytes

通过扫描电化学显微镜 (SECM) 进一步研究了循环后的锌金属负极表面的局域电化学行为。通常，电化学惰性或电子传输受限的表面会表现出负反馈电流响应 ($i/i_{\text{ss}} < 1$)，而高导电性或高电化学活性的表面则倾向于表现为正反馈电流响应 ($i/i_{\text{ss}} > 1$)。由于锌枝晶通常源于局域电流密度分布不均，并具有较高的导电性，因此当 SECM 探针接近枝晶富集区域时，往往会产生明显的正反馈信号。如图 4(a)~(b) 所示，在 ZS 电解液中循环后的

锌负极表面表现出明显不均匀的局域电流响应，并伴随局部正反馈信号，说明其表面存在较强的电化学活性差异和显著的锌枝晶生长。相比之下，在 MS 电解液中循环后的锌负极表面主要表现为均匀的负反馈响应，且整体电流分布更加均一，表明 MS 电解液能够有效调控锌沉积过程中的局域电场分布，抑制枝晶优先生长，从而形成更加均匀稳定的锌沉积界面。

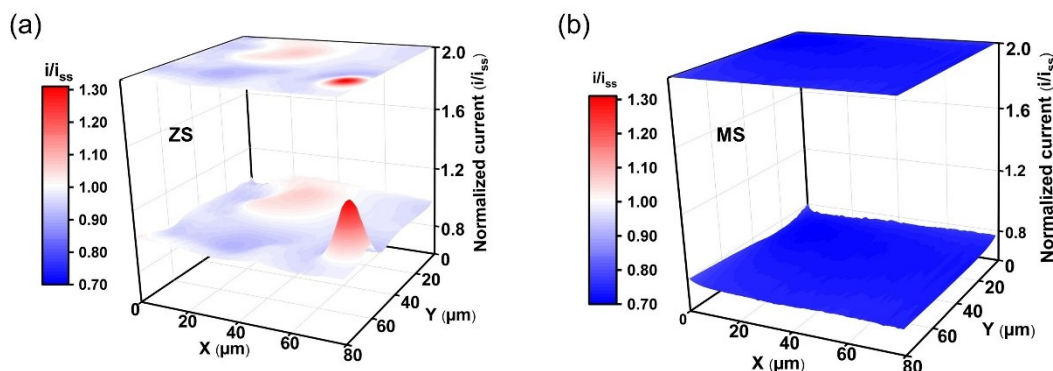


图 4 在不同电解液中循环后的锌负极的 SECM 图像: (a) ZS (b) MS

Fig. 4 SECM images of zinc anodes after cycling in different electrolytes: (a) ZS (b) MS

2.3 锌负极电化学稳定性和可逆性

为筛选最优电解液配比，在 10 mA/cm^2 和 10 mAh/cm^2 的高电流密度和容量下[图 5(a)]严苛工况下，开展 MS 聚合物梯度浓度测试，通过对比不同

聚合物添加浓度下锌-锌对称电池的循环寿命与极化稳定性，确定 $20\text{ wt}\%$ 为最佳浓度。基于该最优配比的 MS 电解液，系统探究其对锌金属负极电化学稳定性与可逆性的调控效果。严苛工况测试结果

表明,使用MS电解液的Zn-Zn对称电池,仍可稳定循环90小时,而使用ZS的电池在循环约10小时后即迅速失效。在此基础上,进一步探究了常规工况下电池的循环性能。在 1 mA/cm^2 电流密度和 1 mAh/cm^2 容量下[图5(b)],使用ZS电解液的Zn-Zn对称电池仅循环80小时即迅速失效,其极化电压产生波动,表明其内部可能由于锌枝晶和副产物的产生导致发生了短路。相比之下,使用MS电解液组装的Zn-Zn对称电池表现出了显著提升的循环稳定性,其可稳定循环达到600小时且具有稳定的极化电压,约为使用ZS电解液的对称电池的7倍。图5(c)展示了在 $1\text{--}10\text{ mA/cm}^2$ 电流密度范围内、固定面容量为 1 mAh/cm^2 时,采用ZS和MS的Zn-Zn对称电池的倍率性能。随着电流密度增加,采用MS的Zn-Zn对称电池展现出了优异的倍率性能,电压十分稳定,而采用ZS组装的电池在大电流密度 10 mA/cm^2 时出现了明显的电压波动,内部出现了短路。

通过组装Zn-Cu非对称电池,进一步评估了不同电解液中锌金属负极在锌沉积/剥离过程中的电化学可逆性。如图6(a)~(c)所示,在 1 mA/cm^2 电流密度和 1 mAh/cm^2 容量下,采用ZS电解液组装的Zn-Cu电池表现出较差的循环稳定性,运行约60圈后出现失效,电压显著波动,平均库仑效率(CE)显著偏低,这主要是由于锌负极界面锌枝晶及副反应的加剧所致。相比之下,采用MS电解液的Zn-Cu电池,可实现稳定循环长达300圈(600小时),其充放电曲线呈现出规则且平滑的电压,平均CE达99.3%。上述结果表明,MS电解液能够显著地提升锌金属负极电化学稳定性和可逆性。

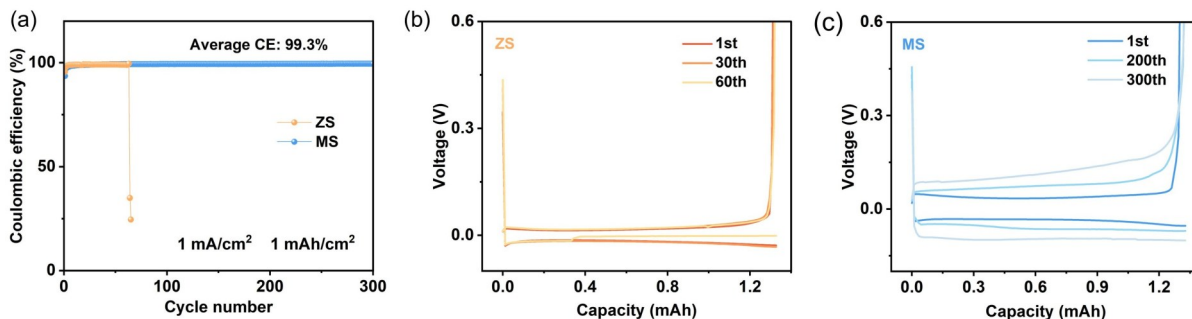


图6 (a) Zn-Cu非对称电池中锌沉积/剥离的库仑效率(CE);(b)~(c)对应不同循环次数下的电压曲线
Fig. 6 (a) Coulombic efficiency (CE) of Zn plating/stripping in Zn-Cu asymmetric cells; (b)~(c) Corresponding voltage profiles at various cycles

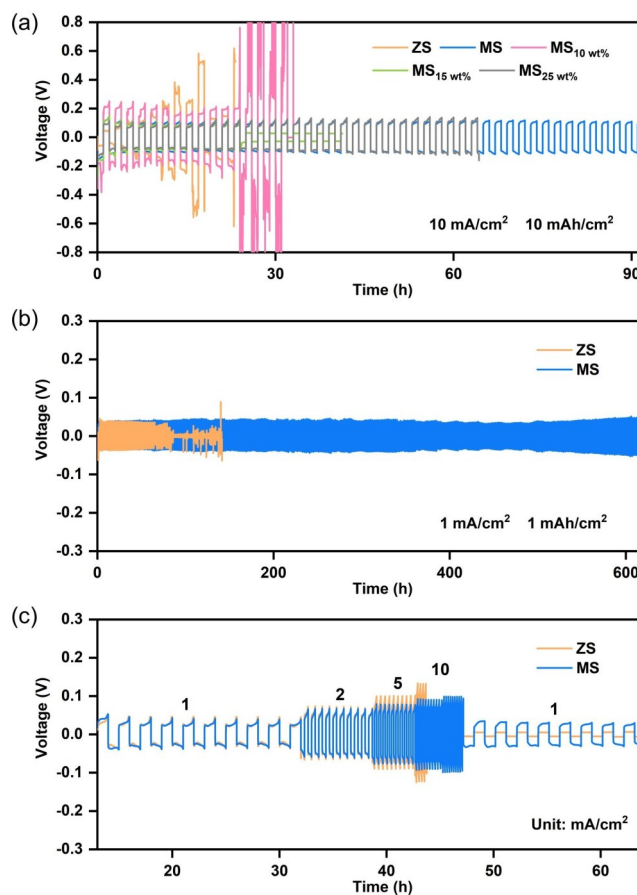


图5 ZS和MS电解液在不同电流密度下Zn-Zn电池的长循环测试:(a) 10 mA/cm^2 ; (b) 1 mA/cm^2 ; (c) ZS和MS的Zn-Zn电池在 $1\text{--}10\text{ mA/cm}^2$ 电流密度下的倍率性能

Fig. 5 Long-term cycling tests of Zn-Zn batteries with ZS and MS electrolytes at different current densities: (a) 10 mA/cm^2 ; (b) 1 mA/cm^2 ; (c) Rate performance of Zn-Zn cells of ZS and MS at current densities of $1\text{--}10\text{ mA/cm}^2$

2.4 锌离子电池电化学性能

为进一步评估MS电解液实际全电池中的应用可行性,组装Zn-I₂全电池进行系统的电化学性能

测试。首先,考察了不同电解液体系 Zn-I_2 全电池的 electrochemical reaction kinetics behavior。如图 7(a)所示,在 1.0 mV/s 的扫速下测试其 CV 曲线,采用 ZS 和 MS 电解液的 Zn-I_2 电池均显示出一对明显的氧化还原峰,对应于 I_2/I^- 的可逆电化学转化过程。值得注意的是,采用 MS 电解液的电池表现出更高的峰值电流和更小的电位差,表明其具有更快的 electrochemical reaction kinetics 和更高的多碘物种转化活性。图 7(b)展示了电化学

阻抗谱 (EIS) 的结果进一步验证了上述结论。相比于 ZS 电解液,采用 MS 电解液组装的 Zn-I_2 电池表现出更低的电荷转移电阻,说明 MS 电解液能够更有效地促进电极/电解液界面处的电荷传输过程,从而加快多碘化物的氧化还原转化反应。因此,MS 电解液能够有效提升 Zn-I_2 电池全电池中多碘化物的氧化还原转化动力学,这为其优异的循环稳定性奠定了基础。

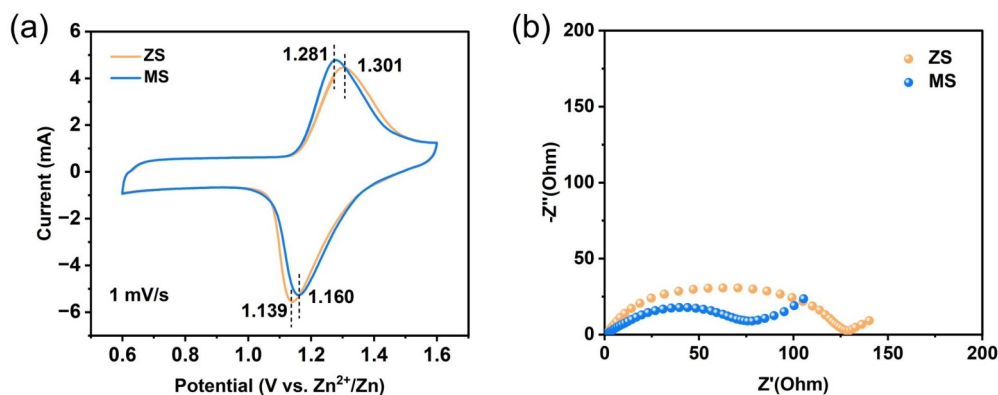


图 7 (a) ZS 和 MS 的 CV 曲线; (b) ZS 和 MS 的 EIS 图谱
Fig. 7 (a) CV curves of ZS and MS; (b) EIS spectra of ZS and MS

自放电行为是衡量水系锌离子电池实际应用潜力的重要指标之一,其本质上反映了电池在静置条件下的化学稳定性和储能保持能力。水系电解液中大量高活性自由水分子易引发锌负极持续腐蚀、析氢等界面副反应,同时多碘离子易向负极发生穿梭扩散,共同造成电池静置过程中的活性物质损耗与容量衰减。因此,优异的自放电抑制效果,既依赖稳定的电极/电解液界面,也需要有效抑制多碘化物穿梭迁移。图 8(a)~(b)展示了采用 MS 电解液的 Zn-I_2 电池在静置 24 h 后,其库仑效率保持率为 83%,显著高于采用 ZS 电解液电池的 78%,证明了 MS 电解液在抑制锌金属负极界面副反应和提升电池稳定性方面的优势。进一步机理分析可知:MS 电解液中均匀分散的聚合链可通过分子间作用力对 I_3^- 、 I_5^- 等多碘离子产生吸附束缚作用,同时形成物理阻隔效应,增大多碘化物扩散阻力,有效减缓其向锌负极的迁移与穿梭,从根源上协同抑制电池自放电行为。

进一步考察了 Zn-I_2 全电池的长循环性能。如图 8(c)所示,采用 MS 电解液的 Zn-I_2 全电池,其初始放电容量为 158.6 mAh/g ,循环 1000 圈后仍可

保持 136.7 mAh/g 的可逆容量,对应容量保持率达到 86.1%。同时,在整个循环过程中,CE 始终保持在 99% 以上。相比之下,使用 ZS 电解液的 Zn-I_2 全电池循环稳定性明显较差,其初始容量为 150.3 mAh/g ,但在循环 600 圈后容量已显著衰减至 102.1 mAh/g ,容量保持率仅为 67.9%。图 8(d)~(e)对比了采用不同电解液的 Zn-I_2 全电池的充放电曲线。结果显示,MS 电解液能使极化电压在长期循环中保持较好的稳定性;相比之下,使用 ZS 电解液的电池电压平台出现下降,且容量衰减迅速。上述结果表明,MS 电解液能够更有效地稳定锌负极/电解液界面,并抑制循环过程中的副反应与活性物质损耗,从而显著提升电池的电化学性能。

3 结 论

设计了一种基于大分子聚合物(聚 2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸锌)构筑的新型电解质盐体系,有效抑制了锌负极界面副反应和锌枝晶生长,显著提升了锌负极的电化学稳定性和可逆性。使用该体系组装的 Zn-Zn 对称电池,在 1 mA/cm^2 电流密度和 1 mAh/cm^2 容量下,表现出长达 600 小时的循环寿

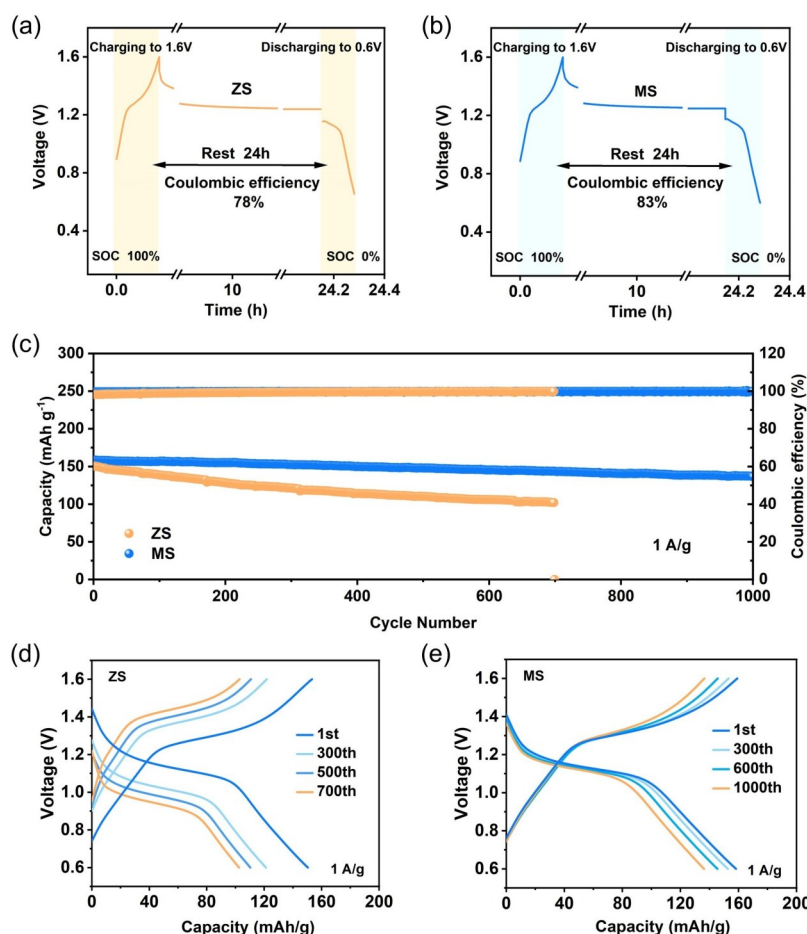


图8 使用(a) ZS和(b) MS电解液的Zn-I₂电池的自放电曲线; (c) ZS和MS电解液的Zn-I₂电池的长期循环性能; (d) ZS和(e) MS电解液的Zn-I₂电池的充放电曲线

Fig. 8 Self-discharge profiles of Zn-I₂ batteries with (a) ZS and (b) MS electrolytes; (c) Long-term cycling performance of Zn-I₂ batteries with ZS and MS electrolytes; Charge-discharge curves of the Zn-I₂ battery using (d) ZS and (e) MS electrolytes

命; 在 10 mA/cm² 高电流密度和 10 mAh/cm² 的容量下, 仍然可实现 90 小时的稳定循环。在 Zn-Cu 非对称电池中, 该体系显示出优异的可逆锌沉积/剥离行为; 在 300 圈稳定循环中具有 99.3% 的平均 CE。此外, 在 1A/g 的电流密度下, 使用该体系组装的 Zn-I₂ 全电池展现出更长的循环寿命, 可以稳定循环达 1000 圈, 容量保持率达 86.1%。该工作为构建兼具低水活性、高离子传输能力和优异界面稳定性的水系锌离子电解液提供了一种有效的新策略。

参考文献

- [1] ZAMPARDI G, LA MANTIA F. Open challenges and good experimental practices in the research field of aqueous Zn-ion batteries [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 687. DOI: 10.1038/s41467-022-28381-x
- [2] LIU S, ZHANG R, WANG C, et al. Zinc ion Batteries: Bridging the Gap from Academia to Industry for Grid-Scale Energy Storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(17): e202400045. DOI: 10.1002/anie.202400045
- [3] YU Y, XU W, LIU X, LU X. Challenges and Strategies for Constructing Highly Reversible Zinc Anodes in Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Progress and Future Perspectives [J]. Advanced Sustainable Systems, 2020, 4(9): 2000082. DOI: 10.1002/adssu.202000082
- [4] TANG M, LIU Q, ZOU X, et al. High-Energy-Density Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Progress, Design Strategies, Challenges, and Perspectives [J]. Advanced Materials, 2025, 37(48): 2501361. DOI: 10.1002/adma.202501361
- [5] CHEN Y, YANG X, LI Y, et al. Mechanism and Application of Electrolyte Additives in Regulating Stability of Zinc Anode Interface in Aqueous Zinc Metal Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2026: e31039. DOI: 10.1002/adfm.202531039
- [6] LI Z, GUO J, CHANG L, et al. Engineering Trace - Amount

- Electrolyte Additives for Aqueous Zinc Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2026: e70899. DOI: 10.1002/aenm.70899
- [7] YANG W, YANG Y, YANG H, ZHOU H. Regulating Water Activity for Rechargeable Zinc-Ion Batteries: Progress and Perspective [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(8): 2515-2530. DOI: 10.1021/acsenenergylett.2c01152
- [8] CHEN M H, XIE S A, ZHAO X Y, et al. Aqueous zinc-ion batteries at extreme temperature: Mechanisms, challenges, and strategies [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 683-718. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.06.052
- [9] PIAO Z, GAO R, LIU Y, et al. A review on regulating Li⁺ solvation structures in carbonate electrolytes for lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022: e2206009. DOI: 10.1002/adma.202206009
- [10] LI R, DU Y, LI Y, et al. Alloying Strategy for High-Performance Zinc Metal Anodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2022: 457-476. DOI: 10.1021/acsenenergylett.2c01960
- [11] ZHOU X, ZHOU Y, YU L, et al. Gel polymer electrolytes for rechargeable batteries toward wide-temperature applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(10): 5291-5337. DOI: 10.1039/d3cs00551h
- [12] ZHANG N, HUANG S, YUAN Z, et al. Direct Self-Assembly of MXene on Zn Anodes for Dendrite-Free Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(6): 2861-2865. DOI: 10.1002/anie.202012322
- [13] CAO Q, GAO Y, PU J, et al. Gradient design of imprinted anode for stable Zn-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1). DOI: 10.1038/s41467-023-36386-3
- [14] WANG Y, LIANG B, LI D, et al. Hydrogel electrolyte design for long-lifespan aqueous zinc batteries to realize a 99% Coulombic efficiency at 90°C [J]. *Joule*, 2025, 9(6): 101944. DOI: 10.1016/j.joule.2025.101944
- [15] WANG C, ZENG X, QU J, et al. Salt-tolerance training enabled flexible molten hydrate gel electrolytes for energy-dense and stable zinc storage [J]. *Matter*, 2023, 6(11): 3993-4012. DOI: 10.1016/j.matt.2023.08.019
- [16] ZHANG Z, LAN X, LIAO G, et al. Coupling Zn²⁺ Ferrying Effect With Anion - π Interaction to Mitigate Space Charge Layer Enables Ultra-High Utilization Rate Zn Anode [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(23): e202503396. DOI: 10.1002/anie.202503396
- [17] WEI S, SHOU H, QI Z-H, et al. In situ Detection of the Molecule-Crowded Aqueous Electrode - Electrolyte Interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(13): 10943-10953. DOI: 10.1021/jacs.4c14053
- [18] WANG J, YANG Y, WANG Y, et al. Working Aqueous Zn Metal Batteries at 100°C [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 15770-15778. DOI: 10.1021/acsnano.2c04114
- [19] XIONG P, KANG Y, YAO N, et al. Zn-Ion Transporting, In Situ Formed Robust Solid Electrolyte Interphase for Stable Zinc Metal Anodes over a Wide Temperature Range [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(3): 1613-1625. DOI: 10.1021/acsenenergylett.3c0154
- [20] WU X, XU Y, ZHANG C, et al. Reverse Dual-Ion Battery via a ZnCl₂ Water-in-Salt Electrolyte [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(15): 6338-6344. DOI: 10.1021/jacs.9b00617
- [21] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543-549. DOI: 10.1038/s41563-018-0063-z
- [22] ZHANG Q, MA Y, LU Y, et al. Modulating electrolyte structure for ultralow temperature aqueous zinc batteries [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4463. DOI: 10.1038/s41467-020-18284-0
- [23] JIANG H, TANG L, FU Y, et al. Chloride electrolyte enabled practical zinc metal battery with a near-unity Coulombic efficiency [J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(7): 806-815. DOI: 10.1038/s41893-023-01092-x
- [24] DU H, DONG Y, LI Q J, et al. A New Zinc Salt Chemistry for Aqueous Zinc-Metal Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(25): 2210055. DOI: 10.1002/adma.202210055
- [25] CHEN S, LI S, MA L, et al. Asymmetric Anion Zinc Salt Derived Solid Electrolyte Interphase Enabled Long - Lifespan Aqueous Zinc Bromine Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(11): 202319125. DOI: 10.1002/anie.202319125