



天冬氨酸掺杂聚苯胺人工界面层协同效应实现高性能锌负极

卢雅欣, 张桂鑫, 鲁保良, 王 菱, 马兆玲
(广西师范大学化学药学学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 水系锌离子电池凭借高安全性、低成本及高离子电导率等优势, 在规模化储能领域极具发展潜力, 但其金属锌负极面临枝晶生长、析氢副反应及界面腐蚀钝化等严峻挑战, 严重制约了电池的循环寿命与安全性。为此, 本文提出采用天冬氨酸 (Asp) 掺杂的聚苯胺 (APANI) 人工界面层修饰稳定锌负极。聚苯胺 (PANI) 主链形成三维多孔网络结构, 构建高效的离子传输通道, 其含有的 $-N=$ 、 $-NH-$ 官能团为 Zn^{2+} 提供均匀成核位点, 调控沉积行为。侧链 Asp 富含的 $-COOH$ 官能团, 能够通过氢键作用促进水合锌离子的去溶剂化。通过主链与侧链的协同作用, 显著抑制了锌枝晶生长和析氢腐蚀行为。APANI 人工界面层修饰的锌负极能够在 2 mA/cm^2 , 1 mAh/cm^2 的条件下实现 1600 h 的循环。组装的非对称电池能够在 1500 圈后仍保持 99.81% 的平均库伦效率。全电池在 1 A/g 的电流密度下, 能够稳定循环 1000 圈, 且保持 152.9 mA/g 的放电比容量。APANI 人工界面层实现了锌负极的高效稳定保护, 为高性能水系锌离子电池的开发提供新思路。

关键词: 水系锌离子电池; 锌金属负极; 人工界面层; 聚合物

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0528

中图分类号: TM 912; O 646

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-14

Synergistic Effect of Aspartic Acid-Doped Polyaniline Artificial Interphase Layer toward High-Performance Zinc Anodes

Lu Yaxin, Zhang Guixin, Lu Baoliang, Ma Zhaoling

(School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries hold great promise for large-scale energy storage due to their high safety, low cost, and high ionic conductivity. However, the metallic zinc anode faces severe challenges such as dendrite growth, hydrogen evolution side reactions, and interfacial corrosion passivation, which significantly limit the battery's cycle life and safety. To address these issues, this study proposes modifying the zinc anode with an artificial interface layer composed of aspartic acid doped polyaniline (APANI). The polyaniline (PANI) backbone forms a three-dimensional porous network structure, creating efficient ion transport channels, while its $-N=$ and $-NH-$ functional groups provide uniform nucleation sites for Zn^{2+} ions, effectively regulating deposition behavior. The side-chain Asp, rich in $-COOH$ groups, promotes desolvation of hydrated zinc ions through hydrogen bonding interactions. Through the synergistic interaction between the main chain and side chains, the growth of zinc

收稿日期: 2026-06-19; 修改稿日期: 2026-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22362010)

第一作者: 卢雅欣 (2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向水系锌离子电池负极保护策略, E-mail: 2442747006@qq.com; 通信作者: 马兆玲, 副教授, 研究方向水系锌离子电池负极保护策略, E-mail: zhaolingma@163.com

引用本文: 卢雅欣, 张桂鑫, 鲁保良, 等. 天冬氨酸掺杂聚苯胺人工界面层协同效应实现高性能锌负极[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-14.

Citation: Lu Yaxin, Zhang Guixin, Lu Baoliang, et al. Synergistic Effect of Aspartic Acid-Doped Polyaniline Artificial Interphase Layer toward High-Performance Zinc Anodes[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-14.

dendrites and hydrogen evolution corrosion are significantly suppressed. The APANI-modified zinc anode achieves stable cycling for up to 1600 hours under conditions of 2 mA/cm² and 1 mAh/cm². The assembled asymmetric cell maintains an average coulombic efficiency of 99.81% after 1500 cycles. Furthermore, the full cell delivers a stable discharge capacity of 152.9 mA/g at a current density of 1 A/g over 1000 cycles. The APANI artificial interface layer enables highly effective and stable protection of the zinc anode, offering new insights for the development of high-performance aqueous zinc-ion batteries.

Keywords: Aqueous zinc-ion battery; Zinc metal anode; Artificial interphase layer; Polymer

随着可再生能源的大规模开发与利用, 高效、安全、低成本的储能技术已成为支撑“双碳”战略目标实现的关键^[1-3]。水系锌离子电池(AZIBs)由于高安全性、锌资源储量丰富、制备成本低廉以及离子电导率高等优点, 在大型固定式储能等领域具有较高的应用潜力, 是当前储能领域的研究热点之一^[4, 5]。金属锌作为该电池体系的首选负极材料, 因其理论比容量高(820 mAh/g)、氧化还原电位低(-0.762 V vs. SHE)、环境友好且易于加工等优势而备受青睐^[6-10]。然而, 在水系电解液体系中, 金属锌负极会面临一系列界面失效难题, 主要表现为锌枝晶无序生长、析氢副反应持续发生及界面腐蚀与钝化现象, 这些问题相互交织, 不仅引发库仑效率显著下降、循环寿命严重缩减, 还存在枝晶穿透隔膜导致短路的风险, 带来严重的安全隐患^[11-15]。因此, 发展高效可靠的锌负极保护策略, 解决上述界面失效问题, 已成为提升AZIBs性能的关键突破口^[16-18]。

各种策略如电解液设计^[19-23]、构建人工界面层^[24-27]、功能性隔膜^[28, 29]、锌负极结构设计^[1, 30, 31]等已经被广泛研究。在电解液添加剂体系中, 有机酸盐型添加剂凭借优异的配位络合特性得到大量关注, 葡萄糖酸钠作为天然高分子有机酸盐可溶解分散于电解液体系, 依靠分子链上大量极性官能团与溶剂化Zn²⁺发生配位作用, 重构锌离子溶剂化结构、降低水分子还原活性, 在一定程度上缓解析氢腐蚀与锌枝晶析出问题^[32]。但是, 电解液添加剂在循环过程中易流失、改性效果持续性差, 难以长效抑制水引发的腐蚀与枝晶副反应。相比之下, 人工界面修饰凭借长效稳定、操作简便的优势成为更具优势的改性策略, 通过在锌表面构筑稳定保护层, 可同步实现Zn²⁺沉积调控与电解液隔绝, 从根本上抑制界面劣化行为^[33-38]。在众多人工界面层材料中,

有机聚合物凭借其独特优势成为应用最广泛的一类材料, 其不仅结构可调、制备便捷且与锌基底相容性良好, 可通过分子结构修饰实现功能升级, 同时原料易得、制备成本低廉, 无需复杂设备, 适合规模化应用, 还能有效阻隔电解液与锌基底直接接触, 发挥基础保护作用^[39, 40], 典型代表包括聚偏氟乙烯(PVDF)^[41]、聚乙二醇(PEG)^[42]、聚吡咯(PPy)^[43]等。但这类常规聚合物界面层普遍存在导电性较差的问题, 难以实现Zn²⁺的快速传输, 易导致界面极化加剧, 且对电解液中游离水分子的捕获能力有限, 无法有效抑制析氢副反应, 长期循环下易发生界面剥离, 保护稳定性不足^[44]。苏超等人引入了聚乙烯吡咯烷酮功能性聚合物涂层^[45], 以解决锌阳极界面不稳定性的难题。首先, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面的羰基和氮原子通过静电作用促进锌离子在锌阳极表面的均匀扩散, 从而抑制树突的生长, 但是, PVP仅含羰基, 缺乏羧基这类强极性、能与Zn²⁺形成强配位作用的基团, 无法高效剥离Zn²⁺的溶剂化壳层, 导致对称电池寿命在0.5 mA/cm²的条件下仅为750 h。

聚苯胺(PANI)作为一种典型的导电有机聚合物, 进一步凸显了聚合物涂层的优势, 其不仅具备常规聚合物制备便捷、成本低廉、与锌基底相容性好的特点, 还拥有卓越的导电性、出色的电化学稳定性, 能够加速Zn²⁺迁移、均化电极表面电场, 一定程度上抑制锌枝晶生长^[39]。周江等人通过在锌片表面原位合成盐酸掺杂聚苯胺界面层, 系统验证了聚苯胺的含氮官能团(-NH-和=N-)对锌负极的保护有效性, 但该组装的对称电池在0.3 mA/cm², 0.15 mAh/cm²的条件下循环寿命仅维持200 h, 这说明单一的聚苯胺界面层抑制析氢反应的能力有限, 导致锌负极循环寿命减弱^[46, 47]。尽管长链结构PANI界面层具有优良的离子通量, 以及-NH-、-N=

极性官能团的优异亲锌性^[48]。然而，抑制析氢性能有限，以充分发挥长效的保护作用，因此，可以通过掺杂等手段优化结构，引入捕获活性水分子的侧链小分子与性能，实现人工界面层稳定的长效保护机制^[49]。

本研究采用化学氧化法制备天冬氨酸掺杂聚苯胺（APANI）材料，再通过刮涂法修饰锌负极。通过研究APANI人工界面层修饰的锌负极对枝晶和析氢的抑制效果，结果表明天冬氨酸引入的中的-COOH基团可有效捕获电解液中的游离H₂O分子，实现Zn²⁺的去溶剂化作用^[50,51]，而PANI共轭骨架主链具有大量极性基团（-NH-、=NH），能够优先吸附在锌负极表面，均化重构电极表面电场分布。电化学测试表明，在电流密度1 mA/cm²、容量1 mAh/cm²的测试条件下，APANI@Zn对称电池能够稳定循环超过1600小时，非对称电池在2 mA/cm²、容量1 mAh/cm²的测试条件下能够稳定循环超过1500圈，平均库伦效率保持为99.81%。且全电池在1 A/g的电流密度下，能够稳定循环1000圈，且保持152.9 mA/g的放电比容量。

1 实验部分

1.1 APANI的合成

在0.5 mol/L的H₂SO₄溶液中加入0.2 mol/L的天冬氨酸，搅拌至完全溶解，形成掺杂溶液。将0.2 mol/L苯胺（ANI）加入该溶液，置于冰浴中搅拌均匀，随后缓慢滴加等物质的量的0.2 mol/L过硫酸铵溶液。反应在冰浴环境中进行，时长设为24 h。反应结束后，对产物采用去离子水与无水乙醇交替洗涤，直至洗涤液呈中性，随后置于80℃条件下真空干燥12 h。研磨后保存于样品管中。

1.2 PANI的合成

将ANI配制成0.2 mol/L的水溶液，置于低温恒温槽中，在冰浴（0 - 5℃）条件下以恒定速率机械搅拌。随后，将等物质的量的0.2 mol/L过硫酸铵溶液缓慢滴加至反应体系中，滴加时间控制在30 min内，以引发苯胺的氧化聚合。反应体系在冰浴条件下持续搅拌24 h，待反应完全后，将所得墨绿色沉淀产物用去离子水与无水乙醇交替离心洗涤6次。最后，将产物转移至培养皿中，在80℃真空干燥箱中干燥12 h，研磨后得到PANI粉末，置于样品管中备用。

1.3 APANI@Zn, PANI@Zn的制备

用精密天平按质量比例9:1来称取APANI粉末（PANI粉末）和5%PVDF浆液，混合，加入适量N-甲基吡咯烷酮，搅拌成均匀浆液。用5 μm的刮刀均匀涂布在打磨抛光处理后的锌负极上。放置在80℃鼓风干燥箱中烘干6 h，即可得到APANI@Zn、PANI@Zn负极片。

1.4 δ-MnO₂正极极片的制备

正极片由活性物质商业δ-MnO₂、乙炔黑与粘结剂PVDF按质量比7:2:1混合涂覆于钛箔集流体上，经真空干燥后使用。

1.5 电池的组装

所有水系锌基扣式电池的装配过程均于常压空气环境中进行，无须在惰性气氛下操作，具体电池类型及装配步骤如下：

1.5.1 Zn||Zn对称电池

对称电池用于评估锌负极的界面稳定性与沉积/溶解可逆性。以两片相同的锌片作为工作电极与对电极，在CR 2032型扣式电池壳中依次堆叠：正极壳、锌片、玻璃纤维隔膜（Whatman GF/D）、130 μL 2 mol/L ZnSO₄电解液、锌片、弹片、负极壳，随后使用液压封口机以500 psi压力密封完成组装。其中，锌片的直径为12 mm。

1.5.2 Zn||Cu非对称电池

非对称电池用于定量分析锌的沉积/剥离效率。以铜箔作为正极，锌片为负极，组装流程为：正极壳、铜片、玻璃纤维隔膜（Whatman GF/A）、130 μL 2 mol/L ZnSO₄电解液、锌片、弹片、负极壳。通过控制沉积容量与电流密度，可精准计算不同界面修饰下锌的库仑效率，评估负极的电化学可逆性。其中，锌片的直径为12 mm，铜片的直径为14 mm。

1.5.3 Zn||δ-MnO₂全电池

以δ-MnO₂为正极，锌片为负极，在扣式电池壳中按顺序组装：正极壳、δ-MnO₂正极片、隔膜、电解液、锌片、弹片、负极壳。正极片由活性物质MnO₂、乙炔黑与粘结剂PVDF按质量比7:2:1混合涂覆于钛箔集流体上，经真空干燥后使用，确保全电池能量密度与循环稳定性的可靠测试。其中，正极片的直径为12 mm，锌片直径为14 mm，电解液为130 μL 2M ZnSO₄+0.2M MnSO₄溶液。

1.6 材料表征

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 采集自 Nicolet iS50 FTIR 光谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国)。用扫描电镜 (SEM, Apreo 2S, ThermoFisher Scientific) 对制备的材料进行了形貌表征。用 X 射线衍射 (German Bruker with Cu K α 辐射, D8 Advance) 分析了所制备材料的晶体结构; 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究化学物质性质。

1.7 电化学测试

1.7.1 循环伏安测试(CV)

采用循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 在设定的工作电压范围内, 对不同锌负极体系组装的全电池进行测试。通过分析氧化还原峰的电流响应强度, 可对电池体系中的氧化还原反应动力学行为进行评估。

1.7.2 恒电流充放电测试(GCD)

在本研究中, 采用 LAND 或 NEWARE 多通道电池测试系统对电池进行恒电流充放电 (Galvanostatic Charge/Discharge, GCD) 测试。该系统能够精确记录电池的各项电化学参数, 包括比容量、比能量、电流、电压及时间等关键数据, 从而为电极材料电化学性能的系统评估提供可靠依据。在进行循环测试前, 所有电池均需静置 3 h, 以保证测试结果的稳定性与准确性。

1.7.3 电化学交流阻抗谱(EIS)

采用电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 对 Zn||Zn 对称电池及 Zn|| δ -MnO $_2$ 全电池的电荷转移电阻 (R_{ct}) 进行测试, 以评估电池体系中 Zn $^{2+}$ 的电荷传输效率。测试频率范围设置为 100 kHz 至 0.1 Hz, 扰动电压幅值为 10 mV。除非另有说明, 所有 EIS 测试均在开路电位条件下进行。

1.7.4 倍率性能测试

对称电池的倍率性能 (Rate Performance) 测试在不同电流密度条件下进行, 具体为 1、2、4、6、8 mA/cm 2 , 并将面容量固定为 1 mAh/cm 2 , 通过记录循环次数及对应的极化电压变化绘制倍率性能曲线。对 Zn|| δ -MnO $_2$ 全电池, 则在 0.2、0.5、1、2、3 和 5 A/g 的倍率下分别进行 5 次充放电循环, 通过记录循环过程中的放电比容量获得其倍率性能表现。本研究中所有测试均在 LAND 电池测试系统

上完成。

1.7.5 活化能测试

本实验通过组装不同负极材料的 Zn||Zn 对称电池, 结合电化学阻抗谱 (EIS) 完成活化能的定量测定。测试流程及计算方法如下: 首先, 测试不同温度下 Zn||Zn 对称电池阻抗, 选取四个温度点, 分别是 30, 40, 50, 60 $^{\circ}$ C, 测定其电荷转移电阻并记为 R_0 ; 依据阿伦尼乌斯方程, 通过拟合直线的斜率计算得出锌负极反应的活化能。

$$\frac{1}{R_{ct}} = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

其中, R 为理想气体常数, T 为温度 (K)。

1.7.6 离子迁移数测试

本实验通过组装采用不同负极材料的 Zn||Zn 对称电池, 并结合电化学阻抗谱 (EIS) 与计时电流法 (CA) 测试, 对电解液中 Zn $^{2+}$ 的迁移数进行定量测定。测试流程及计算方法如下: 首先, 对初始状态下的 Zn||Zn 对称电池进行 EIS 测试, 测定其电荷转移电阻并记为 R_0 ; 随后, 采用 CA 测试技术, 设定测试电压为 25 mV (vs. Zn/Zn $^{2+}$, 记为 ΔV), 记录测试初始时刻的电流 (I_0) 与测试结束时的电流 (I_s), 其中 CA 测试总时长设定为 1000 s。待 CA 测试完成后, 再次对该 Zn||Zn 对称电池进行 EIS 测试, 测定此时的电荷转移电阻并记为 R_s 。

$$t_{Zn^{2+}} = \frac{I_0 \times (\Delta V - I_s R_s)}{I_s \times (\Delta V - I_0 R_0)} \quad (2)$$

1.7.7 线性伏安曲线测试(LSV)

为了探究不同电解液体系下锌负极表面析氢反应 (HER) 的过电位特性, 实验采用三电极体系进行测试。工作电极为锌箔, 对电极为铂片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。测试以 2 M ZnSO $_4$ 水溶液作为电解液。电化学测试过程中, 设定扫描范围为 -0.9 ~ -1.8 V (vs. Ag/AgCl), 扫描速度控制为 1 mV/s, 通过测试曲线分析锌负极的 HER 过电位性能。

1.7.8 塔菲尔抗腐蚀曲线测试(Tafel)

塔菲尔曲线测试是在 Zn||Zn 对称电池体系中进行, 通过分析腐蚀电流与腐蚀电位来评估材料的抗腐蚀性能。本研究采用 CHI 660 电化学工作站开展测试, 电压扫描范围设定为 -0.3 ~ 0.3 V, 扫描速率为 0.1 mV/s。

1.7.9 计时电流法测试(CA)

在 Zn||Zn 对称电池体系中, 采用计时电流法

(Chronoamperometry, CA) 对锌沉积过程中 Zn^{2+} 在锌负极表面的扩散行为进行研究, 同时对锌负极的剥离过程进行分析。该测试中, 工作电极与对电极均采用锌箔, 所施加的电压范围为 150 mV (vs. Zn/Zn^{2+}), 设定测试总时长为 300 s, 依据所采集的电流-时间曲线, 分析 Zn^{2+} 的扩散特性及锌的剥离行为。施加电位需要满足两点: 1. 电位低于锌沉积平衡电位, 能够驱动 Zn^{2+} 发生还原沉积; 2. 电位区间不会大幅激发强析氢电流, 避免 HER 信号掩盖锌沉积的电流变化, 保证曲线仅反映锌沉积动力学。

1.8 密度泛函理论计算(DFT)

基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算在维也纳从头算模拟软件包 (VASP) 中完成。交换相关能的处理借助广义梯度近似 (GGA), 其中使用了 PBE 泛函进行描述。采用投影增强波 (PAW) 方法描述离子核, 将平面波截止能量设为 520 eV。电子弛豫一直持续到总能量变化小于 10^{-5} eV, 当所有原子上的力都小于 0.05 eV/Å 时, 认为几何优化是收敛的。采用以 Γ 点为中心的 k 点网格对布里渊区进行采样, 网格密度依据具体体系进行适配。通过 DFT-D3 方法纳入色散相互作用, 并将自旋极化效应纳入所有计算。此外, 量子化学计算使用 Materials Studio 2020 进行, 采用 Grimme 的 DFT-D 方案进行范德华校正。采用 Gaussian 09 程序在 B3LYP/6-31G 水平上进行分子静电电位 (ESP) 表面和 HOMO-LUMO 分析。A 和 B 分子之间的结合能 (E_b) 定义如下:

$$E_b = E_{\text{Total}} - E_A - E_B \quad (3)$$

式中 E_{Total} 为 A-B 络合物的总能量, E_A 为 A 分子的总能量, E_B 为 B 分子的总能量。底物 A 与分子 B 之间的吸附能 (E_{ad}) 定义为:

$$E_{\text{ad}} = E'_{\text{Total}} - E'_A - E'_B \quad (4)$$

E'_{Total} 是 A-B 配合物的总能量, E'_A 是 A 底物的总能量, E'_B 是 B 分子的总能量。

1.9 COMSOL 仿真模拟

采用 COMSOL Multiphysics 6.2 进行有限元模拟, 使用“三次电流分布”物理场对电场和离子浓度场进行模拟。离子浓度遵循菲克扩散第一定律, 而电迁移则遵循能斯特-普朗克关系。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i + z_i u_{mj} F c_i \nabla \phi) \quad (5)$$

$$u_{mj} = \frac{D_j}{RT} \quad (6)$$

c_i 是电解质离子浓度, t 是时间, D_i 是电解质中不同离子的扩散系数, z_i 是电解质中不同离子的电荷数, u_{mj} 是迁移率, F 是法拉第常数, ϕ 是极化电压, R 是气体常数, T 绝对温度。

两种模型均考虑了简化的研究区域几何结构, 两个电极长度均为 10 μm , 彼此间距设为 7 μm , 模拟求解的对象聚焦于电极与电解质界面。边界条件以正极为零电势边界, 负极电势设置为电池的极化电压。初始 Zn^{2+} 浓度设置为 2M。通过电池的交换电流密度设为 1 mA/cm²。系统温度设为 298 K。

2 结果与讨论

2.1 APANI 的制备

采用简易化学聚合法制备天冬氨酸掺杂聚苯胺 (APANI) 与聚苯胺 (PANI) 粉末。图 1(a) 为 APANI 界面层保护锌负极的作用机理示意图。由 SEM 形貌[图 1(b)-(c)]可见, APANI 呈现规整的纤维结构, 相同条件下制备的 PANI 则为无序短棒状, 堆积较为松散。得益于天冬氨酸掺杂及反应微环境调控, APANI 纤维结构更为致密有序, 可在锌表面构建均匀的三维导电网络, 有效提升电极导电性与界面稳定性, 为优异的电化学性能及抗腐蚀能力奠定结构基础。APANI@Zn 通过简易刮涂法制备。图 1(d) 的截面 SEM 及对应 EDS 结果表明, APANI 界面层厚度约 3 μm , 且 C、O 元素在涂层内分布均匀。

为了验证天冬氨酸与聚苯胺的结合方式, 对 APANI 与 PANI 粉末进行 XPS 测试并进行 N1s 精细谱分析[图 1(e)], 可证实天冬氨酸通过质子酸掺杂机制与 PANI 分子主链实现化学结合。对 PANI 与 APANI 的 N1s 谱图进行分峰拟合, 可将谱峰归属为 $-\text{NH}^+=$ 、 $-\text{NH}_2^+-$ 、 $-\text{NH}-$ 与 $=\text{N}-$ 四种化学态。PANI 中 $-\text{NH}^+=$ 与 $-\text{NH}_2^+-$ 的相对占比分别为 16.5%、29.7%, 总质子化氮含量为 46.2%; 经天冬氨酸掺杂改性后, APANI 的两类质子化氮组分占比分别提升至 17.3% 与 35.1%, 总质子化氮比例升高至 52.4%。天冬氨酸结构中的羧基具备质子解离能力, 可向 PANI 分子链上的醌式亚胺位点供给质子, 促使中性 $=\text{N}-$ 发生质子化反应生成带正电的极化子结构, 质子化氮含量的显著提升直观印证了质子掺杂过程

的发生。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对 APANI、PANI 及天冬氨酸 (Asp) 进行表征[图 1(f)]。APANI 同时出现 PANI 与天冬氨酸的特征吸收峰, 且在 1700 cm^{-1} 处观测到归属于 C=O 键的新强吸收峰, 证明天冬氨酸成功掺杂进入聚苯胺主链中^[49]。

电导率测试结果[图 1(g)]显示, APANI 电导率为 2.539 S/cm , 明显高于 PANI 的 1.675 S/cm , 表明天冬氨酸掺杂可显著增强电荷传输能力。采用接触角测试表征不同涂层与电解液的润湿性能[图 1(h)]。Bare Zn 接触角为 64° , 亲水性较强; PANI@Zn 接触角达 122° , 疏水性显著增强, 可有效抑制电解液对锌基底的腐蚀; APANI@Zn 接触角为 111° , 相较于 PANI 涂层疏水性适度下降。上述结果表明, 天冬氨酸掺杂可调控涂层表面润湿特性, 既能阻隔电解液与锌基底直接接触、缓解腐蚀, 又可保障 Zn^{2+} 正常迁移, 进而提升锌负极循环稳定性。且通过原位光学显微镜直观观察到, APANI@Zn 能够实现锌离子的均匀沉积, 抑制析氢反应的产生[图 1(i)-(j)]。

2.2 APANI@Zn 的耐腐蚀性能

为了评估 APANI 界面层对电解液的耐腐蚀性能, 对电极进行浸泡实验测试。将 APANI@Zn 与 Bare Zn 置于 2M ZnSO_4 电解液中浸泡 7 天, 对浸泡后的电极表面进行 XRD 与 SEM 测试。图 2(a) 的 XRD 曲线可以直观反映副产物的生长情况, APANI@Zn 浸泡 7 天后, 几乎没有副产物的产生, 而 Bare Zn 极片表面产生了较多副产物。图 2(b)-(c) 的 SEM 进一步证明了 APANI 界面层能有效抑制电解液对极片表面的腐蚀, 抑制副产物的生成。图 2(d) 的 LSV 曲线显示, APANI@Zn 的腐蚀电位正移且腐蚀电流最小, 证实其表面具有优异的抗腐蚀能力。由图 2(e) 的 Tafel 曲线可见, 相较于 PANI@Zn 和 Bare Zn, APANI@Zn 的腐蚀电流减弱, 说明 APANI@Zn 耐腐蚀性能得到进一步提升。由此可见, 天冬氨酸的掺杂显著提升了材料的界面保护性能。考虑到锌负极近表面区域的离子扩散特性直接影响沉积行为, 采用计时电流法(CA)对电极表面的扩散过程进行更深入的研究。如图 2(f) 所示, 在 -150 mV 的偏压下, Bare Zn 负极的电流密度持续下降, 说明了 Bare Zn 表面更易发生锌离子的二维扩散行为。平面内移动的锌离子倾向于扩散到能量

最有利的位置并聚集形成不均匀分布的晶核, 最终导致枝晶的形成。相反, APANI@Zn 负极的电流密度在 50 s 后保持稳定, 表明了该电极表面有限的平面内二维扩散以及稳定的三维扩散行为。这种稳定的三维扩散主要来源于 APANI 在锌负极上形成的三维通道为锌离子的快速迁移提供了路径, 从而有效调控了锌离子通量、实现了锌离子的均匀沉积。

图 2(g)-(h) 为 Zn||Zn 对称电池在 40、50、60 和 70°C 下的电化学阻抗谱 (EIS) 结果。通过 $\ln R_{\text{ct}}^1$ 与 $1000/T$ 对不同负极的线性拟合分析得出活化能 (E_a)。可以发现, APANI@Zn 负极的 E_a 值为 31.59 kJ/mol , 而 Bare Zn 的 E_a 值为 49.05 kJ/mol 。该结果表明, APANI 界面层通过使 Zn^{2+} 与表面活性位点上的 -COOH 基团发生强配位作用, 降低了去溶剂化活化能, 从而促进 Zn^{2+} 从溶剂化结构中脱出, 并改善了离子迁移动力学[图 2(i)]。

2.3 APANI 保护锌负极机理

为阐明 APANI 修饰层抑制锌负极副反应与枝晶生长的作用机制, 结合理论计算与原位模拟对界面行为进行了系统分析。图 3(a) 的静电势分布结果表明, 相较于 H_2O 和 PANI 分子, APANI 分子表面存在更强的电荷极化效应, 说明 Asp 的引入显著增强了分子的极性, 提高了其对水分子的吸附与锚定能力, 可有效削弱界面自由水与锌负极的直接接触, 从源头抑制析氢反应与电极腐蚀。前线分子轨道能级分析[图 3(b)]显示, APANI 的 HOMO 能级 (-4.01 eV) 高于 PANI (-4.39 eV), 有利于界面电荷转移与 Zn^{2+} 扩散动力学优化; 其 LUMO 能级 (-2.37 eV) 低于 PANI (-1.68 eV), 与 H_2O 的 LUMO 能级 (0.68 eV) 差异显著增大, 可有效抑制电子向水分子的转移, 进一步降低析氢反应的热力学驱动力^[52]。

为了直观揭示界面层对锌沉积过程中电流分布的调控作用, 对 Bare Zn、PANI@Zn 及 APANI@Zn 三种电极进行电场分布与离子浓度分布的有限元模拟。图 3(c)、(d) 直观展现了界面层对锌沉积过程的调控作用。Bare Zn 电极表面因微观缺陷引发电场与离子浓度局部富集, 随沉积时间延长, 电场强度与 Zn^{2+} 浓度梯度不断放大, 为枝晶生长提供持续驱动力; PANI@Zn 电极虽在一定程度上改善了电场分布, 但仍存在局部电流与离子浓度不均的问题; 而 APANI@Zn 界面层可有效均化电

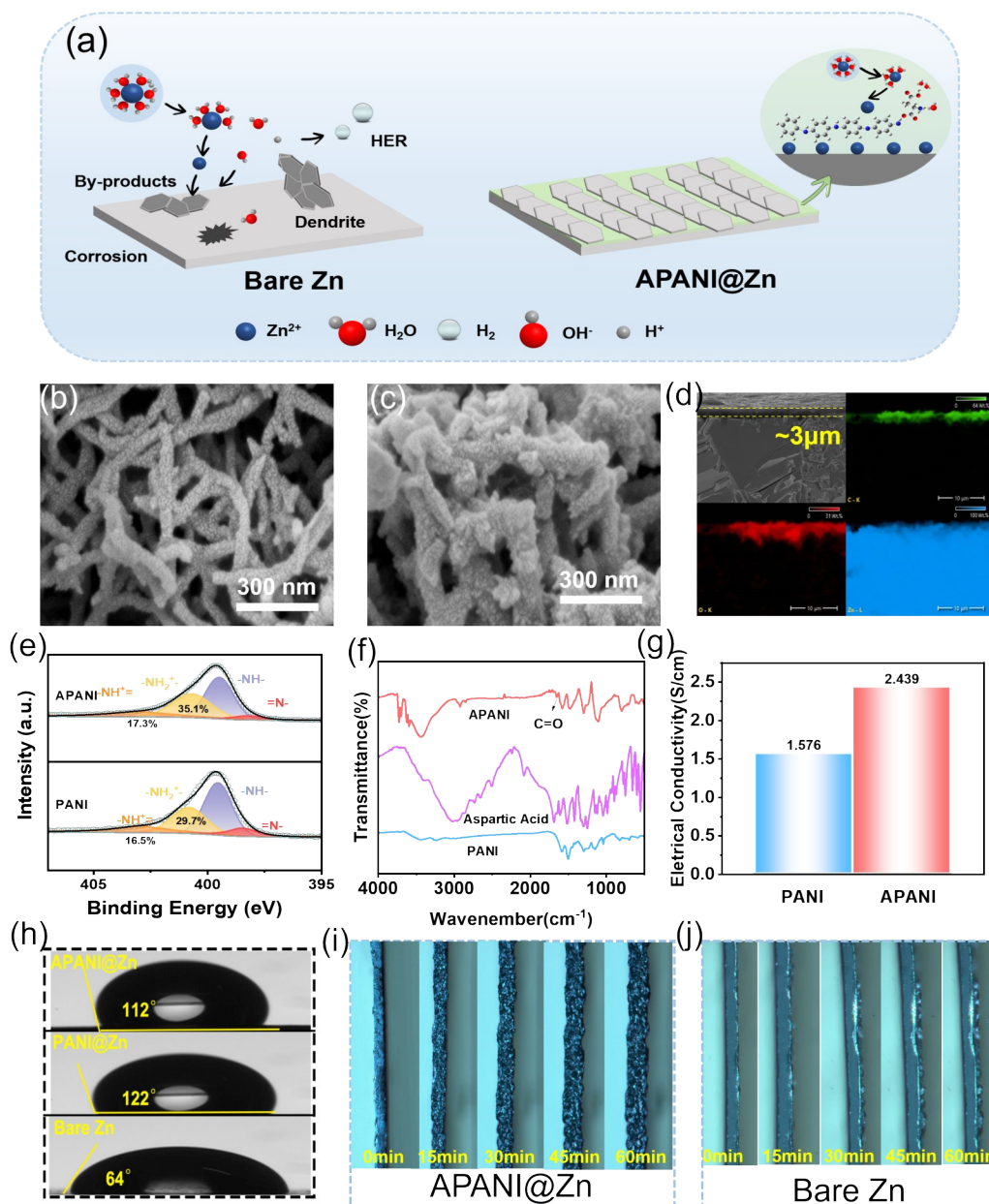


图1 (a) APANI保护锌负极的机理图和 (b-c) APANI和PANI的SEM图; (d) SEM截面图APANI、PANI、Asp (e) XPS N1s精细谱图 (f) FT-IR图 (g) 电导率 (h) 裸锌、PANI@Zn和APANI@Zn与2M ZnSO_4 电解液的接触角 (i-j) APANI@Zn和裸锌的原位光学显微镜图像

Figure 1 (a) Schematic illustration of the mechanism for APANI protected Zn anode; (b-c) SEM images of APANI and PANI; (d) Cross-sectional SEM images of APANI, PANI and Asp; (e) High-resolution N1s XPS spectra; (f) FT-IR spectra; (g) Conductivity; (h) Contact angles of bare Zn, PANI@Zn and APANI@Zn with 2M ZnSO_4 electrolyte; (i-j) In-situ optical microscope images of APANI@Zn and bare Zn

场分布, 削弱电极表面的尖端效应, 同时均匀调控 Zn^{2+} 浓度梯度, 避免了离子在局部区域的过度富集, 实现了锌离子的均匀、稳定沉积, 从根源上抑制了锌枝晶的形成与生长^[53]。

为深入探究APANI界面层提升锌负极稳定性的内在机理, 我们通过DFT理论计算对比了PANI与

APANI的界面水调控、锌吸附行为及离子传输动力学。对APANI和PANI不同位点进行了与 H_2O 分子的结合能计算, 如图4(a)-(b)所示, 相对于PANI位点与 H_2O 分子的结合能相比, APANI分子链上引入的羧基位点对水分子具有更强的亲和力, 其中羧基位点与水分子的结合能显著高于PANI和 Zn^{2+} 与水

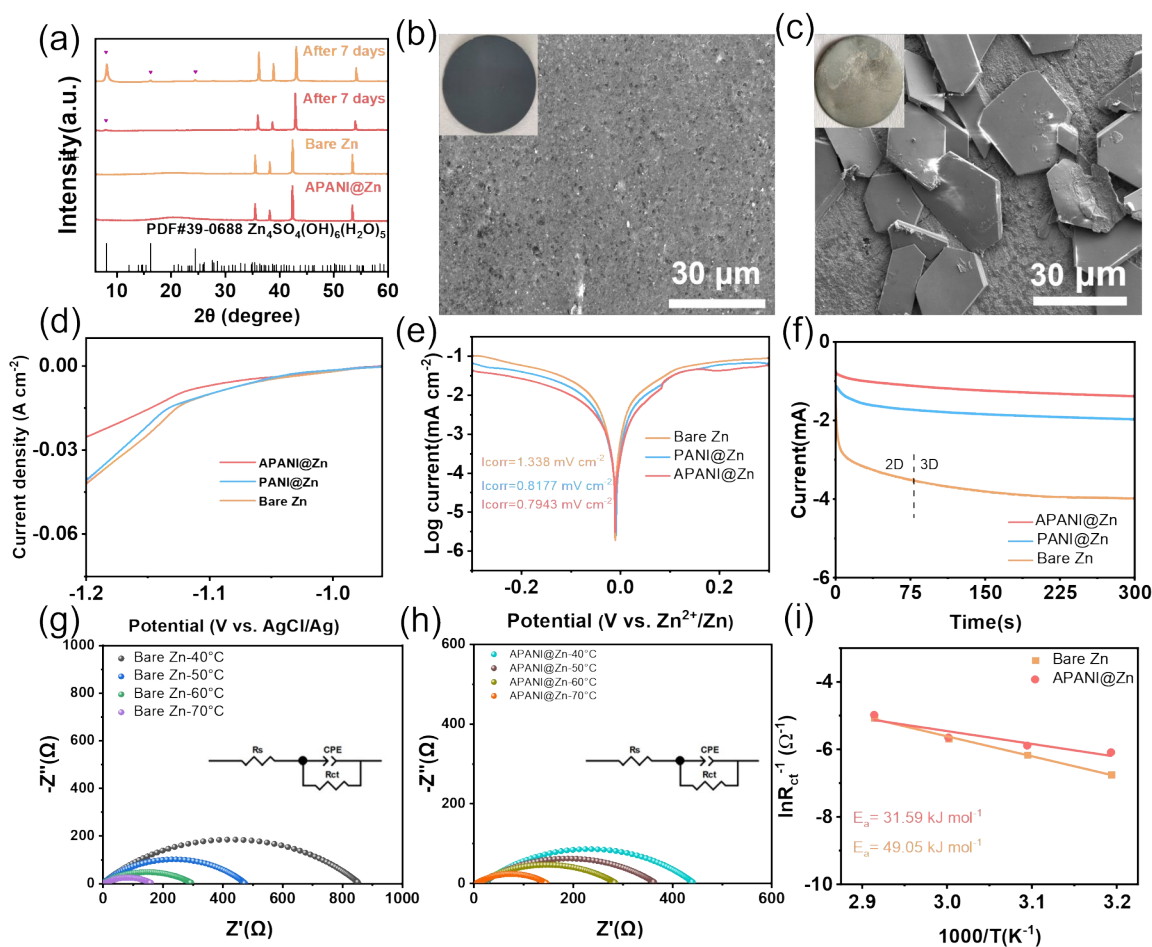


图2 APANI防腐性能: APANI和Bare Zn的浸泡7天后的 (a) XRD图 (b-c) SEM图 APANI、PANI、Bare Zn的 (d) lsv图; (e) tafel; (f) CA和 (g-i)活化能曲线

Figure 2 Anti-corrosion performance of APANI: (a)XRD pattern (b-c) SEM pattern of APANI and Bare Zn after soaking for 7 days; (d)lsv pattern of APANI, PANI and Bare Zn; (e) tafel; (f) CA and (g-i) activation energy curves

的结合能,说明APANI分子链上的羧基位点可优先锚定界面自由水,削弱水分子与锌负极的直接接触,从而有效抑制析氢反应和电极腐蚀。

图4(c)-(d)为PANI和APANI不同位点对锌原子吸附能数值,结果显示, $=NH$ 位点吸附能最负(约 -1.7 eV),其次为 $-N=$ (约 -1.6 eV),表明亚氨基($=NH$)、亚胺基($-N=$)等含氮官能团对Zn具有更强的亲和性与吸附能力,说明聚苯胺主链优先吸附在Zn上,起到匀化电场的作用。结合上述结果,APANI界面层展现出主链与侧链协同作用:侧链上的天冬氨酸由于空间位阻作用,能够优先接触水分子,实现 Zn^{2+} 的去溶剂化,而聚苯胺主链则锚定锌阳极表面,借助其丰富的含氮位点均化界面电场,促进锌离子的均匀沉积^[64]。该分子级作用机制从本质上揭示了APANI对锌负极的稳定化机理,为高性

能锌负极界面设计提供了重要的理论依据。

图4(e)-(h)的锌离子迁移能垒曲线表明,APANI界面层构建了适度且均匀的扩散能垒,其迁移能垒显著高于锌负极,可有效抑制锌离子的无序沉积,同时相比PANI界面层,其动力学传输更为顺畅,实现了抑制枝晶生长与保证反应动力学的平衡。综合上述结果,APANI界面层通过界面水调控、锌沉积引导与离子传输优化的协同作用,显著改善了锌负极的界面稳定性与循环可逆性。

2.4 APANI@Zn的电化学性能

在不同电流密度下对对称电池进行倍率测试,图5(a)的充放电曲线比较了不同电极组装的对称电池在倍率充放电过程中的电压极化变化。结果表明,APANI@Zn的电压曲线最为平稳,极化程度最低,电压波动范围显著小于PANI@Zn和Bare

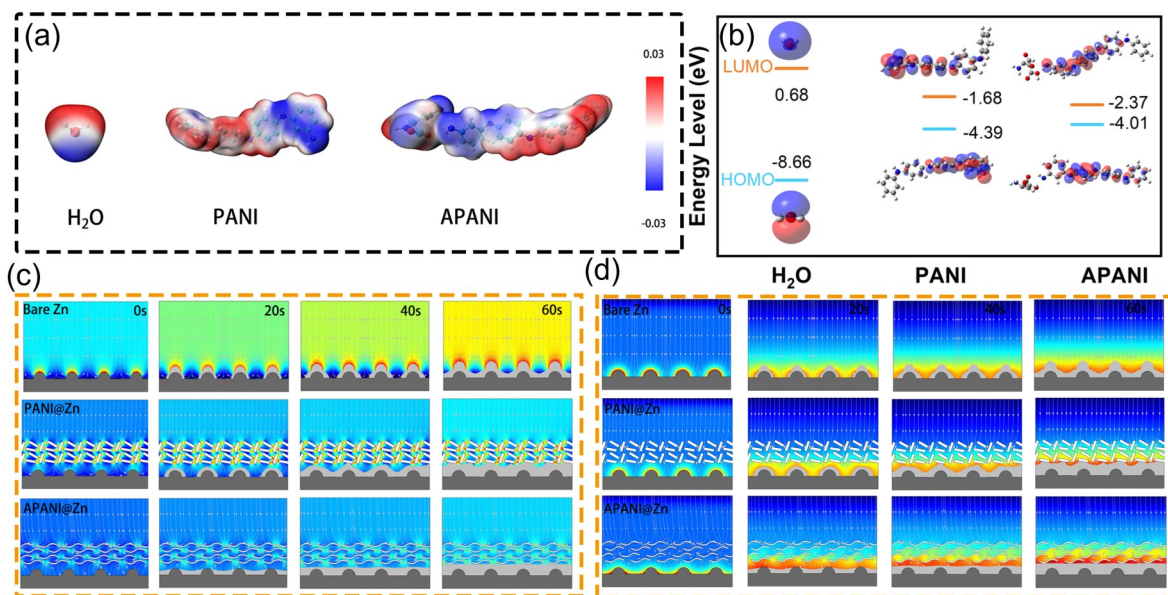


图3 H_2O 、PANI和APANI分子的(a)静电势(b)前线分子轨道；Bare Zn、PANI@Zn和APANI@Zn的(c)电场分布(d)离子浓度分布

Figure 3 (a) Electrostatic potential (b) Frontier molecular orbitals of H_2O , PANI and APANI molecules; (c) Electric field distribution (d) Ion concentration distribution of Bare Zn, PANI@Zn and APANI@Zn

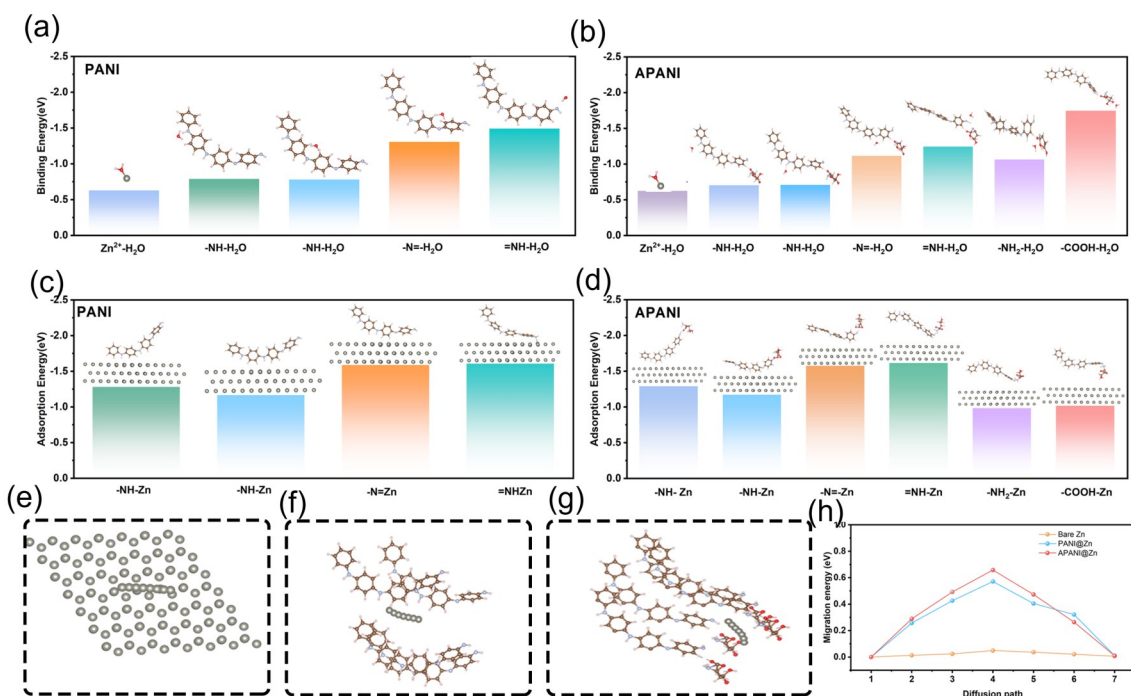


图4 (a) PANI (b) APANI对 H_2O 的结合能；(c) PANI (d) APANI对Zn的吸附能；(e-h) Zn^{2+} 迁移能垒
Figure 4 Binding energy of H_2O on (a) PANI and (b) APANI; Adsorption energies of Zn on (c) PANI and (d) APANI; (e-h) Migration energy barriers of Zn^{2+}

Zn, 展现出更稳定的电化学行为。此外, 在电流密度为 1 mA/cm^2 、容量为 1 mAh/cm^2 的条件下进行恒流充放电循环测试, 结果如图 5(b) 所示。可以看出, APANI@Zn 对称电池能够稳定循环超过 1600

小时, 保持着卓越的稳定性。相比之下, PANI@Zn 和 Bare Zn 对称电池分别在仅 500 小时和 220 小时后就出现短路现象。

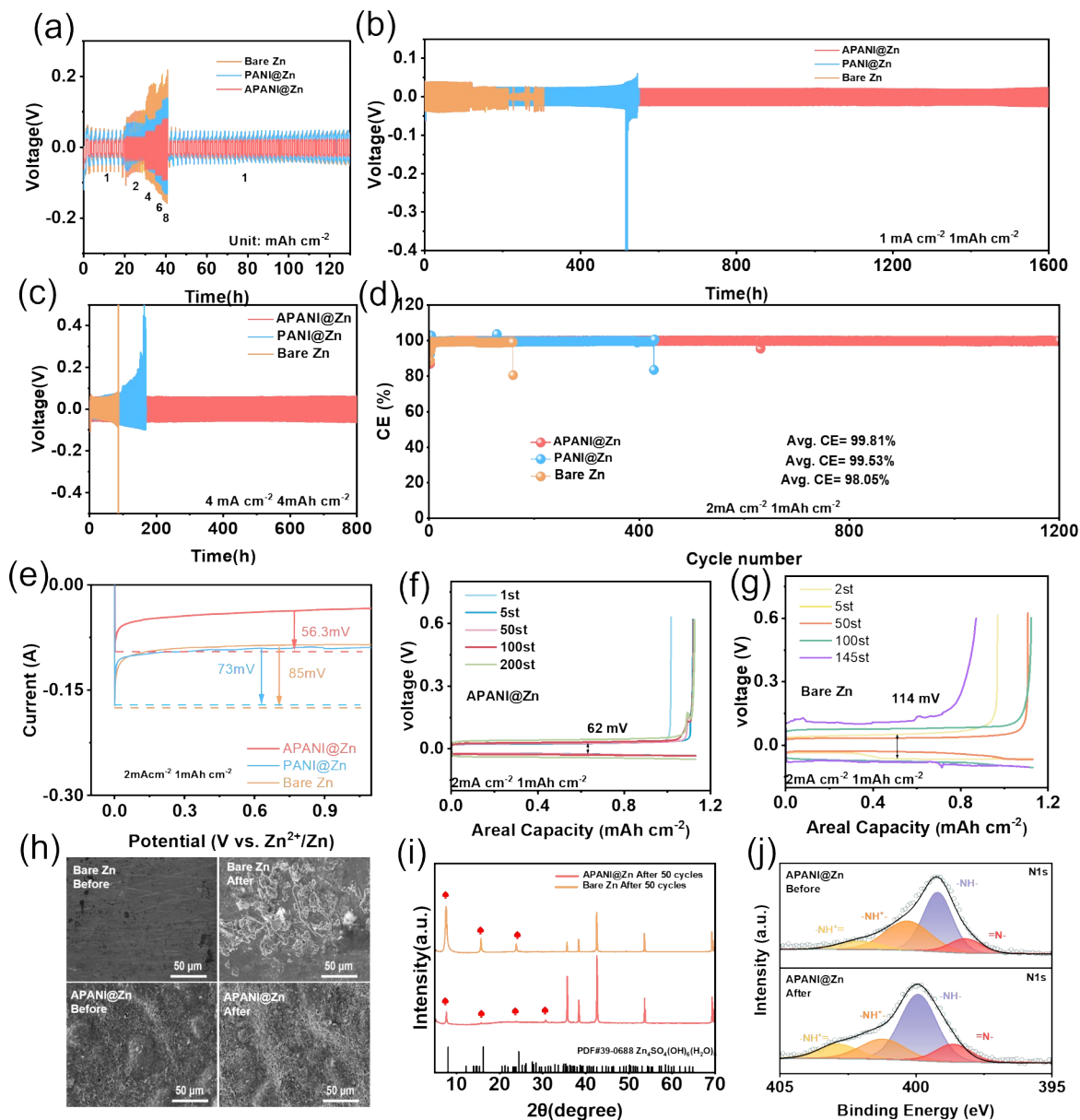


图 5 APANI@Zn, PANI@Zn 和 Bare Zn 的 (a) 倍率性能图 (b) 长循环性能图 (c) 长循环性能图 (d) 锌铜电池库伦效率图 (e) 成核过电位曲线 (f-g) 不同圈数循环电压曲线; APANI@Zn 循环前后的 (h) SEM 俯视图 (i) XRD (j) N1s 精细光谱
Figure 5 (a) Rate performance, (b-c) Long-term cycling performance, (d) Coulombic efficiency of Zn||Cu cells, (e) Nucleation overpotential curves, (f-g) Voltage profiles at different cycles of APANI@Zn, PANI@Zn and bare Zn; (h) Top-view SEM images, (i) XRD patterns, (j) High-resolution N 1s XPS spectra of APANI@Zn before and after cycling

在电流密度为 4 mA/cm^2 、容量为 4 mAh/cm^2 的条件下, 进行大电流的充放电循环测试, 结果如

图 5(c) 所示, Bare Zn 与 PANI@Zn 的电压波动剧烈且过电位显著增大, 表明锌在沉积/溶解过程副

反应严重，而 APANI@Zn 的电压曲线最为平稳，极化电位最低且在测试全程波动幅度较小。结果进一步说明，APANI 界面层能够对锌沉积过程进行有效调控，抑制极化及副反应的发生，从而显著延长电极的循环寿命。

组装 Zn||Cu 非对称电池以评价 Zn 在铜箔上的沉积和剥离效率。采用恒流模式对锌铜半电池进行充放电，研究锌在铜箔上的溶解和沉积的库仑效率。从图 5(d)可以看出，APANI@Zn 组装的非对称电池在循环 1200 圈后容量保持率达 99.81%，远高于 PANI@Zn 与 Bare Zn。如图 5(e)所示，APANI@Zn||Cu 非对称电池具有较小的成核过电位，更有利于锌离子的均匀沉积。图 5(f)-(g)的不同循环圈数的容量-电压曲线说明，APANI@Zn 具有最小的极化，说明 APANI 界面层能有效促进锌离子快速成核，均匀沉积。采用恒流模式对锌铜半电池进行充放电，研究锌在铜箔上的溶解和沉积的库仑效率。

为探究 APANI@Zn 循环后稳定性，组装 APANI@Zn 对称电池在 1 mA/cm²，1mAh/cm² 的情况下，循环 50 圈。对循环后的极片清洗之后进行了 SEM 测试[图 5(h)]，可观察到裸锌表面生成大量絮状、团簇状不均匀沉积物，直观说明裸锌在电镀/剥离过程中发生剧烈的锌枝晶析出与碱式硫酸锌副产物堆积腐蚀。而 APANI@Zn 经历相同循环测试后，基整体形貌依旧保持平整，无明显枝晶凸起与大面积腐蚀沉积物，证明 APANI 界面层能够有效匀化锌沉积行为，抵御电解液腐蚀，维持界面结构稳定，且 XRD 测试表明裸锌负极循环后出现大量高强度的碱式硫酸锌特征衍射峰，印证裸锌界面发生严重的水解、析氢腐蚀，生成大量惰性副产物钝化电极[图 5(i)]。而 APANI@Zn 的副产物衍射峰强度显著被抑制，表明 APANI 保护层隔绝了电解液中水与负极表面的直接接触，抑制了界面腐蚀副反应的发生，有效减少了不可逆腐蚀产物的生成。图 5(j)的 N1s 高分辨谱进一步验证了这一点，循环前后的 N1s 谱均可拟合为 -NH- (~399.7 eV)、=N- (~398.5 eV)、-NH⁺- (~400.8 eV) 和 -NH⁺= (~402.0 eV) 四个特征峰，各含氮官能团的峰形与相对占比在循环前后无显著差异，表明 APANI 界面层中的氨基、亚氨基等活性位点未发生不可逆转化，能够持续为 Zn²⁺ 提供均匀成核位点并维持界面稳定

性^[55]。上述实验结果证实 APANI 界面层在长循环过程中具有优异的化学稳定性，其官能团结构未发生不可逆破坏，为锌负极的长期稳定循环提供了关键保障。

使用 δ -MnO₂ 为正极组装了全电池，以测试 APANI@Zn 在实际中的应用潜力。图 6(a)是 Zn|| δ -MnO₂ 的 CV 曲线，在 0.8~1.9 V 的电压区间中，APANI@Zn 的氧化还原峰电位差仅为 0.208 V，显著小于 PANI@Zn 和 Bare Zn，表明 APANI 界面层可有效提升电荷转移与离子扩散动力学，增强电极反应可逆性。EIS 曲线进一步证实[图 6(b)]，APANI@Zn 的电荷转移电阻最小，界面阻抗更低，为快速的离子/电子传输提供了保障。随后，在不同的电流密度下进行全电池的倍率性能测试[图 6(c)]，测试结果表明，在经过倍率充放电循环后，APANI@Zn 负极的比容量保持率最高、衰减最慢，性能显著优于 PANI@Zn 与 Bare Zn，体现出更优异的长循环稳定性。

为了评估 APANI@Zn||MnO₂ 全电池的长循环稳定性。在 1 A/g 的电流密度下进行长循环测试，循环性能曲线显示[图 6(d)]，在循环 1000 圈后，APANI@Zn 负极仍保持 152.9 mAh/g 的放电比容量，库伦效率稳定在 99% 以上，显著优于 PANI@Zn 与 Bare Zn，展现出优异的长循环稳定性与可逆性。图 6(e)、(f)的自放电测试表明，在静置 24 h 后，APANI@Zn 全电池的容量保持率仍高达 95.91%，自放电行为得到有效抑制，而 Bare Zn 的容量保持率仅为 92.96%，这一结果表明，APANI@Zn 全电池在抑制自放电方面表现出显著优势，能够更有效地保持电池容量，减少能量损失，提高电池的整体性能和使用寿命。图 6(g)展示了 APANI@Zn 全电池的软包电池实物图，且成功点亮 LED 显示屏，充分证明 APANI@Zn 全电池在实际应用中拥有的巨大潜力。综上所述，APANI 界面层通过有效抑制锌负极的副反应以及枝晶的生长，极大地提升了全电池的循环寿命、库伦效率以及自放电稳定性，从而为高性能水系锌离子电池的实际应用提供了切实可行的界面工程方案。

3 总 结

本研究设计并制备了天冬氨酸掺杂聚苯胺人工界面层修饰锌负极，用于缓解锌负极的枝晶和析氢

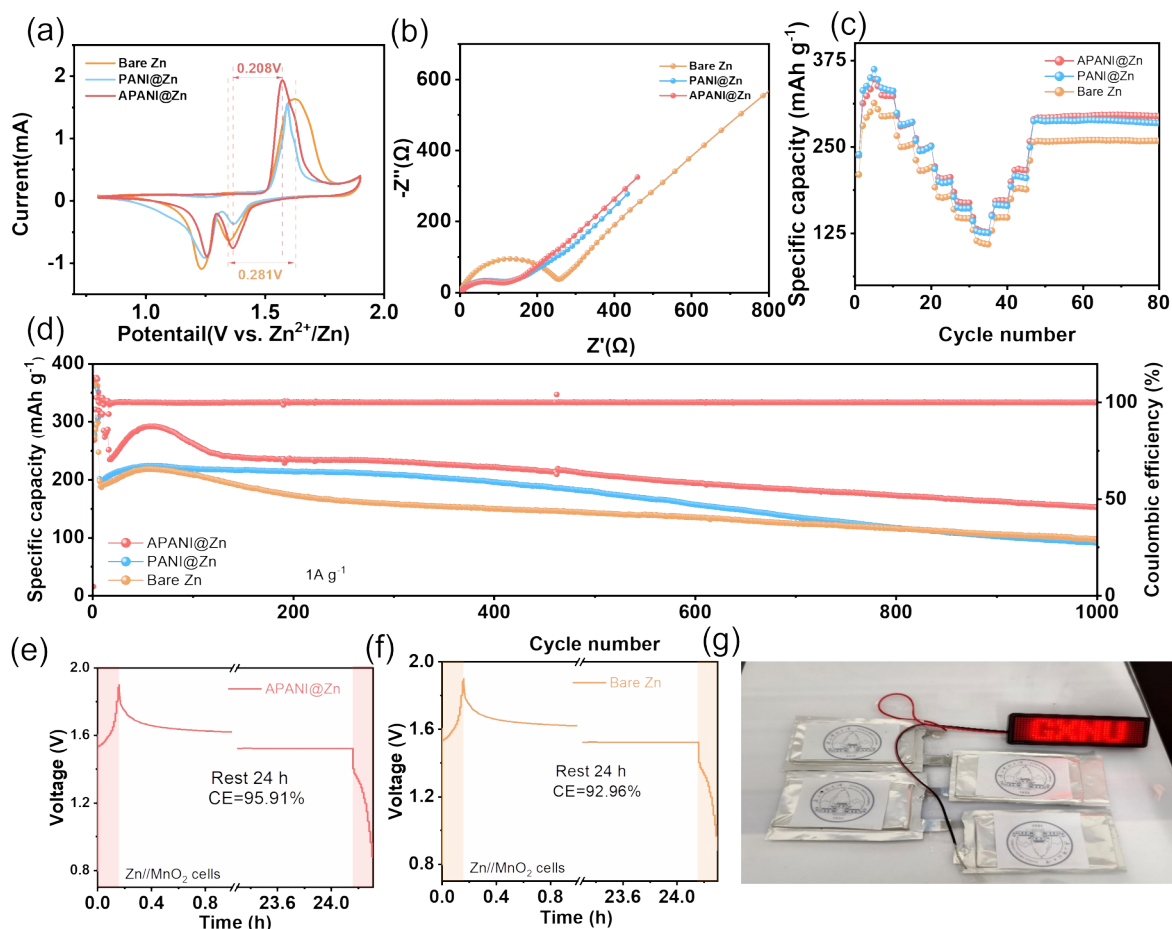


图6 Zn|| δ -MnO₂全电池性能 (a) CV曲线 (b) EIS曲线 (c) 倍率性能 (d) 循环性能 (e-f) 自放电曲线 (g) 软包电池点亮LED灯泡图片

Figure 6 Electrochemical performances of Zn|| δ -MnO₂ full cells. (a) CV curves; (b) EIS plots; (c) Rate performance; (d) Cycling performance; (e-f) Self-discharge curves; (g) Photograph of a soft-pack battery lighting up LED bulbs

腐蚀问题。通过主链与侧链的协同作用，显著抑制了锌枝晶生长和析氢腐蚀行为，一方面，聚苯胺(PANI)共轭主链富含的极性基团，可优先吸锌离子，实现电极表面电场的均匀化调控与重构；另一方面，侧链天冬氨酸所含的-COOH可有效捕获电解液中的游离水分子，促进Zn²⁺的去溶剂化过程。电化学表征结果表明，在电流密度1 mA/cm²、容量1 mAh/cm²的测试条件下，APANI@Zn对称电池能够稳定循环超过1600小时，非对称电池在2 mA/cm²、容量1 mAh/cm²的测试条件下能够稳定循环1600圈，平均库伦效率保持为99.81%。软包电池成功点亮LED显示屏，验证了其实际应用潜力。展现出卓越的长期稳定性。由此可见，APANI人工界面层能够有效地缓解了锌负极枝晶生长、界面腐蚀与副反应等问题，为高性能水系锌离子电池

的设计提供了新思路与实验支撑。

参考文献

- [1] TOLEUOVA A, KURMANGALIYEVA D, BATYRBEEKULY D, et al. Emerging strategies on structural and constitutional modifications of zinc anode for enhanced performance in aqueous zinc-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2025, 658: 238454.
- [2] MA X, WANG Q, ZHANG X, et al. Highly reversible zinc anode enabled by a trace-amount additive with pH buffering capability [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(2): 982-90.
- [3] YIN Y, JIN Y, WANG Y, et al. Stable ordered zinc electrodeposition enabled by a Zn²⁺-rich interface within matched nucleation and growth kinetics [J]. Energy Storage Materials, 2026, 84: 104870.
- [4] SUN L, CAO X, GAO L, et al. Immobilizing Zwitterionic Molecular Brush in Functional Organic Interfacial Layers for Ultra-Stable Zn-Ion Batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17(1): 262-79.
- [5] YANG X, ZHANG K, DONG L. Trace electrolyte additives

- dynamically regulating the zinc anode interface towards stable zinc-based energy storage [J]. *Green Chemistry*, 2026, 28(7): 3258-69.
- [6] LI Y, KUMAR A, LIU L, et al. In Situ Construction of a Dual-Component Hybrid Interfacial Layer for Stabilizing Zinc Anodes in Aqueous Zn-Ion Batteries [J]. *Small*, 2025, 21(41): e05693.
 - [7] CHU Y, LUO T, LI J, et al. In-situ construction of dynamic Zn^{2+} rectification interfacial layer to regulate Zn^{2+} kinetics and oriented Zn deposition for aqueous Zinc-Ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163401.
 - [8] LOH J R, XUE J, LEE W S V. Challenges and Strategies in the Development of Zinc-Ion Batteries [J]. *Small Methods*, 2023, 7(7): 2300101
 - [9] WAN Z, ZHOU W, CHEN Z, et al. Construction of Metal-Organic Interface Layers via Highly Expandable Wet Etching for High Stability Zinc Anode [J]. *Small*, 2025, 21(33): 2502128.
 - [10] XU N, PENG C, FENG W, et al. Trace additives enable highly reversible zinc anode via water-deficient pH buffer layer construction [J]. *Nano Research*, 2026, 19(2): 94908118
 - [11] LIU M, YUAN W, MA G, et al. In-Situ Integration of a Hydrophobic and Fast- Zn^{2+} -Conductive Inorganic Interphase to Stabilize Zn Metal Anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(27): e202304444
 - [12] CAO J, WU H, ZHANG D, et al. In-Situ Ultrafast Construction of Zinc Tungstate Interface Layer for Highly Reversible Zinc Anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(29): e202319661.
 - [13] SHI H, HAN S, HOU Z, et al. Interactive issues and strategic solutions for aqueous Zn metal anodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 103: 163-87.
 - [14] CAI X, WU W, ZHANG B, et al. Developing an electro-chemo-mechanically synergistic effect via the cholesteric cellulose crystalline interphase for highly stable flexible zinc metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(7): 3313-24.
 - [15] WANG X, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Crystalline covalent organic polymer as an effective zincophilic protective layer to boost the performance of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemical Science*, 2026, 17(17): 8692-700.
 - [16] XIAO Y, WANG T, SU T, et al. Interface engineering with electrospun zincophilic-hydrophobic architecture for robust Zn metal anodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 113: 669-78.
 - [17] LIN D, SHI D, ZHU A, et al. Self-Adaptive Hierarchical Hosts with Switchable Repulsive Shielding for Dendrite-Free Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2304535.
 - [18] MA K, CHEN S, ZENG R, et al. Self-assembled supramolecular pillared arrays as bionic interface to stabilize zinc metal anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158660.
 - [19] CHEN L. Stabilization of Zn anodes via a butanediol additive [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, 28(2): 507-15.
 - [20] LI Z, QU K, LI Y, et al. Synergistic Anode and Cathode Stabilization in Aqueous Zn-Ion Batteries via a pH-Stabilizing and Interface-Adsorbing Additive [J]. *Small*, 2026, 22(16): e14559.
 - [21] XU S, HUANG J, WANG G, et al. Electrolyte and Additive Engineering for Zn Anode Interfacial Regulation in Aqueous Zinc Batteries [J]. *Small Methods*, 2023, 8(6): 2300268.
 - [22] ZHUANG Y, LIANG Y, ZHANG W, et al. Rational Electrolyte Structure Engineering for Highly Reversible Zinc Metal Anode in Aqueous Batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 102.
 - [23] ZHANG S, LOLUPIMAN K, ZHANG D, et al. Dual-region synergistic modulation and (101) facet engineering for highly reversible zinc anodes [J]. *Advanced Powder Materials*, 2026, 5(1): 100359.
 - [24] YANG J L, LI J, ZHAO J W, et al. Stable Zinc Anodes Enabled by a Zincophilic Polyanionic Hydrogel Layer [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(27): 202202382.
 - [25] KANG L, YUE K, MA C, et al. Mediating Zn Ions Migration Behavior via β -Cyclodextrin Modified Carbon Nanotube Film for High-Performance Zn Anodes [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(14): 4150-7.
 - [26] LUO Y, HU J, LUO J, et al. Dynamic interface engineering of softening metal-inorganic framework for dendrite-free zinc anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 82: 104656.
 - [27] YUAN S, ZHAO W, SONG Z, et al. Inorganic Interface Engineering for Stabilizing Zn Metal Anode [J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 120.
 - [28] CAI Z, CHEN Z, DENG L, et al. Sandwich-structured double-sided hydrophobic diaphragm for long-life zinc ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 514: 163120.
 - [29] GU W, WU K, HUANG J, et al. The Role and Mechanism of Separators in Aqueous Zinc Metal Batteries: a Critical Review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(39): 2502652.
 - [30] DONG J, DUAN J, CAO R, et al. Dendrite-free Zn deposition initiated by nanoscale inorganic-organic coating-modified 3D host for stable Zn-ion battery [J]. *SusMat*, 2024, 4(2): 189-203.
 - [31] LI Y, GUAN J, HAQ M U, et al. Zinc Powder Anode for Aqueous Zinc-Ion Batteries: Structural Design and Performance Enhancement [J]. *Batteries & Supercaps*, 2026, 9(2): e202500589
 - [32] ZHAO K, ZHAO J, YU M, et al. Multifunctional Sodium Gluconate Electrolyte Additive Enabling Highly Reversible Zn Anodes [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2024, 40(4): 722-9.
 - [33] YANG S, ZHAO L, LI Z, et al. Achieving stable Zn anode via artificial interfacial layers protection strategies toward aqueous Zn-ion batteries [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 517: 216044.
 - [34] SONG Y, LIU Y, LUO S, et al. Blocking the Dendrite-Growth of Zn Anode by Constructing Ti4O7 Interfacial Layer in Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(25): 2316070.
 - [35] LIU C, LIU T, LIU R, et al. Boron-Fluoride Dual-atom Synergistic Regulated Interface Coating Enables Stable Zn-Metal Anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(22): e2025 03376
 - [36] LUO D, NIU B, DU P, et al. Pre-Established Ion Transport

- Pathways Through Electrolyte Initiator for High - Efficiency Polymer Interface Enabling Ultra - Stable Aqueous Zinc - Metal Anodes [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(20): 2418741.
- [37] WANG R, ZHOU M, XIANG Y, et al. Dendrite-free zinc anodes via self-assembly of graphene nanoribbon for long-life aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 582.
- [38] MA B, GAO Y, MIAO L, et al. Unraveling the Ultrafast Deposition Kinetics Within Zincphilic and Hydrophobic Organic Interphases for Dendrite-Free and Long Lifespan Zinc Anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e13183.
- [39] LIU Z, SUN B, ZHANG Y, et al. Polymer-adjusted zinc anode towards high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Progress in Polymer Science*, 2024, 152: 101817.
- [40] HU Y, CHEN L, DING W, et al. In Situ Reformatsky Reaction-Induced Surface Polymerization Toward an Oriented Monomeric Structure for Superior Zinc Anode Stability [J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(14): e21198.
- [41] ABBASI A R, XIE Q, WANG Z, et al. A stable zinc anode with a hardwood kraft lignin-modified polyvinylidene fluoride protective layer for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, 142: 119647.
- [42] SONG Z, YANG C, KIATWISARNKIJ N, et al. Polyethylene Glycol-Protected Zinc Microwall Arrays for Stable Zinc Anodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(47): 64834-45.
- [43] NI Y, LIU Q, XUE T, et al. Stabilizing zinc anodes with sodium lignosulfonate-doped polypyrrole [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 303: 140691.
- [44] MA Y, LIU X, LIU X, et al. Poly(thioctic acid)-graphene protective coating for dendrite-free zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 530: 173358.
- [45] LI J, LIU Q, LI Z, et al. Polyvinylpyrrolidone coating for enhanced stability and dendrite suppression in zinc anodes for long-life zinc ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2026, 348: 131659.
- [46] LI B, LIU S, GENG Y, et al. Achieving Stable Zinc Metal Anode Via Polyaniline Interface Regulation of Zn Ion Flux and Desolvation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(5): 2214033.
- [47] SUN Q, LUO S, SHI Z, et al. Interfacial electric field and desolvation regulation via conducting polymer interphase enables stable zinc anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 166965.
- [48] WANG C, LI W, WANG Y, et al. An artificial sulfonated polyaniline coating for high stable and dendrite-free zinc anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 500.
- [49] CHEN Y, ZHOU Y, ZHANG G, et al. Double coupling effect of valine doped polyaniline as artificial interphase for aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2026, 1064: 187895.
- [50] LI T, ZHANG H, ZHAO S, et al. Bio - Inspired Aspartic Acid Additive Enables Stable Aqueous Zinc - Metal Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2026: e31095.
- [51] JANG H, SON M G, HAN D, et al. Revisiting Membrane-Free Zn - Mn Redox Flow Batteries: An Innovative Universal Aspartic Acid Additive for Superior Stability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(17): 2500621.
- [52] LUO L, XUE T, MU Y, et al. Polysaccharide-driven hydrogen bond engineering enabling cryoprotective aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 113: 165-76.
- [53] WANG Q, HAN L, PANG R, et al. Polyporphyrin-Modified Hierarchical Framework Interface Layer Facilitates Highly Stable Microcrystallized Surface for Zn Anode [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(25): 23067-79.
- [54] HUANG J, LIU Y, GAO X, et al. Pyrrole-enabled free water activity suppression and zincophilic-hydrophobic interfacial engineering for highly stable Zn metal anode [J]. *Nano Materials Science*, 2025.
- [55] GU J, YUAN Z, WANG H, et al. Local protonation of polyaniline induced by nitrogen-doped carbon skeleton towards ultra-stable Zn-organic batteries with a dual-ion insertion/extraction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448.