



## 二次锌-空气电池锌阳极研究新进展

张 行<sup>1</sup>, 朱黎霞<sup>1</sup>, 王效聪<sup>1</sup>, 李淑萍<sup>1</sup>, 王红飞<sup>2</sup>, 苏 洲<sup>2</sup>

(1. 西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院, 西安 710126;  
2. 中国科学院 西安光学精密机械研究所, 西安 710119)

**摘要:** 锌-空气电池具有高的理论能量密度(1086 W·h/kg)、高安全性和低成本等优点, 在电动汽车和便携式电子设备等应用中有望成为储能设备的候选, 因此受到了广泛关注。锌阳极作为锌-空气电池的核心部位, 目前面临诸多挑战: 如枝晶生长、形变、钝化、析氢腐蚀等, 限制了二次锌-空气电池的进一步发展和商业化, 如何解决锌阳极存在的这些问题成为发展锌-空气电池的研究热点。当前, 发展锌-空气电池的关键是开发设计具有良好可逆性和长循环寿命的锌阳极材料, 研究重点主要在于阳极添加剂、合金化、包覆及混合电池等。本文主要综述了最近几年关于锌基电池锌阳极研究的一些突破和最新进展, 这些信息可应用于二次锌-空气电池。

**关键词:** 二次锌-空气电池; 锌阳极; 枝晶生长; 形变; 钝化; 析氢腐蚀

文章编号: 1004-0609(2020)-08-1895-11

中图分类号: TM911

文献标志码: A

随着现代社会对能量需求的急剧上升和环境压力的不断增加, 清洁能源的开发变得尤为重要。电池在清洁能源中有着举足轻重的地位, 锂离子电池因其良好的循环性能, 一直占据着二次电池的大部分市场, 然而锂离子电池的较高成本、易燃的有机电解质和相对较低的能量密度并不能满足当代社会需求<sup>[1-2]</sup>, 人们因此把视野投向了具有高能量密度的金属空气电池。在各种金属-空气电池(Zn、Mg、Al、Fe、Li、Na、K空气电池)中, 锂-空气电池拥有最高的理论比能量密度(5928 W·h/kg)和较高的开路电压(2.96 V), 但金属锂在水溶性电解质和O<sub>2</sub>气氛中的稳定性较差<sup>[3]</sup>, 钾和钠金属也面临着同样的问题。尽管镁和铝的空气电池拥有与锂-空气电池相当的能量密度和对水及空气的较好稳定性, 然而较低的还原电位导致其严重的自放电行为和低的库伦效率<sup>[4]</sup>。相对而言, 锌和铁在水溶性电解质中最稳定, 并且充电效率最高, 其中锌是与水能保持良好稳定性的最活泼的金属<sup>[5]</sup>, 且具有较高的能量密度(1086 W·h/kg)和开路电压(1.66 V), 此外, 锌具有较大的密度(7.1 g/cm<sup>3</sup>), 体积容量是金属锂的3倍<sup>[6]</sup>, 因此, 与铁-空气电池相比(能量密度为763 W·h/kg, 开路电压为1.28 V), 锌-空气电池受到了更为广泛的关注。

锌作为阳极还可以与多种阴极(MnO<sub>2</sub>、NiOOH、AgO等)组合成碱性电池, 但这些电池的理论和实际能量密度都远小于和O<sub>2</sub>阴极配对的锌-空气电池。一次锌-空气电池在1930年首次实现商业化, 其体积能量密度高达1400 W·h/L, 现如今应用于助听器、铁路信号等设备<sup>[7]</sup>, 虽然人们对二次锌-空气电池的研究有近50年的历史, 但其在实现商业化之前仍面临着诸多挑战<sup>[8]</sup>。锌-空气电池在O<sub>2</sub>充足的情况下, 锌阳极的性能决定了电池容量的大小<sup>[9]</sup>, 所以锌阳极的结构与性能尤为重要。近年来, 研究学者针对锌阳极的枝晶生长、形变、钝化、析氢腐蚀等问题, 进行了大量改性研究, 本文主要介绍了近年来关于锌基电池锌阳极改性的最新研究进展并提出了自己的一些见解。

## 1 锌-空气电池结构和原理

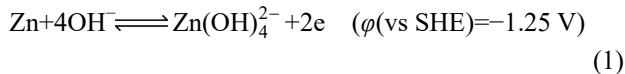
可充放电锌-空气电池的结构如图1<sup>[10]</sup>所示, 主要由锌阳极、空气阴极、碱性电解质和隔膜组成, 其中空气阴极分别由气体扩散层、镍集流体、双功能氧催化层组成, 锌阳极由活性物质锌担载在铜或镍集流体上组成。在充放电过程中, 电极反应和总反应如下。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51702250); 陕西省自然科学基础研究计划资助项目(2018JQ2055)

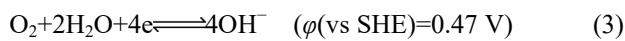
收稿日期: 2019-08-20; 修订日期: 2019-12-24

通信作者: 朱黎霞, 教授, 博士; 电话: 13072904557; E-mail: lxzhu@xidian.edu.cn

锌阳极：



空气阴极：



总反应：



从上述反应式可知，电池放电时，锌被氧化为  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ，当电解质中  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  浓度过饱和时就会沉积为  $\text{ZnO}$ ， $\text{O}_2$  在催化剂的作用下得到锌阳极失去的电子和水生成  $\text{OH}^-$ 。充电时，电解质中的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  被还原为锌，并沉积在锌阳极表面。锌-空气电池通常采用 KOH 溶液作为电解质，因为 KOH 具有比 NaOH 更高的离子电导率和  $\text{O}_2$  扩散速率等优点<sup>[11]</sup>。此外，KOH 的浓度很大程度地影响着离子电导率，已有文献<sup>[12]</sup>报道了其浓度(质量分数)为 25%~30%时，离子电导率最高。

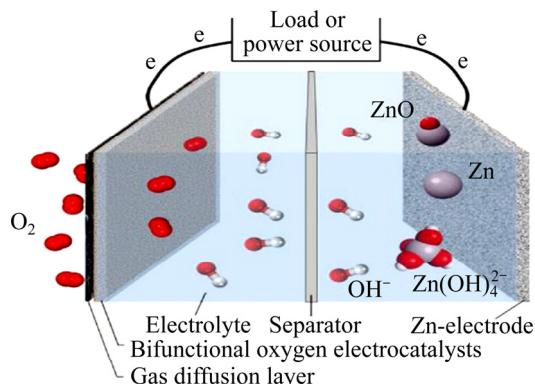


图 1 可充放电锌-空气电池结构示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of rechargeable zinc-air battery<sup>[10]</sup>

## 2 锌阳极面临的挑战

理论上，锌-空气电池两电极间的电压为 1.65 V(vs SHE)，但是，在实际情况中其放电电压普遍低于 1.2 V，并且充电电压达到 2 V 以上，这直接导致了二次锌-空电池低于 60% 的库伦效率，其主要是由以下几方面引起：枝晶生长、形变、钝化和析氢腐蚀<sup>[13]</sup>(见图 2)。

枝晶的形成主要是由锌的不均匀沉积引起，而锌阳极表面不均匀的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  浓度分布是造成该现象

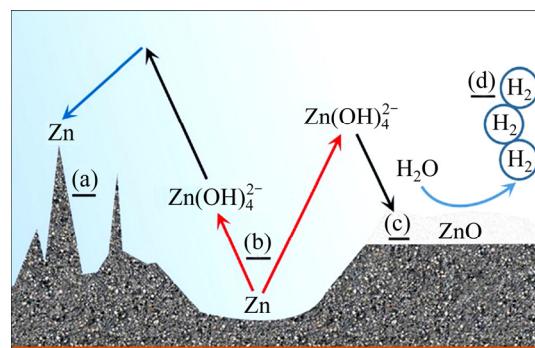


图 2 锌阳极上可能出现的现象示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of performance-limiting phenomena that may occur on zinc anode<sup>[13]</sup>: (a) Dendrite growth; (b) Shape change; (d) Passivation; (d) Hydrogen evolution

的原因之一。在理想情况下， $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  均匀地分布在整個锌阳极表面，然而在实际情况中，锌阳极表面附近的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  由于电渗压力、重力等因素引起的自然对流而迁移<sup>[10]</sup>，导致其在锌阳极表面的分布极不均匀，沉积后的锌阳极表面将会凹凸不平。在接下来的循环中，电解质中的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  会优先沉积在锌阳极的凸面，因为靠近锌阳极的突起表面处具有更高的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  浓度<sup>[12]</sup>。随着不断地充放电循环，枝晶会不断生长延伸，最后脱落成为死锌，甚至可能刺穿隔膜导致电池短路。

锌阳极的形变是由放电产物锌酸盐不能有效沉积为氧化锌所致。由于锌酸盐在碱性溶液中具有较高的溶解度，锌阳极发生反应(1)后往往不经过反应(2)就直接进入到电解质溶液中，充电时，锌酸盐并不会在原来的位置沉积为锌，而是在重力或电渗压力的影响下反复沉积在锌阳极的凸面，经过多次充放电循环后，电极就会发生形变，造成容量衰减。

锌阳极表面的钝化是影响电池性能的第三个因素，其主要由电解质溶液中锌酸盐浓度过饱和引起<sup>[14-16]</sup>，过饱和的锌酸盐未经电化学过程就沉积为  $\text{ZnO}$ ，这会加快电极的钝化。从反应(1)和(2)可知，锌阳极经历了溶解-沉积过程，在早期充放电循环阶段，锌阳极表面的氧化锌具有多孔结构，虽然对  $\text{OH}^-$  的扩散具有一定的阻碍性，但该层氧化锌是可逆的。随着循环次数的增加，锌阳极表面形成了厚的更加致密不可逆的氧化锌层，不仅增大了电池的内阻，也阻断了锌阳极与电解质溶液之间的接触，导致了电池的高充电电压、低放电电压和较快的容量衰减。

锌阳极的析氢反应是造成电池自放电行为的主要

因素。在碱性电解液中, 与锌的还原电位相比( $-1.26\text{ V}$  vs SHE),  $\text{H}_2$  的还原电位( $-0.83\text{ V}$  vs SHE)更正, 锌沉积时, 会出现析氢副反应, 该副反应方程为:



该副反应消耗了活性物质锌, 降低了电池的容量, 且生成的  $\text{Zn(OH)}_2$  会使电池内阻增大。

上述的四个现象相互联系、相互影响, 大量的活性物质在高含量的 KOH 溶液中发生溶解, 造成锌酸盐过饱和和电极的形变, 这无疑会引起锌阳极的钝化和枝晶形成。同时, 锌阳极的析氢腐蚀同样会引起电极的形变和钝化, 电极的形变也最终会促使锌枝晶的形成和电极容量的衰减。

### 3 锌阳极改性方法

目前, 商用的一次锌-空气电池所用的阳极材料为由锌粉制成的膏状物, 虽然这种阳极保证了活性物质和电解液的充分接触, 但它的可充性能极差。因此, 这种锌阳极并不适用于二次锌-空气电池。为了研制出合适的锌阳极, 研究者们采用了各种方法来改善锌阳极, 这些方法包括: 添加剂修饰、合金优化、包覆处理、锌复合物和混合电池等。

#### 3.1 添加剂

按添加方式来分, 添加剂主要分为电解液添加剂和阳极添加剂, 添加剂的作用如下: 1) 降低锌在电解质中的溶解度; 2) 提高电极电导率; 3) 抑制电极形变或析氢反应; 4) 促进电极表面电流的均匀分布。

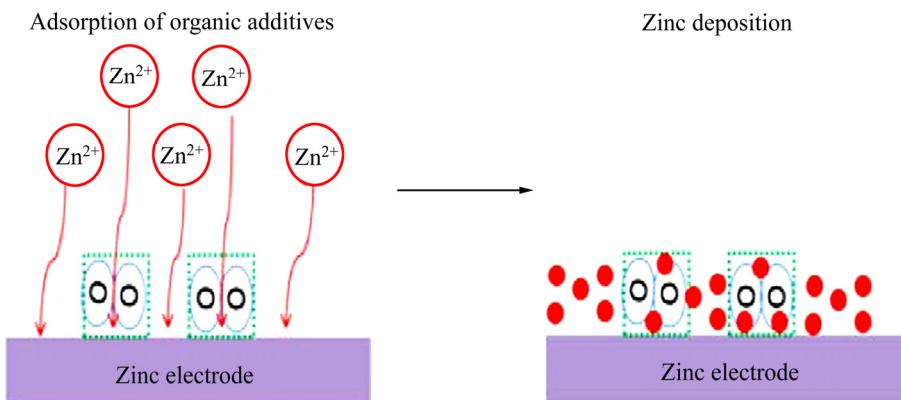
##### 3.1.1 电解液添加剂

在研究初期, 就有学者尝试在电解液中添加无机盐来降低  $\text{ZnO}$  在电解质溶液中的溶解度, ADLER 等<sup>[17]</sup>向电解液中添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 显著降低了放电产物  $\text{ZnO}$  在 KOH 溶液里的溶解度, 使锌阳极的形态得以维持, 从而抑制了枝晶的生长。为了进一步了解  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的添加对电池整体性能的影响, SCHRODER 等<sup>[18]</sup>对不同含量的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  添加剂的锌-空气电池进行了综合评测, 包括离子电导率、极化行为和放电容量, 结果表明, 向高摩尔分数的 KOH 电解质溶液中加入约 28.6% 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  时, 其电化学性能最佳。其他无机盐添加剂, 如 KF、 $\text{K}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  等也具有相似的作用<sup>[19]</sup>。MAINAR 等<sup>[20]</sup>报道了 KF 和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的混和添加剂对锌阳极的影响, 结果表明, 在 7 mol/L 的 KOH 溶液中, KF 和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  浓度为 1.4 mol/L 时, 电池循环寿

命是传统电解液的 2.5 倍。这主要归因于, 一方面, KF- $\text{K}_2\text{CO}_3$  混合物添加剂降低了锌酸盐在电解质中的溶解度, 促进了其在锌阳极表面的均匀分布, 同时该混合添加剂能强烈影响氢还原的过电位, 从而有效抑制了析氢反应; 另一方面, KF 促进了空气电极上的氧还原(ORR)和氧析出(OER)反应。该电解质组合物在延长阳极和阴极的循环寿命所需的物质之间建立了平衡, 从而延长了电池的循环寿命。

有机添加剂在电解液里通常能控制锌的沉积速率, 从而维持锌阳极的形态和抑制枝晶的生长<sup>[21]</sup>, 其机理是: 当电池充电时, 电解液中的有机溶剂会优先聚集在阳极表面突起的部位, 从而抑制枝晶的生长; 在放电时, 这些聚集的有机分子能阻止溶解的  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  向电解液中扩散, 减缓了电极的形变(见图 3)。常见的有机添加剂有酒石酸、琥珀酸和柠檬酸等<sup>[22]</sup>。近年来, 脂类和新型表面活性剂类添加剂引起了研究者的注意, NAKATA 等<sup>[23]</sup>向电解质溶液中添加了有机溶剂碳酸丙烯酯(PC), 经过 500 次溶解-沉积循环实验, 发现该添加剂的加入能较大程度地抑制锌阳极的形变和枝晶的形成。这是因为碳酸丙烯酯的加入降低了水的活性, 使溶解  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  的游离水减少, 从而降低了电极表面  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  在电解液中的溶解度, 很好地维持了电极的形态。此外, 水活性的降低也有利于抑制电极的析氢反应。MIYAZAKI 等<sup>[24]</sup>在电解液中添加阴离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后, 发现 CTAB 能使锌在沉积过程中形成较小的球形颗粒, 促使其均匀沉积, 从而抑制枝晶的形成。最近, SMEJKAL 等<sup>[25]</sup>研究了 CTAB 添加剂对锌沉积的影响机理, 发现沉积的锌以金字塔状结构生长在电极的整个表面上, 并抑制了  $(10\bar{1}5)$  晶面的生长, 该晶面为锌枝晶的典型晶面。

聚合物类大分子有机物作为电解液添加剂时, 与一般小分子有机物具有相似的作用, 如聚乙烯亚胺(PEI)<sup>[26]</sup>和聚乙二醇(PEG)<sup>[27]</sup>。MITHA 等<sup>[27]</sup>将聚乙二醇(PEG)作为 Zn-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池酸性电解质的添加剂, 发现 PEG 的加入量(体积分数)为 1% 时, 析氢腐蚀和枝晶生长的抑制效果最好, 其作用机理为: 一方面, 聚乙二醇优先占据锌阳极表面的活性吸附位点, 从而延缓溶液中氢离子的吸附(析氢反应的关键步骤); 另一方面, 在充电过程中, PEG 优先在锌阳极表面聚集, 限制了电极表面  $\text{Zn}^{2+}$  的二维扩散, 有效防止了大量  $\text{Zn}^{2+}$  聚集在电极表面某一位置, 从而抑制了较大枝晶的形成。此外, 陆旭明等<sup>[28]</sup>将聚乙烯醇(PVA)溶液与 KOH 溶液混合制成胶状电解液, 发现该电解液和多孔

图3 有机添加剂影响枝晶生长的机理<sup>[14]</sup>Fig. 3 Mechanism of organic additives effects on dendrite growth<sup>[14]</sup>

锌具有比传统电解液更快的反应速率，有效延缓了锌阳极的钝化，从而提升了锌-空气电池的循环寿命。石墨烯作为一种新型材料，具有优良的物理化学性能<sup>[29]</sup>，在很多领域都有着广泛的应用前景，如太阳能电池、锂电池、超级电容器等。KUMAR 等<sup>[30]</sup>研究了水溶性石墨烯(WSG)在 1 mol/L KOH 电解质中对锌-空气电池性能的影响，发现 WSG 的加入降低了锌阳极的自腐蚀速率，在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下实现了最大放电容量(212.6 mA·h/g)，比传统类型高 20.26%，循环寿命也提高了 30.95%。因为，一方面，WSG 具有良好的导电率，附着在电极上能有效地改善其可逆性；另一方面，电解液中的石墨烯纳米粒子沉积在电极上会起到保护作用，从而减轻腐蚀。

### 3.1.2 锌阳极添加剂

锌或 ZnO 单独作为阳极的活性材料时，其可逆性较差，一方面，由于锌的放电产物 ZnO 的体积是锌体积的 1.6 倍<sup>[31]</sup>，导致循环过程中电极形变严重；另一方面，放电产物 ZnO 的半导体性质导致电池低的库伦效率。而阳极添加剂有望弥补纯锌或 ZnO 阳极的不足。LEE 等<sup>[32]</sup>将锌和 ZnO 混合作为阳极，发现与纯锌阳极相比，添加 ZnO 的阳极其循环稳定性得到了很大的提升，这是由于添加 ZnO 后其体积膨胀程度降低，从而抑制了电极的形变。最近，STAMM 等<sup>[33]</sup>将理论模拟和实验相结合发现，虽然 ZnO 的添加降低了初始放电容量，但提高了锌阳极的循环寿命。这是因为添加的 ZnO 可作为其沉积的成核晶种，促进了 ZnO 的均匀沉积和锌的均匀溶解，提高了锌-空气电池的容量保持率。

导电剂、金属氢氧化物、金属氧化物等添加剂在改善阳极电导率和电池循环性能方面有显著效果。石

墨、炭黑等导电剂作为阳极添加剂能有效地将电子传输给 ZnO，增加锌阳极电导率，从而可以有效延迟锌阳极的钝化<sup>[34-35]</sup>。MASRI 等<sup>[34]</sup>将 Super P 炭黑作为锌阳极的添加剂，与纯锌阳极相比，其活性物质的利用率提升了 27%，这主要归因于 Super P 炭黑充当了放电产物 ZnO 之间电子路径的桥梁，因此更多的活性物质能够参与充放电循环。此外，史竟成等<sup>[36]</sup>研究了乙炔黑和人工石墨混合导电剂对锌-空气电池性能的影响，发现混合导电剂之间的协同作用使得电池具有更高的容量保持率和更长的循环寿命。Ca(OH)<sub>2</sub> 是最常用的阳极添加剂，该添加剂的作用机理是：在碱性环境下，Ca(OH)<sub>2</sub> 会和 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生反应生成锌酸钙(Ca(OH)<sub>2</sub>·2Zn(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)，锌酸钙的存在可以阻止大离子 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 向电解质溶液迁移，减少活性物质的损失从而抑制电极形变<sup>[37]</sup>。YU 等<sup>[38]</sup>直接将锌酸钙(Ca(OH)<sub>2</sub>·2Zn(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)作为 Ni-Zn 二次电池的阳极活性物质，发现与 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 ZnO 的机械混合物阳极相比，锌酸钙阳极具有更高的电化学反应活性，虽然其比容量相对较低，但是其循环稳定性远优于机械混合物阳极。一些金属氧化物，如 CdO、PbO、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等作为添加剂可以提高阳极活性物质的利用率和可逆性能<sup>[12, 39]</sup>，这些金属氧化物通常在充电过程中先于 ZnO 被还原，在电极中能够形成良好的导电路路径，增强了活性物质之间的电子传输，从而使电极的可逆性能得到改善。此外，其较高的析氢过电位抑制了电池的自放电，大大降低了容量的损失。SHIN 等<sup>[40]</sup>研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为锌阳极添加剂的作用机理，发现 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 提高电极循环性能的机理并不仅仅是由于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较好的导电性能，而主要是由于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 ZnO 的沉积提供了基质，Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可以很好地沉

积在铋或铋金属氧化物的表面, 并在其上形成 ZnO, 避免了活性物质溶解在电解质溶液中丧失可充性, 因此, 使得锌阳极的可逆性能大大提高。最近, PARK 等<sup>[41]</sup>再次证明了氧化铋作为阳极添加剂的优异性能。

### 3.2 锌合金

锌和某些金属的合金作为电极材料能显著改善锌阳极的电化学性能, 如铅、镉、铟、锡、铝、铋、镍等金属具有比锌更高的析氢过电位, 与锌组成合金时, 能显著抑制锌阳极的析氢腐蚀<sup>[6, 42]</sup>。此外, 也有相关研究<sup>[43-44]</sup>表明: 这些金属不仅能提高锌阳极的电导率和促进其表面电荷的均匀分布, 还能作为锌沉积的基质。铅、镉和锌组成的合金, 虽然抑制了析氢反应, 但是其会造成环境污染且危害人体健康<sup>[45-46]</sup>。最近, JO 等<sup>[47]</sup>采用机械球磨法制备了 Zn-Bi 合金, 作为锌阳极时, 其放电容量保持率最高达 99.5%(纯锌阳极仅有 74%), 而且析氢反应也得到很大程度的抑制。这是因为, 铋的存在不仅使析氢电位正移, 还能诱导衬底效应并在电极内建立电子传导路径, 有效地抑制了自放电反应并提高了活性物质的利用率。除了二元合金之外, 也有三元合金、四元合金的相关报道<sup>[48-49]</sup>, 其原理和二元合金基本相同, 体现了金属之间的协同效应。

合金制备的方法对阳极的性能有着较大的影响, 通常情况下, 与物理方法相比, 化学方法制备出的合金其成分分布更为均匀, 电化学性能也更为优异。LIU 等<sup>[50]</sup>通过将金属盐三氟甲磺酸镍(Ni(TfO)<sub>2</sub>)添加到含有 Zn(TfO)<sub>2</sub> 的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([EMIIm]TfO)中研究了锌的溶解-沉积过程, 发现电极表面形成了 Zn-Ni 合金层, 该合金阳极在充电过程中, Ni 的存在使其表面形成了 25 nm 的锌晶相颗粒, 经过 50 次充放电循环后, 拥有超过 99% 的库伦效率且没有枝晶形成。这主要归因于锌阳极表面形成的锌镍合金薄膜和 SEI 膜影响了锌的成核与沉积, 从而抑制了枝晶的生长。WANG 等<sup>[51]</sup>用脉冲电沉积法在泡沫铜上制备了三维锌/铜泡沫电极, 该三维金属骨架电极的优异导电性和多孔结构促进了电子的传递和反应物的传输, 在一次锌-空气电池中, 其功率密度与传统的锌阳极相比提高了 40%, 且在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的放电电流密度下其比容量高达 799 mA·h/g(理论比容量为 819 mA·h/g)。最引人注目的是, 在二次 Ni-Zn 电池中, Cu-Zn 阳极在 250 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 100% 的放电深度下经过 10000 次充放电循环, 没有观察到枝晶的形成, 并以 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度进行放电, 经过 9000 次充放电循环其比容量保持在 620 mA·h/g, 体现

了其优异的循环稳定性和高比容量保持率。

### 3.3 锌复合物阳极

锌复合物是指含锌元素的化合物与其他金属化合物通过一系列的化学反应而形成的复合物, 此类复合物阳极通常具有较长的循环寿命。FAN 等<sup>[52]</sup>在恒定 pH 条件下通过共沉淀法制备了 ZnAl-CO<sub>3</sub> 层状双氢氧化物(LDHs), 由于该物质在碱性电解液中具有较低的溶解度, 其作为锌阳极的活性物质具有比 ZnO 更好的循环稳定性和更高的活性物质利用率, 在二次 Ni-Zn 电池中经过 50 次充放电循环后, LDHs 的库伦效率超过了 80%, 而 ZnO 阳极的仅为 46.79%。然而, LDHs 仍存在低电导率、低放电容量等缺点。YANG 等<sup>[53]</sup>通过在空气气氛中煅烧 ZnAl-CO<sub>3</sub> 层状双氢氧化物(LDHs)获得了锌铝层状双氧化物(Zn-Al-LDO), 与 LDHs 相比, Zn-Al-LDO 失去了中间层 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 这既促进了 OH<sup>-</sup>的迁移和电子的传输, 也提高了 Zn-Al-LDO 电极的比容量, 其在 Ni-Zn 二次电池中以 1C 倍率充放电循环 1000 次后其容量保持率高达 96%, 而 LDHs 在 800 次循环后其容量保持率仅为 41%。此外, 该课题组还分别在锌铝层状双氢氧化物中引入了具有高析氢过电位的铟、锡、铋等金属元素<sup>[54-56]</sup>, 发现这些金属元素可以改善 LDHs 电极中的电荷分布并提高其电导率, 得到的 Zn-Al-In、Zn-Al-Sn、Zn-Al-Bi 复合电极具有更高的比容量和更长的循环寿命。最近, LIU 等<sup>[57]</sup>将具有较高电子电导率和电子迁移率的羟基锡酸锌(ZnSn(OH)<sub>6</sub>)和 LDHs 进行复合, 有效地改善了电极的电导率并减小了电极极化程度, 而且锡的存在抑制了电极的自腐蚀反应, 因此电池的容量保持率和循环稳定性得到了很大的提高, 在 Ni-Zn 二次电池中经过 800 次循环后, 其容量保持率高达 98.3%。

### 3.4 包覆处理

活性物质锌的包覆处理对电池的性能改善往往 是多方面的, 包覆物可以防止锌阳极与电解液的直接接触, 并将 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 捕获在阳极内部, 一方面抑制了副反应的发生和枝晶的形成, 另一方面降低了活性物质的损失。此外, 根据包覆物的性质, 还可能起到抑制析氢腐蚀或提高电极电导率的作用。常见的包覆材料有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、碳和一些聚合物等<sup>[58-63]</sup>。随着研究的深入, 一些新型包覆材料逐渐被开发。ZHOU 等<sup>[64]</sup>将氧化石墨烯包覆锌网作为阳极, 200 次恒电流充放电循环后, 其累积放电容量为纯锌阳极的 128%。这是因为氧化石墨烯层可以将大离子

$Zn(OH)_4^{2-}$ 阻挡而  $H_2O$  和  $OH^-$ 则可以通过，锌酸盐分解为  $ZnO$  时，氧化石墨烯将其包裹(见图 4)，为电子的自由传输创造了理想的环境，从而使  $ZnO$  具有电化学活性，活性物质的损失降至最低。此外，锌酸盐可以与氧化石墨烯表面的含氧基团形成氢键，保证了活性物质与氧化石墨烯之间良好的亲和力，使得在反应过程中  $Zn(OH)_4^{2-}$  能在氧化石墨烯层中均匀分布。SCHMID 等<sup>[65]</sup>通过机械球磨法将  $Bi_2O_3$ - $ZnO$ - $CaO$  玻璃对锌粒进行包覆，发现经过包覆处理的锌阳极活性物质累积利用率可提高至 465%(未包覆  $Bi_2O_3$  的仅为 85%); 这是因为在涂层内，溶液中的  $OH^-$  与非晶相包覆物中的阳离子结合形成了互穿网络，使得  $Zn(OH)_4^{2-}$  被束缚在涂层内，抑制了电极的形变，提高了活性物质的利用率。KIM 等<sup>[66]</sup>采用溶胶凝胶法用  $CuO$  纳米粒子对锌粒进行了包覆，发现少量  $CuO$ (0.1%，质量分数)的包覆可以提升电极的可逆性，过量则会降低其可逆性。因为少量  $CuO$  在电极表面被溶剂化时，会减小电极的欧姆极化，而过多的  $CuO$  则会将活性物质锌离子化，反而降低了电极的可逆性。

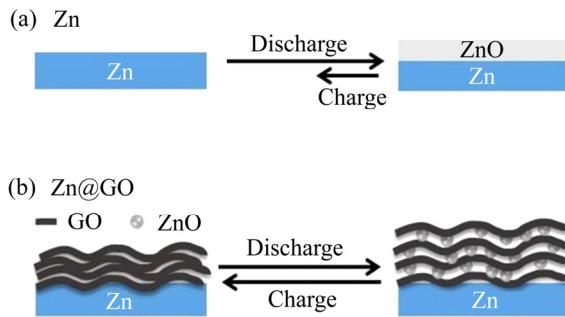


图 4 电化学循环过程中锌阳极形态变化示意图<sup>[64]</sup>

**Fig. 4** Schematic diagram of morphological changes of zinc anodes during electrochemical cycling<sup>[64]</sup>: (a)  $ZnO$  passivation layer leading to low utilization of  $Zn$  mesh anode; (b)  $GO$  on  $Zn$  surface making it possible for electrons to move freely across insulating  $ZnO$  and slowing down dissolution of  $Zn$  species

最近，一种新型核壳结构的阳极引起了研究者的广泛兴趣<sup>[67-69]</sup>，该结构结合了表面包覆和原位掺杂两种方法的优势。YANG 等<sup>[67]</sup>通过溶剂热法合成了核壳结构阳极材料  $ZnO@Bi/C$ ，该材料的结构和电化学性质如图 5 所示，铋的掺杂和碳的包覆大大提高了  $ZnO$  阳极电导率和活性物质的利用率，该阳极的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )仅为 3.18  $\Omega$ (纯  $ZnO$  阳极  $R_{ct}$  高达 12.22  $\Omega$ )，体现了其高电化学反应活性。此外， $ZnO@Bi/C$  阳极

经过 180 次充放电循环其比容量几乎没有衰减，且库伦效率高达 92.4%(纯  $ZnO$  阳极为 73.3%)，这是掺杂和包覆相互协同的结果。FU 等<sup>[68]</sup>合成了  $ZnO@C-ZnAlLDHs$  核壳结构阳极材料，发现以 1C 倍率充放电循环 400 次后，该阳极容量保持率高达 81.6%，而纯  $ZnO$  阳极以 1C 倍率充放电循环 200 次后，其容量保持率仅为 46.3%。在  $ZnO@C-ZnAlLDHs$  核壳结构阳极中，原位掺杂的碳具有较高的电导率，有利于高电流密度下电荷的快速传输，包覆的  $Zn-Al$  LDHs 结构可以为锌的沉积提供基质，改善了锌阳极在循环过程中的“溶解–沉积”过程。

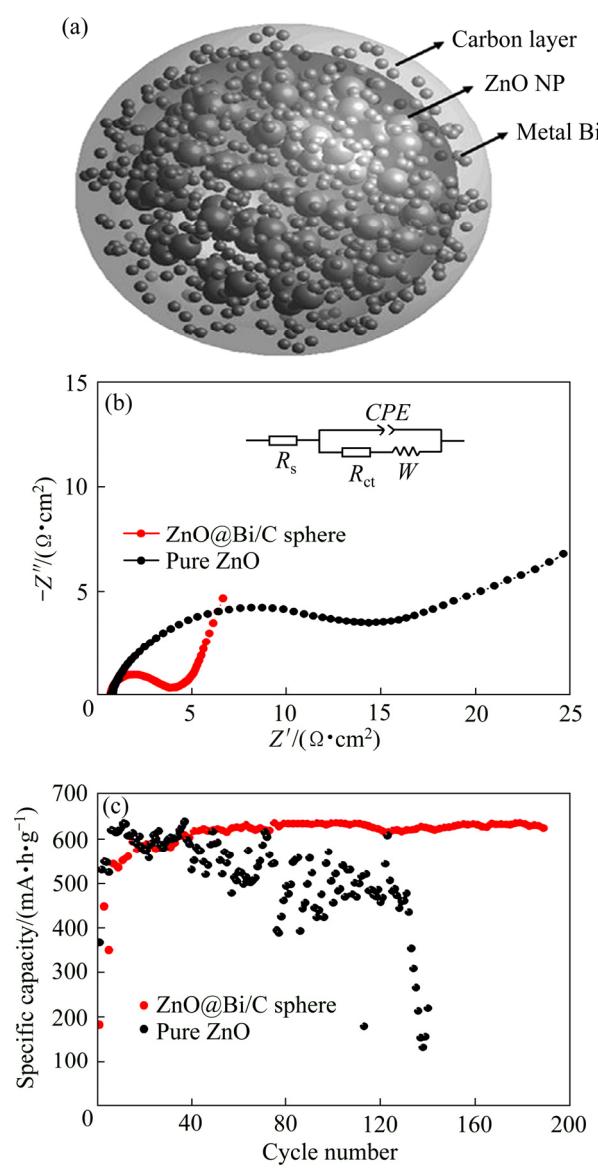


图 5  $ZnO@Bi/C$  的结构和电化学性质<sup>[67]</sup>

**Fig. 5** Structure and electrochemical properties of  $ZnO@Bi/C$ <sup>[67]</sup>: (a) Structure of  $ZnO@Bi/C$ ; (b) Nyquist plots of pure  $ZnO$  and  $ZnO@Bi/C$ ; (c) Cycle performances of  $ZnO$  and  $ZnO@Bi/C$

上述研究表明, 大多数包覆物都能防止活性物质锌与电解液直接接触, 从而改善电池的循环性能, 一些具有导电性的包覆物(金属氧化物和碳材料等包覆物)还能提高电池的库伦效率, 将原位掺杂和包覆相结合的核壳结构在改善电池综合性能上具有更好的效果。

### 3.5 其他方法

锌-空气电池锌阳极在碱性溶液中存在的诸多问题, 导致电池放电电压通常低于 1.2 V(理论值为 1.65 V), 而 LEE 等<sup>[70]</sup>提出的混合电池概念为解决锌空电池锌阳极所面临的困境提供了可行方案。ZHAO 等<sup>[71]</sup>采用水-盐电解质体系, 首次将双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 ZnSO<sub>4</sub> 在全电池(Zn/LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>)中结合, 借助于 LiTFSI 和 ZnSO<sub>4</sub> 的盐-水电解质, 可以在溶液中实现 Li<sup>+</sup>的嵌入/脱嵌(阴极)和锌溶解/沉积(阳极)的两个可逆反应, 该混合系统经过 150 多个循环周期而没有明显的容量衰减, 并且具有超过 1.8 V 的工作电压。最近, TAN 等<sup>[72]</sup>将锌-银和锌-空气电池相结合, 沉积在碳布上的锌作为阳极, 银和 RuO<sub>2</sub> 纳米粒子修饰的碳纳米管作为阴极, 这个混合电池系统在充放电过程中呈现出三个电压平台(见图 6), 放电阶段包含 AgO、Ag<sub>2</sub>O 的还原(AgO→Ag<sub>2</sub>O→Ag)和 O<sub>2</sub> 的还原, 初始阶段 AgO 作为锌-银电池的活性物质参加电极反应, 之后其还原产物银充当锌-空气电池的氧还原催化剂。这个混合电池在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度循环 100 次后, 具有高达 68% 的库伦效率和 100% 容量保持率, 优于传统锌-空气电池和锌-银电池。随后, 该团队又组装了 Zn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和锌-空气电池的混合电池<sup>[73]</sup>, 结合

了 Zn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电池的高工作电压和锌-空气电池的高放电容量的双重优点。此混合电池中, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 同样具有催化剂和活性物质的双重作用, 电池的能量密度高达 936 W·h/kg, 放电电压最高达 2.01 V。

## 4 结语

综上所述, 阻碍锌-空气二次电池发展和商业化的主要因素是锌阳极较差的可逆性, 主要原因是由于锌阳极的枝晶生长、形变、钝化、析氢腐蚀。近年来, 为了实现具有长循环寿命的锌-空气电池, 针对锌阳极存在的问题, 各国研究人员采取了许多改性措施: 1) 电极添加剂; 2) 电解质添加剂; 3) 锌合金; 4) 锌复合物; 5) 包覆处理。这些措施在增大电极电导率、提高活性物质利用率、抑制阳极自腐蚀、促进电流在电极表面的均匀分布等方面取得了良好的成果。然而, 除了上述改善措施外, 电极的制备工艺也是电池设计中的一个重要环节, 工艺水平决定了电极的比表面积、致密度、孔隙率等, 这些因素严重影响着电极性能。因此, 对于未来二次锌-空电池锌阳极的主要发展方向, 主要集中在开发新的阳极材料和能优化阳极结构的可控工艺。综合利用材料改性和制备工艺来最大化地改善锌阳极的电化学性能, 是实现二次锌-空气电池商业化的关键。此外, 混合电池具有较高的开路电压和能量密度, 可设计性强并且能避免碱性电解质的使用, 是锌-空气电池具有较好发展前景的一个方向。

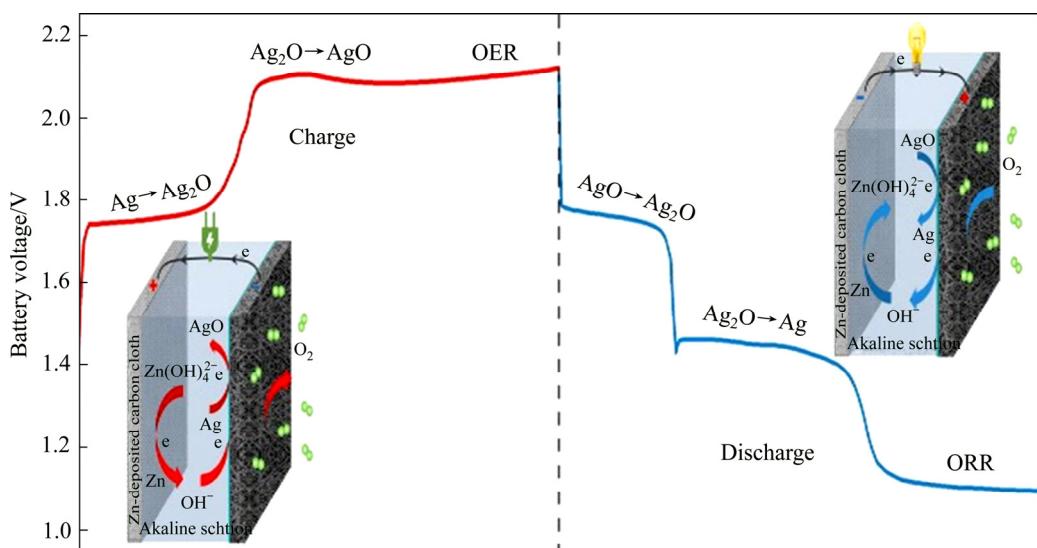


图 6 锌-银和锌-空气混合电池充放电电压平台<sup>[72]</sup>

Fig. 6 Scheme diagram of charge and discharge voltage platform of Zn-Ag/air hybrid battery<sup>[72]</sup>

## REFERENCES

- [1] GOODENOUGH J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1053–1061.
- [2] NYKVIST B, NILSSON M. Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(4): 329–332.
- [3] LEE J - S, KIM S T, CAO R, CHOI N-S, LIU M L, LEE K T, CHO J. Metal-Air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air[J]. *Advanced Energy Materials*, 2010, 1(1): 34–50.
- [4] RAHMAN M A, WANG X, WEN C. High energy density metal-air batteries: A review[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(10): A1759–A1771.
- [5] LI Y G, GONG M, LIANG Y Y, FENG J, KIM J-E, WANG H L, HONG G S, ZHANG B, DAI H J. Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts[J]. *Nat Commun*, 2010, 4 (1): 1805–1807.
- [6] Li Y G, DAI H J. Recent advances in zinc-air batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5257–5275.
- [7] BONNICK P, DAHN J R. A simple coin cell design for testing rechargeable zinc-air or alkaline battery systems[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(7): A981–A989.
- [8] 洪为臣, 雷青, 马洪运, 王保国. 锌空气电池锌负极研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 445–452.  
HONG Wei-chen, LEI Qing, MA Hong-yun, WANG Bao-guo. Research status of zinc anode for zinc-air batteries[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(2): 445–452.
- [9] 洪为臣, 马洪运, 赵宏博, 王保国. 锌空气电池关键问题与发展趋势[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1713–1722.  
HONG Wei-chen, MA Hong-yun, ZHAO Hong-bo, WANG Bao-guo. A critical review of zinc air battery: Present status and perspective[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(6): 1713–1722.
- [10] CHEN X C, ZHOU Z, KARAHAN H E, SHAO Q, WEI L, CHEN Y. Recent advances in materials and design of electrochemically rechargeable zinc-air batteries[J]. *Small*, 2018, 14(44): 1801929.
- [11] 翁晓琳, 刘佩佩, 刘江, 刘美林. 锌空气电池研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(4): 182–185.  
WENG Xiao-lin, LIU Pei-pe, LIU Jiang, LIU Mei-lin. Research progress of zinc-air batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(4): 182–185.
- [12] FU J, CANO Z P, PARK M G, YU A P, FOWLER M, CHEN Z W. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1604685.
- [13] PAN J, XU Y Y, YANG H, DONG Z H, LIU H F, XIA B Y. Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(4): 1700691.
- [14] MAINAR A R, COLMENARES L C, BLAZQUEZ J A, URDAMPILLETA I. A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems[J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 42(3): 903–918.
- [15] MAINAR A R, LEONET O, BENGOCHEA M, BOYANO I, MEATZA I D, KVASHA A, GUERFI A, BLAZQUEZ J A. Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: An overview[J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 40(8): 1032–1049.
- [16] SCHRODER D, BENDER C L, ARLT T, OSENBERG M, HILGER G, RISSE S, BALLAUFT M, MANKE I, JANEK J. In operando X-ray tomography for next-generation batteries: A systematic approach to monitor reaction product distribution and transport processes[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(40): 404001–404012.
- [17] ADLER T C, MCLARNON F R, CAIRNS E J. Low-zinc-solubility electrolytes for use in zinc/nickel oxide cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(2): 289–294.
- [18] SCHRODER D, BORKER N N S, KONIG M, KREWER U. Performance of zinc air batteries with added  $K_2CO_3$  in alkaline electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2015, 45(5): 427–437.
- [19] MAINAR A R, COLMENARES L C, GRANDE H-J, BLAZQUEZ J A. Enhancing the cycle life of a zinc-Air battery by means of electrolyte additives and zinc surface protection[J]. *Batteries*, 2018, 4(3): 46–64.
- [20] MAINAR A R, IRUIN E, COLMENARES L C, BLAZQUEZ J A, GRANDE H-J. Systematic cycle life assessment of a secondary zinc-air battery as a function of the alkaline electrolyte composition[J]. *Energy Science & Engineering*, 2018, 6(3): 174–186.
- [21] GHAVAMI R K, RAFIEI Z. Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 893–899.
- [22] LEE C W, SATHIYANARAYANAN K, EOM S W, KIM H S, YUN M S. Novel electrochemical behavior of zinc anodes in

- zinc/air batteries in the presence of additives[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1474–1477.
- [23] NAKATA A, ARAI H, YAMANE T, HIRAI T, OGUMI Z. Preserving zinc electrode morphology in aqueous alkaline electrolytes mixed with highly concentrated organic solvent[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(2): A50–A56.
- [24] MIYAZAKI K, NAKATA A, LEE Y-S, FUKUTSUKA T, ABE T. Influence of surfactants as additives to electrolyte solutions on zinc electrodeposition and potential oscillation behavior[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(10): 1067–1073.
- [25] CHLADIL L, CECH O, SMEJKAL J, VANYSEK P. Study of zinc deposited in the presence of organic additives for zinc-based secondary batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 295–300.
- [26] BANIK S J, AKOLKAR R. Suppressing dendritic growth during alkaline zinc electrodeposition using polyethylenimine additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 475–481.
- [27] MITHA A, YAZDI A Z, AHNED M, CHEN PU. Surface adsorption of Polyethylene glycol to suppress dendrite formation on zinc anodes in rechargeable aqueous batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 5(17): 2409–2418.
- [28] 陆旭明, 徐少辉, 谭强, 王连卫, 刑涛. 多孔锌电极应用于PVA电解液的锌空气电池[J]. *电源技术*, 2016, 40(12): 2364–2367.  
LU Xu-ming, XU Shao-hui, TAN Qiang, WANG Lian-wei, XING Tao. Porous structure of zinc electrode in alkaline PVA polymer electrolyte for rechargeable Zinc-air battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, 40(12): 2364–2367.
- [29] 曹亮, 王安安, 艾立华, 贾明, 刘业翔. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 807–820.  
CAO Liang, WANG An-an, AI Li-hua, JIA Ming, LIU Ye-xiang. Application of graphene in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 807–820.
- [30] KUMAR K K, BRINDHA R, NANDHINI M, SELVAM M, SAMINATHAN K, SAKTHIPANDI K. Water-suspended graphene as electrolyte additive in zinc-air alkaline battery system[J]. *Ionics*, 2019, 25(4): 1699–1706.
- [31] ARLT T, SCHRODER D, KREWER U, MANKE I. In operando monitoring of the state of charge and species distribution in zinc air batteries using X-ray tomography and model-based simulation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(40): 22273–22280.
- [32] LEE C W, EOM S W, SATHIYANARAYANAN K, YUN M S. Preliminary comparative studies of zinc and zinc oxide electrodes on corrosion reaction and reversible reaction for zinc/air fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 52(4): 1588–1591.
- [33] STAMM J, VARZI A, LATZ A, HORSTMANN B. Modeling nucleation and growth of zinc oxide during discharge of primary zinc-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 136–149.
- [34] MASRI M N, MOHAMAD A A. Effect of adding carbon black to a porous zinc anode in a zinc-air battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(4): A715–A721.
- [35] OTHMAN R, YAHAYA A H, AROF A K. A zinc-air cell employing a porous zinc electrode fabricated from zinc-graphite-natural biodegradable polymer paste[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(12): 1347–1353.
- [36] 史竟成, 赵芳霞, 孙鲁滨, 何伟, 张振忠. 导电剂对锌空气电池锌电极性能的影响[J]. *电池工业*, 2018, 22(5): 29–33.  
SHI Jing-cheng, ZHAO Fang-xia, SUN Lu-bin, HE Wei, ZHANG Zhen-zhong. Effect of conductive agent on electrode performance of zinc-air Battery[J]. *Chinese Battery Industry*, 2018, 22(5): 29–33.
- [37] SHIVKUMAR R, KALAIGNAN G P, VASUDEVAN T. Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems[J]. *Journal Power Sources*, 1995, 55(1): 53–62.
- [38] YU J X, YANG H X, AI X P, ZHU X M. A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 103(1): 93–97.
- [39] CHENG J, ZHANG Z F, ZHAO Y Q, YU W L, HOU H Y. Effects of additives on performance of zinc electrode[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(11): 3551–3555.
- [40] SHIN J, YOU J-M, LEE J Z, KUMAR R, YIN L, WANG J, SHIRLEY M Y. Deposition of ZnO on bismuth species towards a rechargeable Zn-based aqueous battery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(38): 26376–26382.
- [41] PARK D-J, AREMU E O, RYU K-S. Bismuth oxide as an excellent anode additive for inhibiting dendrite formation in zinc-air secondary batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 507–514.
- [42] OSORIO W R, FREIRE C M, GARCIA A. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2005, 397(1/2): 179–191.

- [43] BIEGLER C, DEUTSCHER R L, FLETCHER S, HUA S, WOODS R. Accelerated testing of additives in zinc plates of nickel zinc cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130(12): 2303–2309.
- [44] MCBREEN J, GANNON E. Bismuth oxide as an additive in pasted zinc electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1985, 15(2/3): 169–177.
- [45] FAJARDO C, COSTA G, NANDE M, BOTIAS P, GARCIA-CANTALEJO J, MARTIN M. Pb, Cd, and Zn soil contamination: Monitoring functional and structural impacts on the microbiome[J]. *Applied Soil Ecology*, 2019, 135: 56–64.
- [46] HUOT J Y, BOUBOUR E. Electrochemical performance of gelled zinc alloy powders in alkaline solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 65(1/2): 81–85.
- [47] JO Y N, PRASANNA K, KANG S H, ILANGO P R, KIM H S, EOM S W, LEE C W. The effects of mechanical alloying on the self-discharge and corrosion behavior in Zn-air batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 53: 247–252.
- [48] LEE C W, SATHIYANARAYANAN K, EOM S W, YUN M S. Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1436–1441.
- [49] PEREZ M G, KENIL E A, O'KEEFE M J, MILLER F S, JOHNSON B. Identification of phases in zinc alloy powders using electron backscatter diffraction[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 424(1/2): 239–250.
- [50] LIU Z, CUI T, PULLETIKURTHI D G, LAHIRI D A, CARSTENS D T, OLSCHEWSKI M, ENDRES D F. Dendrite-free nanocrystalline zinc electrodeposition from an ionic liquid containing nickel triflate for rechargeable Zn-based batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(8): 2889–2893.
- [51] YAN Z, WANG E D, JIANG L H, SUN G G. Superior cycling stability and high rate capability of three-dimensional Zn/Cu foam electrodes for zinc-based alkaline batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(102): 83781–83787.
- [52] FAN X M, YANG Z H, WEN R G, YANG B, LONG W. The application of Zn-Al-hydrotalcite as a novel anodic material for Ni-Zn secondary cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 80–85.
- [53] HUANG J H, YANG Z H, WANG R J, ZHANG Z, FENG Z B, XIE X E. Zn-Al layered double oxides as high-performance anode materials for zinc-based secondary battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7429–7436.
- [54] WANG R J, YANG Z H, YANG B, WANG T T, CHU Z H. Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 344–350.
- [55] FENG Z B, YANG Z H, HUANG J H, XIE X E, ZHANG Z. Influences of Zn-Sn-Al-hydrotalcite additive on the electrochemical performances of ZnO for zinc-nickel secondary cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(14): A1981–A1986.
- [56] ZHANG Z, YANG Z H, HUANG J H, FENG Z B, XIE X E. Enhancement of electrochemical performance with Zn-Al-Bi layered hydrotalcites as anode material for Zn/Ni secondary battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 155: 61–68.
- [57] LIU L L, YANG Z H. The composite of ZnSn(OH)<sub>6</sub> and Zn-Al layered double hydroxides used as negative material for zinc-nickel alkaline batteries[J]. *Ionics*, 2018, 24(7): 2035–2045.
- [58] WONGRUJIPAIROJ K, POOLNAPOLL L, ARPORNWICHANOP A, SUREN S, KHEAWHOM S. Suppression of zinc anode corrosion for printed flexible zinc-air battery[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2016, 254(2): 1600442.
- [59] LEE S H, Yi C W, Kim K. Characteristics and electrochemical performance of the TiO<sub>2</sub>-coated ZnO anode for Ni-Zn secondary batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2572–2577.
- [60] SCHMID M, WILLERT-PORADA M. Electrochemical behavior of zinc particles with silica based coatings as anode material for zinc air batteries with improved discharge capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 115–122.
- [61] YUAN Y F, TU J P, WU H M, LI Y, SHI D Q, ZHAO X B. Effect of ZnO nanomaterials associated with Ca(OH)<sub>2</sub> as anode material for Ni-Zn batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 357–360.
- [62] LEE S H, RYU K S. Corrosion behavior by the carbon treatment of the zinc anode in Zn-air batteries[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2017, 38(5): 523–524.
- [63] VATSALARANI J, TRIVEDI D C, RAGAVENDRAN K, WARRIER P C. Effect of polyaniline coating on “shape change” phenomenon of porous zinc electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 152(10): A1974–A1978.
- [64] ZHOU Z B, ZHANG Y M, CHEN P, WU Y T, YANG H C, DING H R, ZHANG Y, WANG Z Z, DU X, LIU N. Graphene oxide-modified zinc anode for rechargeable aqueous batteries[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 194: 142–147.
- [65] SCHMID M, WILLERT-PORADA M. Zinc particles coated

- with bismuth oxide based glasses as anode material for zinc air batteries with improved electrical rechargeability[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 246–253.
- [66] KIM Y J, YU K S. The surface-modified effects of Zn anode with CuO in Zn-air batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 912–922.
- [67] ZHAO Z J, YANG K, PENG K, TIAN Z L, LAI Y Q. Synergistic effect of ZnO@Bi/C sphere for rechargeable Zn-Ni battery with high specific capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 410/411: 10–14.
- [68] SHANGGUN E, FU P Y, NING S S, WU C K, LI J, CAI X W, WANG Z H, WANG M Y, LI X G, LI Q M. ZnAl-layered double hydroxide nanosheets-coated ZnO@C microspheres with improved cycling performance as advanced anode materials for zinc-based rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 422: 145–155.
- [69] MICHLIK T, ROSIN A, GERDES T, MOOS R. Improved discharge capacity of zinc particles by applying bismuth-doped silica coating for zinc-based batteries[J]. *Batteries*, 2019, 5(1): 32–44.
- [70] LEE D U, FU J, PARK M J, LIU H, KASHKOOLI, CHEN Z W. Self-assembled NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> nanoflakes as active material for high-power and high-energy hybrid rechargeable battery[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 1794–1802.
- [71] ZHAO J W, LI Y Q, PENG X, DONG S M, MA J, CUI G L, CHEN L Q. High-voltage Zn/LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> aqueous rechargeable battery by virtue of “water-in-salt” electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 69: 6–10.
- [72] TAN P, CHEN B, XU H R, CAI W Z, HE W, ZHANG H C, LIU M L, SHAO Z P, NI M. Integration of Zn-Ag and Zn-air batteries: A hybrid battery with the advantages of both[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 36873–36881.
- [73] TAN P, CHEN B, Xu H R, CAI W Z, HE W, NI M. Investigation on the electrode design of hybrid Zn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/air batteries for performance improvements[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 1028–1036.

## Latest research progress in zinc anode of secondary Zn-air batteries

ZHANG Xing<sup>1</sup>, ZHU Li-xia<sup>1</sup>, WANG Xiao-cong<sup>1</sup>, LI Shu-ping<sup>1</sup>, WANG Hong-fei<sup>2</sup>, SU Zhou<sup>2</sup>

(1 School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China;

2 Xi'an institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710119, China)

**Abstract:** Zinc-air battery has attracted widespread attention due to the high theoretical energy, excellent safety and low cost, which is hopeful to be a candidate for energy storage devices in applications like electric vehicles and portable electronic devices. Zinc anode, as the key part of zinc-air battery, has many disadvantages, such as dendrite growth, shape change, passivation and hydrogen evolution etc, which limits the further development and commercialization of secondary zinc-air battery. Thus, how to solve above problems existing in zinc anode has become an research focus of zinc-air battery. The key to develop zinc-air battery includes the design and preparation of zinc anode materials with outstanding reversibility and long cycle life, which mainly concentrates on the additives, alloying, coating of zinc anode and hybrid battery. In this context, some new findings and the latest progress on the anode of zinc-based battery in recent years are introduced, which can be applied to secondary zinc-air battery.

**Key words:** secondary zinc-air battery; zinc anode; dendrite growth; shape change; passivation; hydrogen evolution

**Foundation item:** Project(51702250) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018JQ2055) supported by the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China

**Received date:** 2019-08-20; **Accepted date:** 2019-12-24

**Corresponding author:** ZHU Li-xia; Tel: +86-13072904557; E-mail: lxzhu@xidian.edu.cn

(编辑 何学锋)