

水凝胶电解质的原位制备及 锌离子电池性能研究

史少芳,王娟*

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要:为了解决传统方法制备的水凝胶聚合物电解质与电极间接界面可能存在间隙、气泡,导致电池稳定性不足等问题,室温下通过原位法制备出主要由硫酸锌、甘油和乙腈组成的聚丙烯酰胺基水凝胶电解质 ZGA,并用于组装锌离子电池进行性能研究。结果表明,原位制备的 ZGA 水凝胶电解质与锌阳极界面结合良好,无间隙或气泡。使用原位 ZGA 组装的 Zn//Zn 对称电池在 0.2 mA/cm² 电流密度下表现出 482 d 的长循环寿命,原位 ZGA 在 Zn//Cu 半电池中库仑效率稳定在 99% 以上。

关键词:锌离子电池;水凝胶;电解质;原位聚合

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0187-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.030

In situ construction of hydrogel electrolyte for zinc ion batteries

SHI Shao-fang, WANG Juan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to solve the problem that there may be gaps and bubbles in the contact interface between the electrode and the hydrogel polymer electrolyte prepared via the traditional method, which leads to the insufficient stability of the battery, a polyacrylamide-based hydrogel electrolyte composed of zinc sulfate, glycerin and acetonitrile, ZGA, is developed via in-situ polymerization at room temperature, and used to assemble aqueous zinc ion batteries for performance study. Results show that the in situ-prepared ZGA hydrogel electrolyte is well combined with the zinc anode without any gaps or bubbles. Zn//Zn symmetric battery assembled with in-situ hydrogel ZGA has a long cycle life of more than 482 days at a current density of 0.2 mA/cm². The coulomb efficiency of Zn//Cu half cell assembled with in-situ hydrogel ZGA remains above 99% steadily.

Key words: zinc ion battery; hydrogel; electrolyte; in situ polymerization

近年来大规模能源储存设备的开发,亟需发展可持续、安全的电池储能技术^[1-3]。水系锌离子电池(aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)因具有本征安全性、成本低、可回收和环保等优势,是一种极具潜力的新型储能技术^[4-7]。然而 AZIBs 阳极可能发生的“枝晶”生长、腐蚀,以及电池稳定性和可逆性较低等问题限制了它的实际应用^[8-11]。

水凝胶电解质由于具有受限的活性水分子,已被证实能够在一定程度上抑制阳极侧“枝晶”生长和氢析出等副反应^[12-14]。水凝胶电解质的制备及电池组装较为复杂,需要先将水凝胶制备好,再将其放置并夹持在两电极之间,制作过程难免在电极和凝胶电解质之间引入气泡或间隙,导致不良的接触界面,增加界面阻抗,影响电池的稳定性及性能。

原位法制备水凝胶是解决固体电解质与电极界

面接触不良和界面副反应等界面问题的一种有效方法^[15-16]。本研究在室温条件下通过原位法制备以聚丙烯酰胺为基质,主要由硫酸锌、甘油和乙腈组成的 ZGA 水凝胶电解质,分别用于组装 Zn//Zn 对称电池、Zn//Cu 非对称电池和 Zn//NVO 全电池以评价锌离子电池的稳定性和可逆性。与传统方法制备的水凝胶相比,原位法制备的 ZGA 水凝胶表现出优异的电极-电解质界面稳定性。

1 材料与仪器

1.1 材料和试剂

碳纸(TGP-H-060)为日本东丽公司生产;铝箔和铜箔(纯度为 99.99%,厚度为 100 μm)分别购自清源金属材料有限公司和高纯金属材料研究所;扣式电池组件(CR2032)购自科路得;乙炔黑(Denka

收稿日期:2025-01-08;修回日期:2028-08-10

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(30920041108)

作者简介:史少芳(2000-),女,硕士生,研究方向为水系锌离子电池,122103010373@njust.edu.cn;王娟(1971-),女,博士,教授,研究方向为面向可持续新能源的材料设计、制备与应用研究,通讯联系人,wangjuan304@njust.edu.cn。

Black Li 250) 购自赛博电化学材料网。

七水合硫酸锌 (CP)、过硫酸铵 (AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 丙烯酰胺 (AR)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (CP)、五氧化二钒 (98%)、氯化钠 (AR) 和 *N*-甲基吡咯烷酮 (GC), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 乙腈 (99.9%)、甘油 (AR) 和硫酸亚铁 (AR), 上海麦克林生化科技有限公司生产; 聚偏二氟乙烯 (PVDF), Arkema Kynar 生产。

1.2 仪器

ME204E 电子天平, HJ-375 恒温磁力搅拌器, DZF-6050 真空干燥箱, JW-1016 离心机, CHI760E 电化学工作站, CT2001A 蓝电电池测试系统, MSK-110 手动切片机, MSK-110 纽扣电池封口机, D2 PHASER X 射线粉末衍射仪, Nicolet IZ10 傅里叶红外光谱仪, IB-19530CP 型号氩离子截面抛光仪, Hitachi SU8010 扫描电子显微镜。

2 实验方法

2.1 正极材料的制备

称取 3 g V_2O_5 加入 90 mL NaCl 溶液 (2 mol/L) 中, 在 25°C 下搅拌 72 h, 得到红棕色沉淀, 用乙醇和去离子水离心洗涤数次后, 转移到真空干燥箱 60°C 干燥 12 h 后用 XRD 表征。如图 1 所示, 对比标准晶格卡片, 与 $NaV_3O_8 \cdot xH_2O$ (JCPDS: 037-0176) 的结构具有较好的一致性, 记为 NVO。

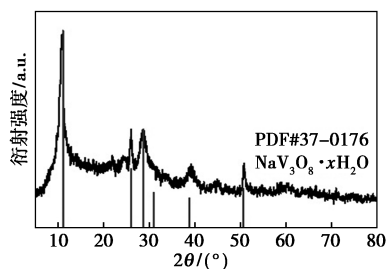


图 1 NaV_3O_8 阴极材料的 XRD 衍射图

按 7:2:1 (质量比) 分别称量 NVO、乙炔黑和 PVDF, 用适量 NMP 溶解 PVDF 并充分搅拌获得黏结剂溶液, NVO 和乙炔黑在研钵中混合研磨 15 min 后滴加黏结剂溶液继续研磨, 适量滴加 NMP 调节浆料黏度, 形成黏度适中、混合均匀的浆料, 并将浆料均匀涂覆在碳纸上, 自然挥发 NMP 后, 放入真空干燥箱中 60°C 干燥 12 h。所得电极片用切片机压成直径 12 mm 的圆片, 作为正极备用。

2.2 电解质的制备

2.2.1 原位 ZGA 水凝胶

分别称取 8.630 g 七水硫酸锌和 1.818 g 丙烯

酰胺, 溶于 8.460 g 甘油和去离子水的混合溶液, 甘油与水的质量比为 1:5。混合均匀后加入 400 μ L 乙腈, 充分搅拌后再加入 140 μ L *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺溶液 (10 mg/mL) 作为交联剂, 然后加入 230 μ L 过硫酸铵溶液 (20 mg/mL) 作为引发剂, 形成水凝胶前体溶液。

将适量前体溶液滴在锌片表面, 将相同大小的锌片放置在液滴顶部, 形成“Zn/前体溶液/Zn”结构。Zn 和过硫酸铵发生氧化还原反应可以产生 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基, 引发前体溶液中丙烯酰胺的聚合。室温环境下静置约 10 min, 锌片之间的前体溶液转化为 ZGA 水凝胶, 即原位 ZGA 水凝胶, 形成“Zn/原位 ZGA/Zn”结构, 如图 2 所示。

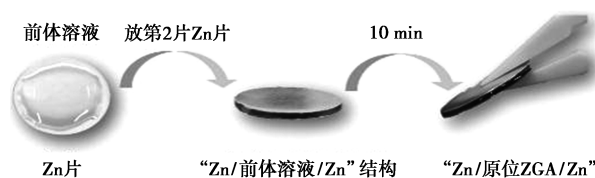


图 2 原位 ZGA 水凝胶电解质的制备示意图

2.2.2 非原位 ZGA 水凝胶

非原位 ZGA 水凝胶前体溶液的制备方法与原位 ZGA 一致。将前体溶液搅拌均匀倒入培养皿中, 在真空干燥箱中 60°C 干燥 2 h, 得到非原位 ZGA 水凝胶电解质。

2.3 电池的制备

2.3.1 原位 ZGA 全电池的制备

将 NVO 正极片在 3.6 mmol/L $FeSO_4$ 和 2 mol/L $ZnSO_4$ 的混合溶液中浸泡 6 h。将适量前体溶液滴在 Zn 片表面, 同时将浸泡后的正极片放置于液滴顶部形成“Zn/前体溶液/NVO”夹持结构。 Fe^{2+} 作为还原剂与过硫酸铵反应生成 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基, 凝胶的前体溶液在 Fe^{2+} 和 Zn 负极的共同作用下原位聚合。待前体溶液原位聚合成凝胶后, 与电池壳、弹片和垫片组装成原位全电池备用。

2.3.2 非原位 ZGA 全电池的制备

将 NVO、锌片和非原位 ZGA 水凝胶分别用作正极、负极和电解质。将 ZGA 水凝胶裁成与锌片大小一致, 夹持在锌片和 NVO 正极片之间, 放置在负极壳中央, 使锌片与负极壳贴合。随后, 在上方分别放置不锈钢垫片、弹片和正极壳。最后使用电池封装机在 50~60 MPa 的压强下将电池压实, 得到 Zn//NVO 扣式非原位 ZGA 全电池。

类似方法可以制备基于原位和非原位 ZGA 的 Zn//Zn 对称电池和 Zn//Cu 半电池, 如图 3 所示。

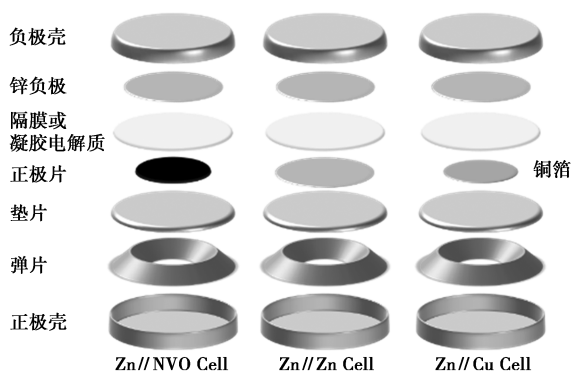
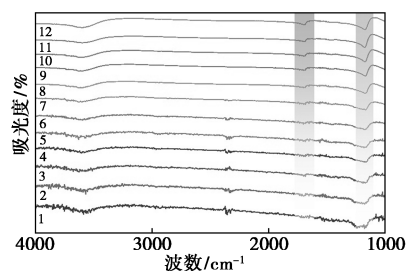


图3 电池组装示意图



1—0 min;2—1 min;3—2 min;4—3 min;5—4 min;6—5 min;
7—10 min;8—20 min;9—30 min;10—40 min;11—50 min;
12—固体

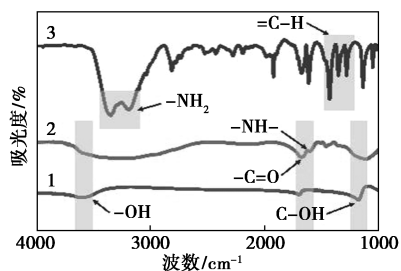
图5 原位水凝胶聚合过程中的原位红外曲线

3 结果与分析

3.1 ZGA 凝胶的表征

3.1.1 红外光谱

对 ZGA 水凝胶、丙烯酰胺粉末进行红外光谱测试,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,原位 ZGA 水凝胶具有与非原位 ZGA 水凝胶几乎一致的结构。丙烯酰胺单体在 1429 、 1357 cm^{-1} 和 1283 cm^{-1} 处的 $=\text{C}-\text{H}$ 键在聚合成凝胶后消失;位于 3192 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动和 1600 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}-$ 弯曲振动消失,说明聚合反应是属于丙烯酰胺和 N,N -亚甲基双丙烯酰胺之间的交联反应;水凝胶位于 $3300\sim 3589$ cm^{-1} 处的波段对应于氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动。原位 ZGA 水凝胶中位于 1170 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{OH}$ 峰证实了甘油的存在^[17]。



1—原位 ZGA;2—非原位 ZGA;3—丙烯酰胺粉末

图4 丙烯酰胺和 ZGA 水凝胶的红外光谱图

图 5 为水凝胶前体溶液在锌片上聚合过程的原位红外光谱图。可以看出,位于 1666 cm^{-1} 波长的 $\text{C}-\text{OH}$ 峰随时间延长逐渐增强, 1686 cm^{-1} 处峰的出现对应于电解质中 $\text{C}=\text{O}$ 键,也随时间逐渐增强, 3303 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{H}$ 峰随时间增加逐渐左移,说明 Zn^{2+} 与羟基之间逐渐形成配位键^[18]。

3.1.2 扫描电镜

通过氩离子截面抛光仪将非原位水凝胶和原位水凝胶与锌片结合处切割,对断面处采用扫描电镜

SEM 进行表征,结果如图 6 和图 7 所示。从图 6 可以看出,非原位 ZGA 水凝胶与 Zn 阳极界面结合不够紧密,明显存在间隙或气泡,可能导致表面电场不均匀,加剧副反应^[19]。

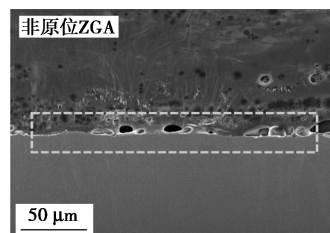


图6 非原位 ZGA 与锌阳极接触界面 SEM 图

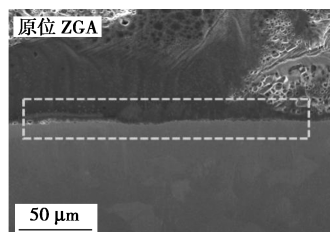


图7 原位 ZGA 与锌阳极接触界面 SEM 图

从图 7 可以看出,原位 ZGA 水凝胶与电极的结合界面十分紧密,没有明显空隙或气泡,说明原位法制备水凝胶能够获得良好的电极-电解质接触界面。

3.2 锌阳极的表征

在原位 ZGA 水凝胶形成过程中,阳极表面 Zn 被氧化成为 Zn^{2+} ,原位 ZGA 的形成不仅会增强电极-电解质界面的结合力,一定程度上还能够消除阳极表面的细小凹陷和划痕,从而抑制不均匀的表面引起的高过电位和不均匀电场。通过 SEM 观察了原位 ZGA 电解质组装的 Zn//Zn 对称电池在电流密度为 2.0 mA/cm^2 下经历 40 次循环后锌阳极表面的形貌,如图 8 所示。锌阳极表面显示出特定的纹理,可以观察到明显的片状沉积物的堆叠,片层之间的紧密排列,有利于 Zn^{2+} 在阳极的均匀沉积。

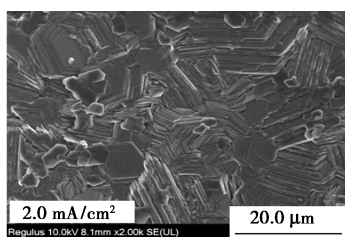


图 8 锌阳极表面的 SEM 图

3.3 对称电池的循环稳定性

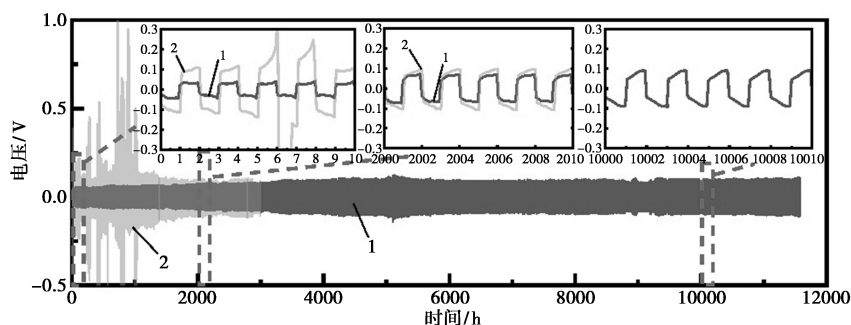
对称电池的寿命和整体电压滞后是衡量锌阳极稳定性和“枝晶”抑制能力的重要参数^[20]。测试了原位制备 ZGA 水凝胶组装的 Zn//Zn 对称电池的循环稳定性,并与非原位 ZGA 水凝胶组装的电池进行了对比,结果如图 9 所示。从图 9(a)可以看出,在 0.2 mA/cm² 的电流密度和 0.2 mAh/cm² 面积容量条件下,由非原位 ZGA 凝胶组装成的对称电池在循环的初始阶段表现出不稳定的电镀/剥离过程,极化电压剧烈波动,在 1 000 h 后才逐渐稳定下来。原位 ZGA 水凝胶装成的对称电池表现出相对超长的循环寿命,实验中已经循环超过 11 580 h (>482 d),并表现出稳定且较低的极化电压。如表 1 所列,与初始循环过程的滞后电压(34 mV)相比,滞后电压的增长主要发生在前 4 000 h 内,后续极化

电压基本稳定在 90 mV 左右,表明电极-电解质界面十分稳定。

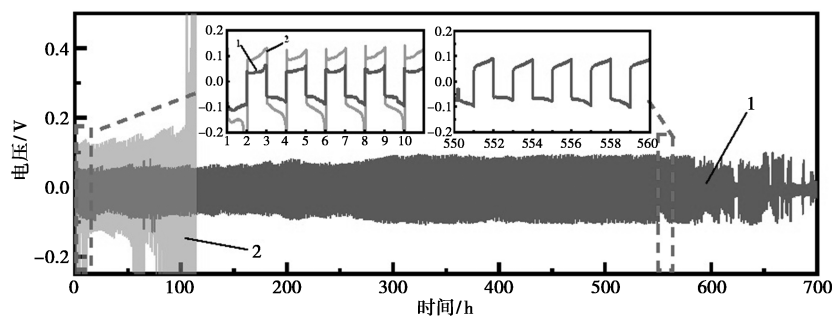
表 1 基于原位 ZGA 水凝胶组装的对称电池循环滞后电压

循环时间/h	1	2000	4000	6000	8000	10000
滞后电压/mV	34	75	92	90	90	90

如图 9(b)所示,在相对更高的电流密度(2 mA/cm²)和面积容量(2 mAh/cm²)下,基于原位 ZGA 组装的对称电池依旧能稳定循环超过 600 h,约为非原位 ZGA 对称电池寿命的 6 倍;原位和非原位 ZGA 组装的对称电池循环 50 h 的滞后电压分别为 62 mV 和 134 mV。与 0.2 mA/cm² 电流密度下稳定的滞后电压相比,随着循环电流的增加,非原位 ZGA 对称电池的滞后电压大幅度增加,从 93 mV (0.2 mA/cm² 电流密度下循环 2 000 h)增加到了 134 mV(2.0 mA/cm² 电流密度下循环 50 h),增幅超过 44%。而原位 ZGA 对称电池仅从 47 mV (0.2 mA/cm² 电流密度下循环 50 h)略微增长到了 62 mV(2.0 mA/cm² 电流密度下循环 50 h)。更低的极化电压有利于电池整体的能量密度^[21],说明原位制备 ZGA 水凝胶更具优势。



(a) 0.2 mA/cm² 电流密度和 0.2 mAh/cm² 面积容量条件下



(b) 2.0 mA/cm² 电流密度和 2.0 mAh/cm² 面积容量条件下

1—原位 ZGA; 2—非原位 ZGA

图 9 原位和非原位 ZGA 对称电池的长循环性能

放电深度(depth of discharge, DOD)定义为电极所涉及的容量相对于锌阳极总容量的百分比^[22],也

是评估池性能的一个重要指标,反映锌阳极在实际条件下的利用率和适用性,可根据式(1)、(2)计算。

$$DOD = [y / (C_{Zn, volume} \cdot x \times 10^{-4})] \times 100\% = (y / 0.585x) \times 100\% \quad (1)$$

$$C_{Zn, volume} = (\rho \cdot C_{Zn, mass}) / (3.6 \times M) \approx 5854 \text{ mAh/cm}^3 \quad (2)$$

其中, y 为电化学测试中 Zn 阳极面积容量, mAh/cm^2 ; x 为锌阳极使用的锌片厚度, μm ; ρ 为 Zn 金属的密度, $\rho = 7.14 \text{ g/cm}^3$; M 为锌的相对原子质量; 3.6 指的是将理论比容量 C/g 转换为 mAh/g 的系数。

阳极过量的 Zn 可以不断补充反应所需的活性 Zn 从而减少由于“死 Zn”和“枝晶”等副反应的消耗带来的损失。图 10 所示为原位 ZGA 组装的对称电池在电流密度为 0.5 mA/cm^2 、面积容量为 5 mAh/cm^2 条件下的长循环性能, 计算得到原位 ZGA 对称电池放电深度约为 8.5%, 在 0.5 mA/cm^2 电流密度下依然能够稳定循环超 2 000 h, 说明原位 ZGA 能够实现大量的 Zn 电镀或剥离, 进一步证明了原位形成的电极-电解质界面具有强韧的结合能力, 实现具备优异稳定性的锌阳极。

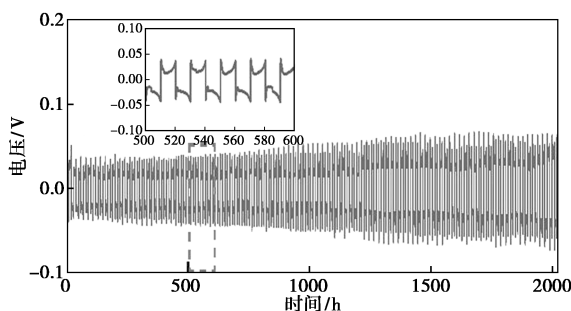


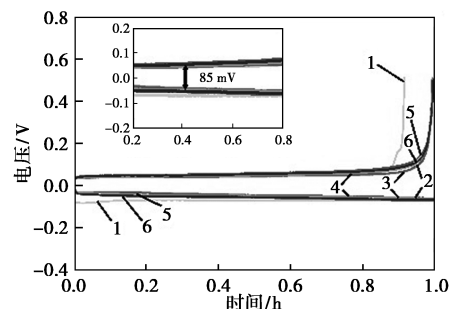
图 10 原位 ZGA 对称电池的长循环性能

3.4 电池的可逆性

使用原位 ZGA 组装的 Zn//Cu 非对称电池进一步测试了 Zn^{2+} 电镀/剥离的可逆性, 结果如图 11 所示。从图 11(a) 可以看出, 使用原位 ZGA 组装的电池在不同循环次数下的电压-时间曲线具有良好的重合性, 而非原位 ZGA 组装的电池的容量-电压曲线呈现较为分散的状态, 如图 11(b); 随着电镀/剥离过程的进行, 电极上副产物的生成导致滞后电压不断增加。对于原位 ZGA 电池, 初始循环的滞后电压为 85 mV, 即使在 100 次电镀/剥离过程后也基本保持不变, 而非原位 ZGA 电池循环过程中的滞后电压由 109 mV 逐渐增大。

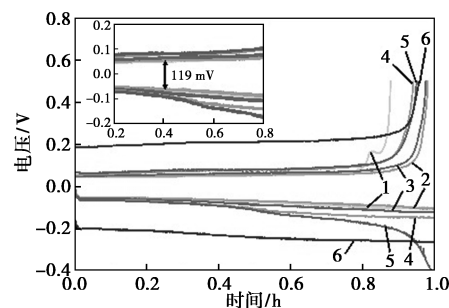
如图 11(c) 所示, 在 1.0 mA/cm^2 电流密度下, 原位 ZGA 在 100 个电镀/剥离循环过程中保持了 99% 以上的库仑效率, 而非原位 ZGA 在 0.5 mA/cm^2 电流密度下, 整个循环过程中平均库仑效率约为 94%, 并且在第 50 圈循环后库仑效率明显下降。说

明原位制备的 ZGA 水凝胶电解质一定程度上能够抑制“枝晶”生长和副产物的生成。



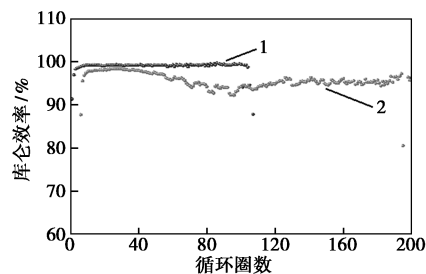
1—第 1 圈; 2—第 10 圈; 3—第 20 圈; 4—第 50 圈; 5—第 80 圈; 6—第 100 圈

(a) 1 mA/cm^2 下原位 ZGA 电池电压-时间曲线图



1—第 7 圈; 2—第 20 圈; 3—第 50 圈; 4—第 100 圈; 5—第 150 圈; 6—第 200 圈

(b) 0.5 mA/cm^2 下非原位 ZGA 电池电压-时间曲线图



1—原位 ZGA; 2—非原位 ZGA

(c) 库仑效率

图 11 Zn//Cu 电池的可逆性

3.5 全电池的电化学性能

为了探究 2 种方法制备的 ZGA 水凝胶电解质对电池性能的影响, 分别组装了 Zn//NVO 全电池并在室温下进行电化学性能测试。图 12(a) 为 1 mV/s 下 2 种全电池的 CV 曲线, 可以看出 2 种全电池的循环伏安曲线整体形状相似, 说明原位制备 ZGA 水凝胶电解质对锌离子的存储机制并没有明显影响。

如图 12(b) 所示, 在 1.0 A/g 电流密度下, 原位 ZGA 和非原位 ZGA 组装的全电池具有相似的初始比容量, 随后非原位 ZGA 全电池的比容量骤降, 50 次充放电循环后比容量下降速率放缓, 原位 ZGA 全

电池也具有相同的趋势。2 种全电池的库仑效率在 200 次循环中均稳定保持在 99% 以上,说明原位制备电解质方法总体不会影响全电池的性能。

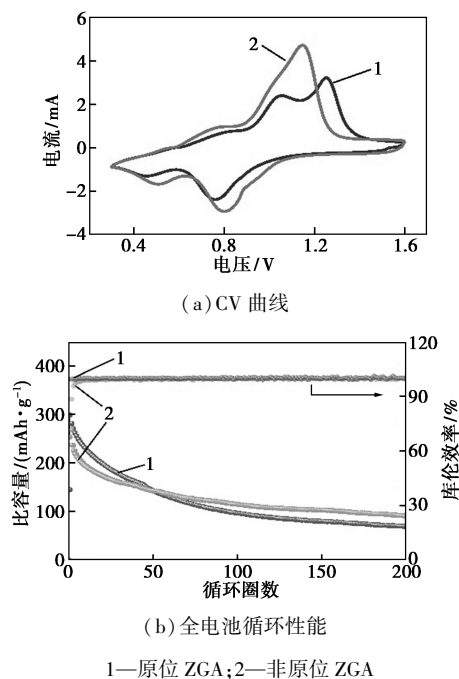


图 12 原位和非原位 ZGA 组装的 Zn//NVO 全电池性能

4 结论

使用一种室温原位聚合法制备了 ZGA 水凝胶电解质,并与非原位法制备的 ZGA 水凝胶电解质进行各方面比较,主要结论如下。

(1) 该方法简化了凝胶电解质电池的制备流程,增强了电极-电解质界面结合能力。通过 SEM 分析证明原位法制备的电极-电解质界面结合更紧密。

(2) 通过该室温原位聚合法组装的 Zn//Zn 对称电池在 0.2 mA/cm^2 电流密度、 0.2 mAh/cm^2 面积容量下具有超过 11 580 h ($>482 \text{ d}$) 的超长寿命,即使在电流密度为 0.5 mA/cm^2 、DOD 为 8.5% 条件下也具有超 2 000 h 的稳定性。

(3) 使用原位 ZGA 组装的 Zn//Cu 半电池具有 85 mV 的低极化电压和稳定在 99% 的平均库仑效率,证明了原位制备 ZGA 水凝胶电解质能够提高电池稳定性。

参考文献

[1] 李雪艳,张蒙茜,裴文乐,等.以聚丙烯酰胺为电解液添加剂稳定金属锌负极[J].材料导报,2024,38(15):253-257.

[2] 梅蕊,李琦茜,代新威,等.水系锌离子电池性能优化的研究进展[J].精细石油化工进展,2024,25(3):35-42.

[3] 王娜.水系锌离子电池电解液添加剂研究进展[J].化工设计通讯,2024,50(9):121-123.

[4] 练国峰,刘欣欣,张欢,等.水系锌离子电池正极材料的制备和电化学性能研究[J].化工管理,2024(24):165-168.

[5] 刘超群,崔心蕾,王哲禹,等.水系锌离子电池钒基氧化物正极材料研究进展[J].化工新型材料,2025,53(5):1-8.

[6] 王德强.水系锌离子电池钒基正极材料研究进展[J].辽宁化工,2024,53(7):1108-1110.

[7] Aslam M K, Hussain I, Hussain T, et al. How to improve Zn-ion batteries performance; Innovative strategies for the optimization of Zn anode[J]. Materials Today Chemistry, 2024, 42: 102429.

[8] 杨春喜,马芳,卫博慧,等.水系锌离子电池负极添加剂研究进展[J].电源技术,2024,48(7):1184-1197.

[9] 谢志莹,郑新华,王明明,等.水系锌离子电池[J].化学进展,2023,35(11):1701-1726.

[10] 张微,刘晓旭,盛大伟,等.水系锌离子电池电解液的溶剂化结构调控策略[J].中国科学:化学,2024,54(12):2547-2564.

[11] 郑微,曲冬阳,孙中辉,等.锌离子电池的锌金属负极和电解液的研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2025,45(3):1-16.

[12] 章炜,夏欢,曹昕,等.柔性锌离子电池水凝胶电解质研究进展[J].有机化学,2024,44(1):148-158.

[13] 赵晴,丁玉寅,陆继鑫,等.锌离子电池常用电解质种类及研究进展[J].化工科技,2023,31(1):74-81.

[14] 杨舫,吴朝军,陈业红.锂离子电池中凝胶聚合物电解质研究进展[J].中国造纸,2024,43(11):116-125.

[15] Chen L Y, Xiao T, Yang J L, et al. In-situ spontaneous electropolymerization enables robust hydrogel electrolyte interfaces in aqueous batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 63(21): e202400230.

[16] Li C Y, Wang J L, Zhang D T, et al. In-situ physical/chemical cross-linked hydrogel electrolyte achieving ultra-stable zinc anode-electrolyte interface towards dendrite-free zinc ion battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 97: 342-351.

[17] Wei T, Ren Y, Li Z, et al. Bonding interaction regulation in hydrogel electrolyte enable dendrite-free aqueous zinc-ion batteries from -20 to 60°C [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134646.

[18] Zhang B, Qin L, Fang Y, et al. Tuning Zn^{2+} coordination tunnel by hierarchical gel electrolyte for dendrite-free zinc anode[J]. Science Bulletin, 2022, 67(9): 955-962.

[19] Qin Y, Li H, Han C, et al. Chemical welding of the electrode-electrolyte interface by Zn-metal-initiated in situ gelation for ultralong-life Zn-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2022, 34(44): 2207118.

[20] Li Q, Chen A, Wang D, et al. "Soft shorts" hidden in zinc metal anode research[J]. Joule, 2022, 6(2): 273-279.

[21] Cao W, Zhang J, Li H. Batteries with high theoretical energy densities[J]. Energy Storage Materials, 2020, 26: 46-55.

[22] Zhang X, Zhang L, Jia X, et al. Design strategies for aqueous zinc metal batteries with high zinc utilization: From metal anodes to anode-free structures [J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 75. ■