

# 燕麦肽电解液添加剂实现高性能水系锌负极

游 巍\*, 蔡天旭, 林梓滢, 彭逸钊

湖南工业大学材料科学与工程学院, 湖南 株洲

收稿日期: 2026年3月21日; 录用日期: 2026年4月15日; 发布日期: 2026年4月24日

## 摘 要

水系锌离子电池以其高的理论容量、安全性、低成本和环境友好性在未来储能设备中显示出巨大的应用前景。然而, 锌负极易发生析氢、自腐蚀与枝晶生长, 导致极化加剧和寿命衰减。本文在常规2 M ZnSO<sub>4</sub> 电解液中引入微量天然燕麦肽(OP)作为添加剂, 比较不同浓度对锌界面稳定性的影响, 并通过组装锌锌对称电池(Zn||Zn)、锌铜半电池(Zn||Cu)与锌碘(Zn-I<sub>2</sub>)全电池进行验证。结果表明, 1% OP可显著降低锌腐蚀与界面阻抗, 同时提高析氢相关反应过电位, 有效抑制副反应。Zn||Zn对称电池在1 mA·cm<sup>-2</sup>/1mAh·cm<sup>-2</sup>下稳定运行超过2400 h; Zn-I<sub>2</sub>电池表现出更优倍率与耐久性, 在1 A·g<sup>-1</sup>下实现30,000圈超长稳定循环, 即使在5 A·g<sup>-1</sup>的大电流下也能保持20,000圈长循环。以上结果表明OP是一种极具可行性的锌离子电池电解液添加剂, 该策略为长寿命锌离子电池提供了富有前景的实现途径。

## 关键词

水系锌碘电池, 锌负极, 燕麦肽添加剂, 界面稳定, 枝晶抑制, 长循环

# Oat Peptide Electrolyte Additives Enable High-Performance Aqueous Zinc Anodes

Wei You\*, Tianxu Cai, Ziyang Lin, Yifan Peng

School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan

Received: March 21, 2026; accepted: April 15, 2026; published: April 24, 2026

## Abstract

Aqueous zinc-ion batteries have demonstrated significant application potential in future energy-storage devices owing to their high theoretical capacity, safety, low cost, and environmental friendliness. Nevertheless, the zinc anode is susceptible to hydrogen evolution, self-corrosion, and dendrite

\*第一作者。

文章引用: 游巍, 蔡天旭, 林梓滢, 彭逸钊. 燕麦肽电解液添加剂实现高性能水系锌负极[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(4): 541-555. DOI: 10.12677/aep.2026.164054

growth, which result in increased polarization and a shortened lifespan. In this research, a minute quantity of natural oat peptide (OP) was introduced as an additive into the conventional 2 M ZnSO<sub>4</sub> electrolyte, and the impacts of different concentrations on the stability of the zinc interface were examined. The outcomes were verified by assembling Zn||Zn symmetric cells, Zn||Cu half-cells, and Zn-I<sub>2</sub> full-cells. The results indicate that 1% OP can notably reduce zinc corrosion and interface impedance, while augmenting the overpotential of hydrogen-evolution-related reactions, effectively suppressing side reactions. The Zn||Zn symmetric cell can operate stably for over 2400 h at 1 mA·cm<sup>-2</sup>/1mAh·cm<sup>-2</sup>; the Zn-I<sub>2</sub> battery exhibits excellent rate performance and durability, achieving an ultra-long stable cycle of 30,000 cycles at 1 A·g<sup>-1</sup>, and maintaining a long cycle of 20,000 cycles even at a high current of 5 A·g<sup>-1</sup>. These findings suggest that OP is a highly viable additive for zinc-ion battery electrolytes, and this strategy offers a promising solution for long-life zinc-ion batteries.

## Keywords

Aqueous Zinc-Iodine Battery, Zinc Anode, Oat Peptide Additive, Interface Stability, Dendrite Inhibition, Long Cycle Life

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

人类社会的快速发展导致对煤炭、石油等一次化石能源的需求不断增加，但化石燃料的开采和燃烧会对生态环境造成严重污染，因此，寻找高效、清洁且可持续的清洁能源成为当务之急[1][2]。在面向大规模储能的二次电池体系中，水系锌离子电池因原料可得性与成本、安全属性等综合优势而受到持续关注。锌金属负极具备较高的理论容量与相对合适的氧化还原电位，使其在水系电解液中具有较好的应用潜力[3]-[6]然而，锌负极在长期循环中往往面临界面不稳定：一方面，反复沉积/剥离易诱发枝晶形貌演化；另一方面，水系环境下的析氢等寄生反应以及局部 pH 波动引起的副产物沉积[7]-[10]会共同导致电极极化加剧、库仑效率下降，严重时还可能触发隔膜刺穿短路与寿命快速衰退等[11]。针对上述问题，研究者们提出了多种稳定锌负极的方案，其中通过电解液添加剂进行界面调控被认为兼具工程可行性与成本优势。添加剂的基本逻辑是利用分子在锌表面的优先吸附或界面络合作用，改变 Zn<sup>2+</sup>的溶剂化与迁移行为，进而影响成核能垒与沉积均匀性，从源头降低枝晶生长倾向并抑制副反应。

目前，在电解液中引入少量有机添加剂已成为稳定锌负极的常用途径之一。这类添加剂可通过界面吸附和溶剂化结构调控，诱导 Zn<sup>2+</sup>均匀成核与沉积，从而抑制枝晶生长并减轻析氢等副反应[12]。近年来，研究发现，含羟基的有机分子能够借助与锌表面及水分子的相互作用，优先富集于负极界面，并形成具有保护作用的缓冲层或离子调控层，进而优化局部离子分布与锌沉积行为[13]。以 Shang 等的研究为例，丙二醇作为电解液添加剂，即使在较低添加量下也能有效改善锌沉积形貌，减少枝晶生长，并抑制析氢反应，从而显著提升锌负极的循环稳定性[14]。然而，对于羟基数量有限的小分子醇类添加剂而言，若仅通过提高添加剂浓度来增强改性效果，往往会导致电解液黏度增大、离子电导率下降以及传质过程受限，因此需要在界面稳定化作用与离子传输性能之间进行权衡。这一表述与近年的综述和代表性实验研究结论一致。为克服这一局限，研究者们开始关注多羟基分子，因其含有更多羟基，可以在较低用量下达到相似的改性效果。例如，Qiu 等[15]将 0.5 mol/L 的山梨醇引入传统 ZnSO<sub>4</sub>(ZSO)电解液中，成功诱导了锌沿(002)晶面的优先生长，实现了稳定可逆的沉积行为，抑制了枝晶的形成。尽管山梨醇能够在

一定程度上改善锌负极沉积/剥离过程的可逆性, 但仍依赖该类调控策略, 仍难以充分满足水系锌离子电池在长循环条件下对负极界面稳定性的更高要求。除羟基分子外, 研究表明, 含羧基官能团的有机添加剂同样能够通过调控溶剂化结构和界面化学环境, 提升锌负极的稳定性, 并抑制析氢、腐蚀等副反应[16]。以 Zhang 等的研究为例, 在 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 电解液中加入 0.1 mol/L 琥珀酸后, 添加剂可优先吸附于锌负极表面, 并协同调节界面环境与 Zn<sup>2+</sup> 的沉积行为, 从而缓解副反应、促进锌的均匀沉积, 最终提高电池的可逆性和循环稳定性[17][18]。基于上述研究进展, 未来可进一步开发一种兼具羟基、羧基以及其他功能官能团的多功能添加剂, 以期协同诱导锌离子的均匀沉积, 减缓腐蚀, 抑制枝晶生长, 并降低极化效应, 为水系锌离子电池的性能提升提供新思路[19]-[22]。

基于此, 本文在硫酸锌电解液中引入了含有多种功能官能团(羧基、羟基、肽键、酰胺基等)的绿色电解液添加剂燕麦肽(OP)。其中, 羧基、羟基等可与锌离子配位, 改变锌离子的溶剂化壳层组成, 降低水分子的活性, 减少锌负极表面的副反应; 肽链可通过官能团与电极表面相互作用, 形成保护层, 抑制电极材料的溶解或结构退化, 延长电池寿命; 氨基、羧基和羟基等官能团可通过氢键、静电作用或化学吸附与碘以及多碘化物结合, 减少碘的穿梭效应, 提高电池的循环稳定性。由此可见, 基于 OP 添加剂构建的电解液体系显著提升了电池的循环耐久性。其中, Zn||Zn 对称电池在 1 mA/cm<sup>2</sup> 和 1 mAh/cm<sup>2</sup> 的测试条件下可稳定运行 2500 h 以上; 而 Zn||I<sub>2</sub> 全电池在 5 A/g 下亦可实现超过 20,000 次的长循环。该研究说明, 有机添加剂在优化锌负极界面和提升电池整体性能方面具有重要作用, 并为高性能水系锌离子电池的研究提供了新的思路。

## 2. 实验方法

### 2.1. 电解液制备

首先, 将 ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 溶解于去离子水中, 配制得到 2 mol/L 的 ZnSO<sub>4</sub> 基础电解液。随后, 以燕麦肽(OP)作为电解液添加剂, 分别按照 0.1 wt%、1 wt%和 10 wt%的比例加入上述基础电解液中, 经充分搅拌混合后获得不同组成的改性电解液。所得电解液分别记为 0.1% OP/ZSO、1% OP/ZSO 和 10% OP/ZSO, 并用于后续水系锌离子电池的组装及电化学性能测试。

### 2.2. 电极的制备

将活性炭/碘复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合均匀, 随后加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)并持续搅拌, 制备得到均一浆料。利用 150 μm 刮刀将浆料涂覆于不锈钢网表面, 并在 50°C 真空条件下干燥 8 h 以上。干燥后将电极片冲切为直径 12 mm 的圆片。此外, I<sub>2</sub> 正极的关键参数如下: 碘的理论容量为 211 mAh·g<sup>-1</sup>, 本工作中电极面负载量控制在约 1.5~2.0 mg·cm<sup>-2</sup>, 对应面容量约为 0.3~0.4 mAh·cm<sup>-2</sup>。电极厚度约为 50~70 μm。为保证结果的可重复性, 每组电池至少组装 3 个平行样品并取平均值。在电化学测试前, 所有电池均经过至少 3 圈活化循环, 以稳定界面状态。

### 2.3. 电池的组装

Zn||Zn 对称电池、Zn||Cu 电池和 Zn||I<sub>2</sub> 全电池均采用 CR2025 型纽扣电池在空气气氛下组装。Zn||Zn 对称电池的正负极均为锌箔, 厚度为 100 μm, 直径为 16 mm。Zn||Cu 电池以锌箔和铜箔分别作为负极和正极, 电极直径均为 16 mm。Zn||I<sub>2</sub> 全电池以锌箔为负极、I<sub>2</sub> 电极为正极, 电极直径为 16 mm。上述电池均以玻璃纤维为隔膜, 电解液为 ZSO 或 1% OP/ZSO, 添加量均为 100 μL。

### 2.4. 电化学测试

Tafel 极化、EIS、CV 和 CA 测试均在 CHI604E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行。Tafel

极化测试采用三电极体系进行, 其中 Zn 电极、Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE)分别作为工作电极、对电极和参比电极, 扫描速率设为  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗谱(EIS)测试的频率范围为  $10^{-2}\sim 10^5 \text{ Hz}$ , 交流扰动幅值为  $5 \text{ mV}$ 。CV 和 CA 的测试参数根据具体电池体系设定。循环性能和倍率性能测试在 NEWARE 电池测试系统(CT-4008T-5V50mA-164, 中国新威)上进行。

## 2.5. 材料表征

循环结束后, 将电池拆解并取出锌负极, 用去离子水清洗后干燥。电极材料的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM)进行表征, 晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。XRD 测试采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 扫描范围为  $5^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 锌负极的 XRD 表征

图 1 比较了锌负极分别在空白 ZSO 电解液和含 OP 添加剂电解液中循环 3 圈后的 XRD 图谱。在空白电解液中, 锌负极表面出现了明显的  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  特征衍射信号, 说明循环过程中生成了较多碱式硫酸锌类副产物。而在含 OP 的电解液中, 上述特征峰基本消失, 说明 OP 能够有效抑制  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  的生成。鉴于该物种通常来源于锌负极的腐蚀过程及相关副反应, 上述结果进一步证明, OP 添加剂有助于稳定锌负极界面并减缓寄生反应。

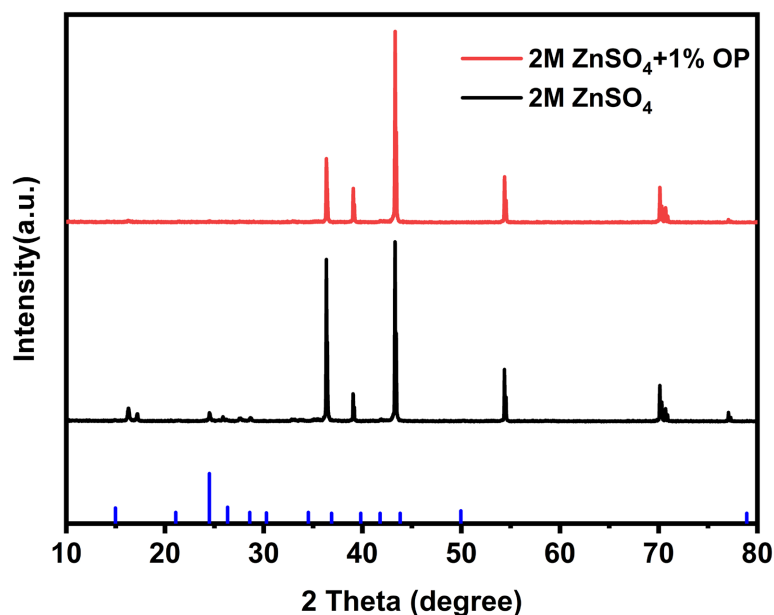
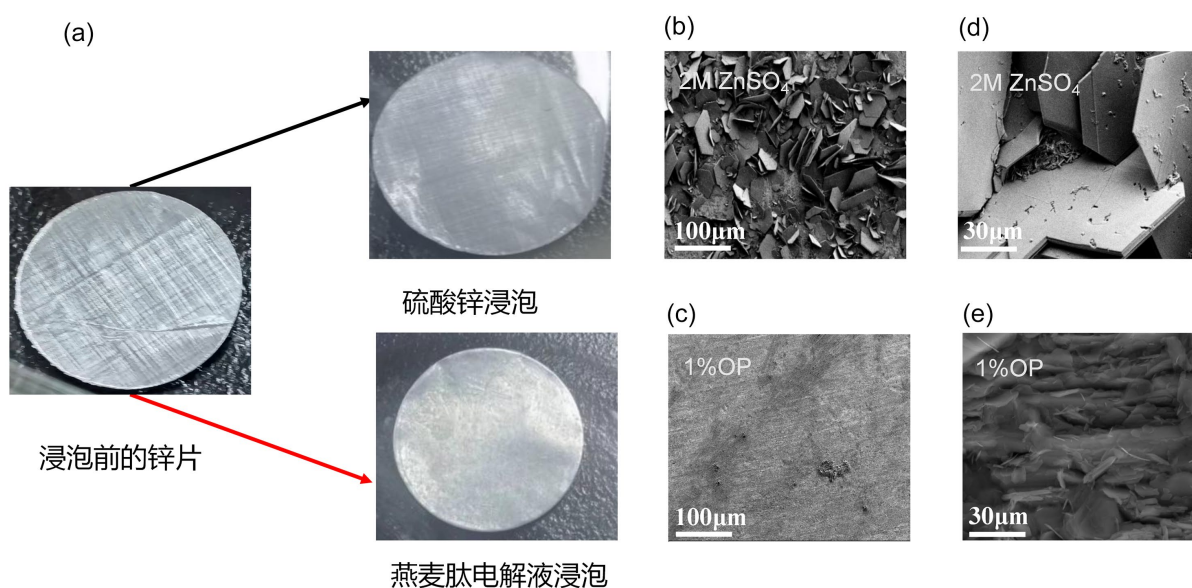


Figure 1. XRD patterns of Zn anodes after cycling in different electrolyte systems  
图 1. 不同电解液体系中循环后锌负极的 XRD 图谱

### 3.2. 锌负极表面形貌分析

为评估不同电解液对锌负极自腐蚀行为的影响, 将锌片分别浸泡于  $\text{ZnSO}_4$  电解液和 1% OP/ZSO 电解液中, 浸泡 7 天后的表面状态如图 2(a)所示。相比于  $\text{ZnSO}_4$  电解液中处理后的锌片, 1% OP/ZSO 电解液中的锌片表面仍保持较为完整的形貌, 未出现明显的腐蚀痕迹, 表明引入 OP 后可在一定程度上减缓锌的自腐蚀过程。



**Figure 2.** Surface morphology characterization of Zn anodes under different electrolyte conditions: (a) optical images of Zn anodes after immersion in ZSO and OP-containing electrolytes, ((b) and (c)) SEM images of Zn anodes after standing for 7 days in blank ZSO and OP-containing electrolytes, respectively, ((d) and (e)) SEM images of Zn anodes after three cycles in blank ZSO and OP-containing electrolytes, respectively

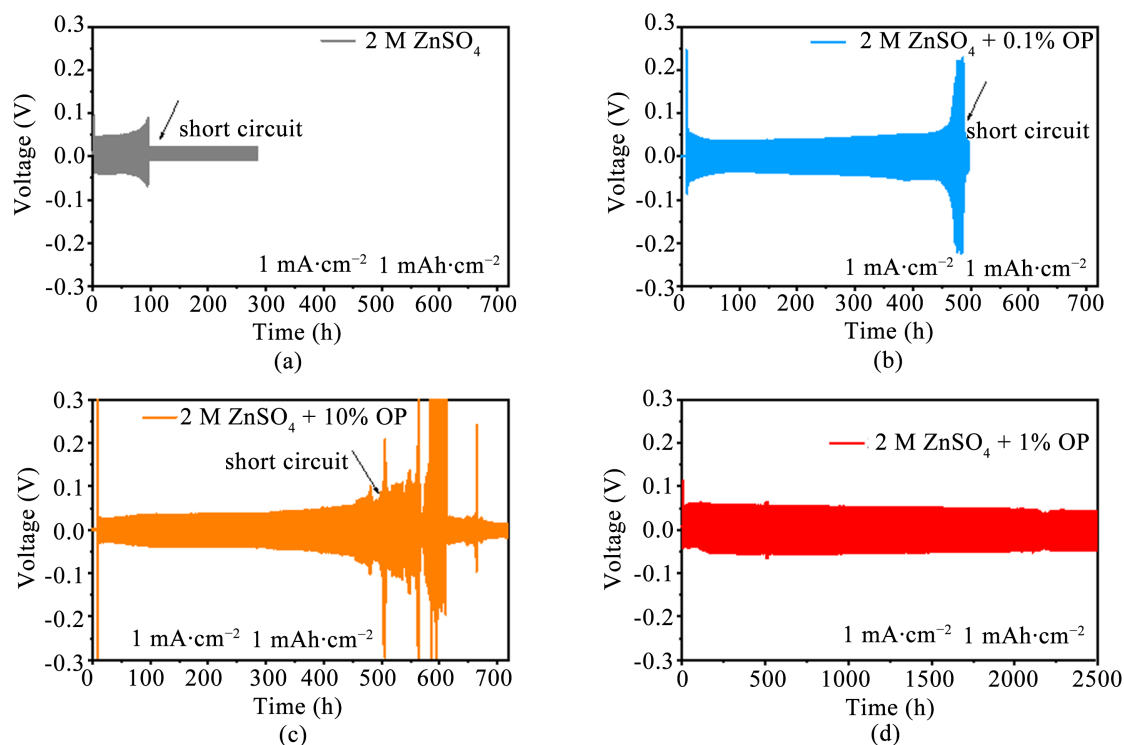
**图 2.** 不同电解液条件下 Zn 负极的表面形貌表征: (a) Zn 负极分别在 ZSO 和含 OP 电解液中浸泡后的光学照片, (b) 和(c) Zn 负极分别在空白 ZSO 和含 OP 电解液中静置 7 天后的 SEM 图像, ((d)和(e)) Zn 负极分别在空白 ZSO 和含 OP 电解液中循环 3 圈后的 SEM 图像

进一步的 SEM 结果如图 2(b)和图 2(c)所示。经 ZSO 电解液浸泡后的锌箔表面附着了大量不规则片状副产物,而在 1% OP/ZSO 电解液中浸泡后的锌箔表面则相对平整,未观察到明显的副产物堆积,说明 OP 添加剂能够有效抑制界面副反应的发生。

循环后的锌负极同样表现出显著差异。如图 2(d)和图 2(e)所示,在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 3 圈后,空白 ZSO 电解液中的锌负极表面出现了明显的枝晶和团聚结构,表明该体系中  $\text{Zn}^{2+}$  沉积过程缺乏有效调控,导致沉积不均并伴随严重副反应。相比之下,含 OP 添加剂电解液中的锌负极表面仍较为致密和平整,未见明显枝晶生长。这说明 OP 的引入有助于优化锌离子的界面沉积行为,促进均匀成核与生长,从而抑制枝晶形成并提升锌负极的界面稳定性。类似的形貌判据在近年来的水系锌电研究中也广泛采用。

### 3.3. 电解液的电化学性能及配方优化

为优化 OP 添加剂的加入比例,分别采用  $2 \text{ mol/L ZnSO}_4$  基础电解液及含不同浓度 OP 的改性电解液组装 Zn||Zn 对称电池,并进行恒流沉积/剥离测试。由图 3 可知,在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度和  $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$  容量条件下,采用空白  $2 \text{ mol/L ZnSO}_4$  电解液的 Zn||Zn 对称电池仅能稳定运行约 80 h,随后发生短路。加入 0.1% OP 后,电池循环寿命提升至约 420 h,表明少量添加剂已能够在一定程度上改善锌负极的沉积/剥离行为。当 OP 浓度进一步提高至 1%时,Zn||Zn 对称电池表现出最佳循环稳定性,稳定循环时间可超过 2500 h。相比之下,当 OP 添加量增至 10%时,电池寿命反而下降至约 500 h,且随着循环的进行,电压波动逐渐加剧,最终导致电池短路。上述结果表明,OP 添加剂的引入存在明显的最优浓度范围;适量添加有利于促进  $\text{Zn}^{2+}$  的均匀沉积并抑制界面副反应,而过高浓度则可能对离子传输和界面反应动力学产生不利影响,从而削弱电池的循环稳定性。



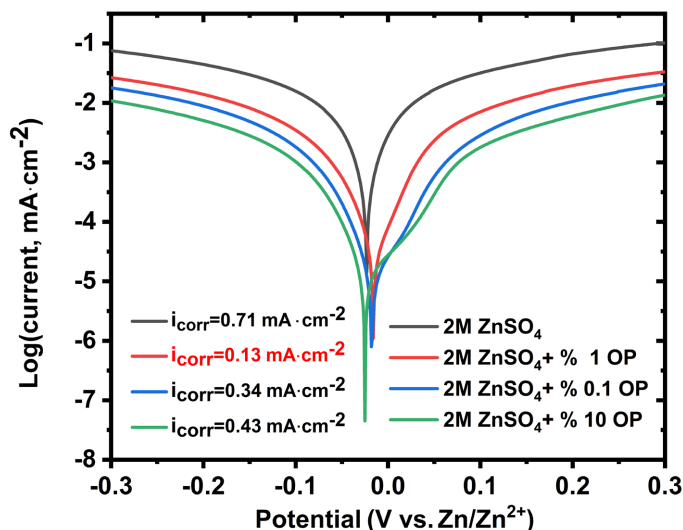
(a) 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub>, (b) 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> + 0.1% OP, (c) 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> + 10% OP, (d) 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> + 1% OP.

**Figure 3.** Cycling stability of different Zn||Zn symmetric cells at 1 mA·cm<sup>-2</sup> and 1 mAh·cm<sup>-2</sup>

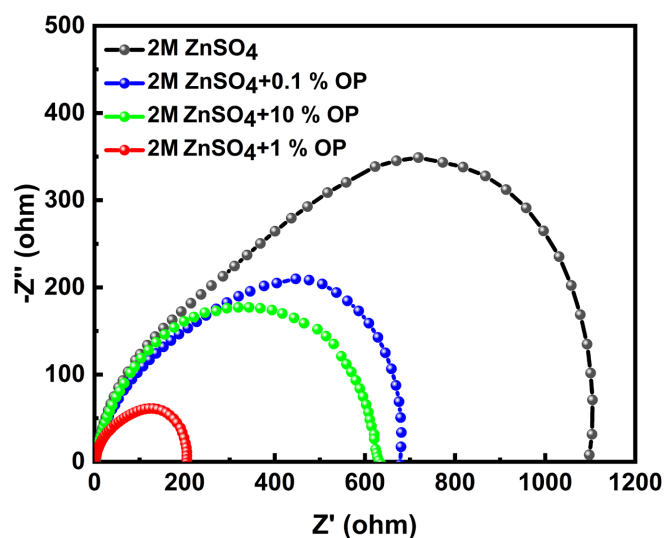
**图 3.** 不同 Zn||Zn 对称电池在 1 mA·cm<sup>-2</sup> 和 1 mAh·cm<sup>-2</sup> 条件下的循环稳定性

如图 4 所示, 对比了 Zn||Zn 对称电池在 2 M ZnSO<sub>4</sub> 及加入不同浓度 OP (0.1%, 1%, 10%) 电解液中的 Tafel 极化行为。通过 Tafel 外推得到的腐蚀电流密度( $i_{corr}$ )分别为: 纯 2 M ZnSO<sub>4</sub> 为 0.71 mA·cm<sup>-2</sup>, 0.1% OP 为 0.34 mA·cm<sup>-2</sup>, 1% OP 为 0.13 mA·cm<sup>-2</sup>, 10% OP 为 0.43 mA·cm<sup>-2</sup>。与空白电解液相比, 加入 OP 后曲线整体电流降低, 说明 Zn 电极界面副反应(如自腐蚀/析氢等)受到抑制; 其中 1% OP 的  $i_{corr}$  最小, 相当于将腐蚀电流从 0.71 降至 0.13 mA·cm<sup>-2</sup>, 降低约 81.7%, 表明其对 Zn 界面的保护最为显著。0.1% OP 虽能降低  $i_{corr}$  (约降低 52.1%), 但抑制效果弱于 1%, 推测与添加剂在电极表面覆盖/吸附不充分有关; 当浓度提高到 10% 时,  $i_{corr}$  回升至 0.43 mA·cm<sup>-2</sup> (仍较空白降低约 39.4%), 可能与过量添加导致界面膜不均一或传质/电荷转移受扰有关。综上, Tafel 结果从动力学角度表明 1% OP 能最有效降低 Zn 电极腐蚀倾向并提升界面稳定性, 为后续对称电池长循环中更低极化、更少副反应与更高可逆沉积提供了电化学依据。

如图 5 所示, 不同电解液体系下 Zn||Zn 对称电池的 Nyquist 曲线均表现为“高频区截距 + 中频区压扁半圆 + 低频区扩散尾迹”的典型界面响应, 其中中频半圆的直径主要反映 Zn 电极界面的电荷转移/界面膜阻抗大小(常用等效为  $R_{ct}$  与  $R_f$  的综合贡献)。从曲线在  $Z'$  轴上的跨度可直观看出: 2 M ZnSO<sub>4</sub> 的半圆最大, 低频端  $Z'$  可达 1100  $\Omega$ , 表明界面反应动力学最慢、极化最强; 加入 OP 后界面阻抗显著下降, 其中 0.1% OP 的低频端约 700  $\Omega$ , 10% OP 约 ~600  $\Omega$ , 均较空白电解液明显降低; 而 1% OP 的半圆最小, 低频端仅 200  $\Omega$  左右, 说明其能最有效降低 Zn 电极/电解液界面的电荷转移阻力并改善离子传输。该结果表明适量 OP 更可能在 Zn 表面形成更均匀、连续且离子可通的界面层, 从而减少界面副反应与反应不均一性, 提升 Zn 沉积/剥离过程的可逆性与界面稳定性; 同时, 过低(0.1%)或过高(10%)浓度的改善幅度有限, 表明添加剂覆盖不足或界面膜性质/传质条件不理想, 导致阻抗下降不如 1% 体系显著。总体上, EIS 给出的界面动力学趋势与前述 Tafel 中 1% OP 具有最低腐蚀电流密度的结论相互印证。

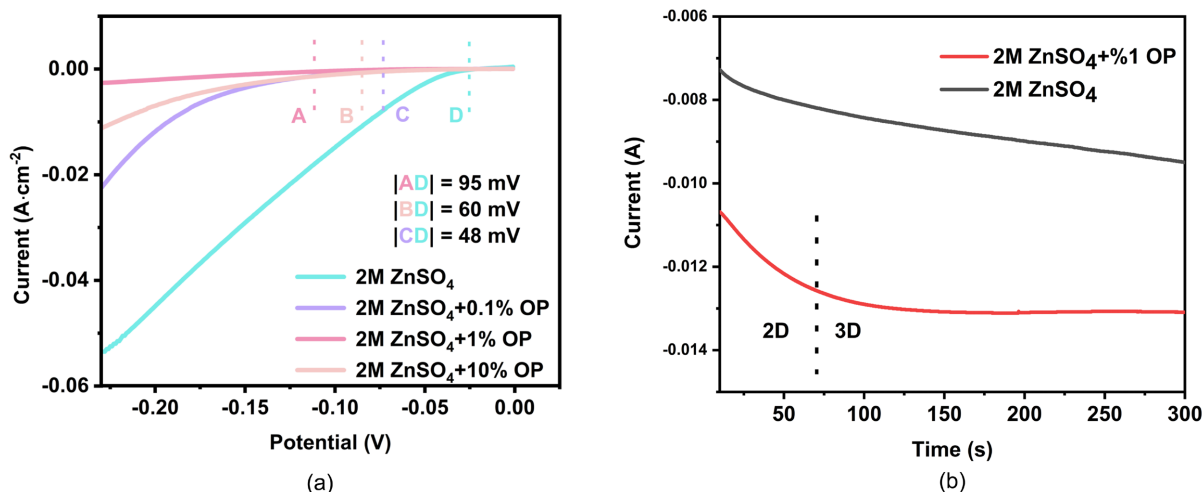


**Figure 4.** Tafel polarization curves of Zn||Zn symmetric cells in blank ZSO and different ZSO-OP electrolytes  
**图 4.** 空白 ZSO 及不同 ZSO-OP 电解液中 Zn||Zn 对称电池的 Tafel 极化曲线



**Figure 5.** EIS spectra of the electrolyte in Zn||Zn symmetric cells at different OP concentrations  
**图 5.** Zn||Zn 对称电池在不同 OP 浓度下电解质的 EIS 图谱

从图 6(a)中的 LSV 曲线可以看出, 不同电解液对锌电极阴极副反应(析氢相关过程)的抑制能力差异明显。空白电解液 ZSO 在电位向负向扫描时阴极电流迅速增大, 在约 $-0.20$  V 附近已出现较大的还原电流响应, 说明界面副反应更容易被触发、动力学更快。加入 OP 后, 曲线整体向“低电流”方向移动: 在相同电位下, 阴极电流密度显著降低, 其中 1%OP 电流最小、曲线最平缓, 表现出最强的副反应抑制效果。进一步以图中 A、B、C、D 标示的特征电位(可理解为某一固定电流密度下的特征点/起始点)比较可见, 相对于 ZSO 的 D 点, 加入 OP 后对应特征电位整体向负向偏移, 分别产生 $|AD| = 95$  mV、 $|BD| = 60$  mV、 $|CD| = 48$  mV 的电位差, 意味着触发同等程度的阴极反应需要更大的过电位。综合来看, LSV 结果表明 1% OP 最能提高阴极副反应的过电位并降低还原电流, 这与其在前述 Tafel (更低  $i_{corr}$ )和 EIS (更小界面阻抗)中体现的界面稳定化趋势是一致的, 说明该浓度更有利于构建稳定、可控的锌负极界面, 构建稳定可控的 Zn/电解液界面, 从而支撑更稳定的沉积/剥离过程。综上所述, 确定 1%为 OP 的最佳浓度。



**Figure 6.** (a) Comparison of linear sweep voltammetry (LSV) curves for Zn||Zn symmetric cells under different electrolyte systems, (b) Comparison of current-area plots under different electrolyte systems

**图 6.** (a) Zn||Zn 对称电池在不同电解液体系下的线性扫描伏安(LSV)曲线对比(电流密度单位:  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), (b) 不同电解液体系下 CA 对比图

图 6(b)为恒电位阶跃下的计时安培法 CA 响应,用于表征 Zn 沉积早期动力学与后续生长过程的稳定性。相比空白 2 M ZnSO<sub>4</sub>, 加入 1% OP 后阴极电流更快进入稳定平台,并在整个测试时间内保持较平稳的电流响应;同时,电流绝对值更大,反映出在相同驱动力下界面电荷转移与 Zn<sup>2+</sup>沉积过程更顺畅。结合图 6(a)中副反应电流被压低、特征电位负移增大的结果可以看出,1% OP 一方面提高了阴极副反应的过电位、降低副反应强度,另一方面维持了 Zn 沉积过程的动力学可进行性与时间稳定性,这为后续 Zn||Zn 长循环中更低极化与更稳定的沉积/剥离行为提供了电化学依据。为阐明 Zn 沉积的成核行为,对图 6(b)的 CA 曲线进行模型分析。基于 Scharifker-Hills 理论,空白 ZSO 体系的曲线呈宽峰特征,更符合 3D 渐进成核,表明沉积过程中持续生成新核,易导致不均匀生长;而 1% OP 体系中电流快速达峰并趋于稳定,更接近 2D 瞬时成核,说明初始阶段形成高密度均匀成核位点,并随后沿平面扩展。该差异表明 OP 可降低成核能垒并提高成核均匀性,使沉积由无序生长转向受控过程,从而有效抑制枝晶形成。

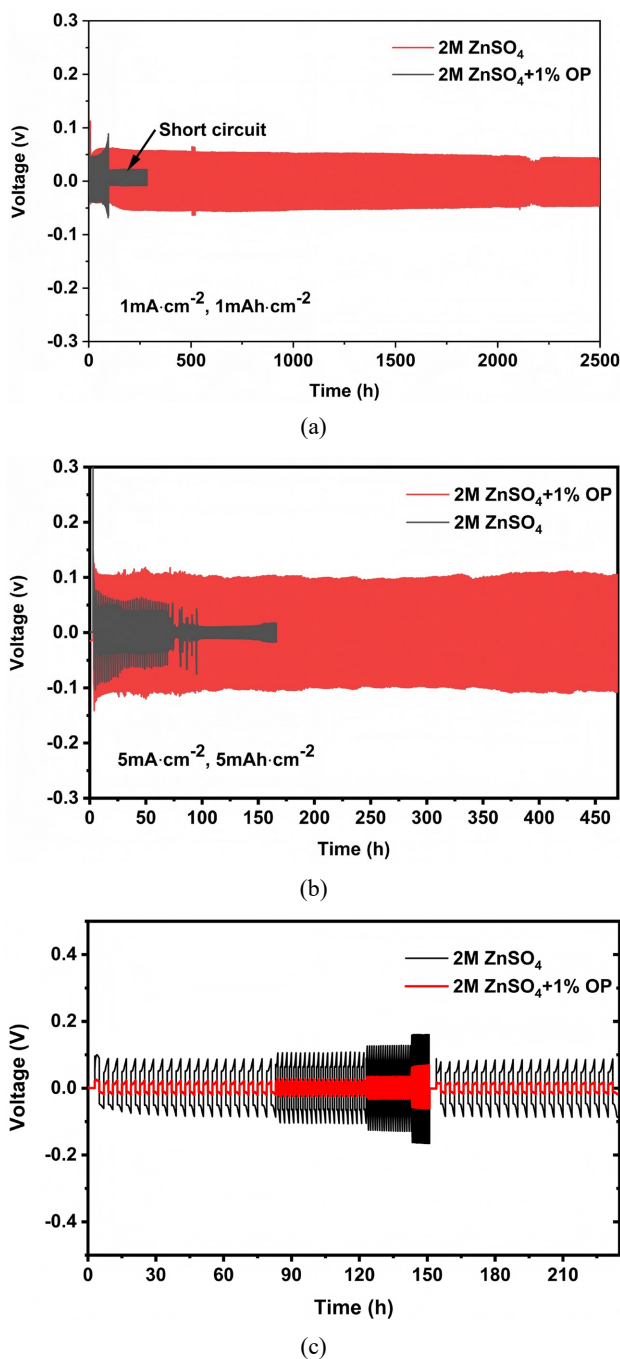
### 3.4. 锌负极电化学性能测试

为了评估不同电解液体系对 Zn 电极沉积/剥离稳定性的影响,对 Zn||Zn 对称电池进行了长循环与倍率性能测试,结果如图 7 所示。在  $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$  的测试条件下(图 7(a)),空白电解液 2 M ZnSO<sub>4</sub> 体系在循环初期即可观察到明显的电压波动,并在约 200 h 左右出现短路现象,表现为电压迅速接近 0 V,说明 Zn 电极在反复沉积/剥离过程中逐渐形成枝晶并最终刺穿隔膜,导致电池失效。相比之下,加入 1% OP 的电解液体系在相同条件下表现出显著更稳定的循环行为,极化电压基本维持在  $\pm 0.05\text{ V}$  左右,且可稳定运行超过 2500 h,电压波动较小,表明 Zn 沉积/剥离过程更加均匀稳定,枝晶生长得到了有效抑制。

在更高电流密度  $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/5\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下(图 7(b)),两种体系的差异进一步放大。空白电解液体系在循环约 100~150 h 后电压波动明显增大并逐渐失效,而含 1% OP 的电解液仍能保持稳定循环超过 450 h,且极化电压维持在约  $\pm 0.1\text{ V}$  的范围内。这说明 OP 的加入可以有效改善高电流密度下 Zn<sup>2+</sup>的沉积动力学,减小界面极化并提升电极结构稳定性。

此外,通过倍率性能测试(图 7(c))进一步比较不同电解液体系在逐步提高电流密度条件下的沉积/剥离行为。随着电流密度逐渐增加,空白电解液体系的极化电压明显增大,并在高倍率阶段出现明显的电

压波动和不稳定现象；而加入 1%OP 的体系始终保持较小且稳定的电压极化。当电流密度恢复至较低值时，OP 体系的电压平台能够迅速恢复到初始水平，说明其界面结构具有良好的可逆性和稳定性。综合长循环与倍率测试结果可以看出，OP 添加剂能够显著提高 Zn 电极沉积/剥离过程的稳定性，降低界面极化并有效抑制枝晶生长，从而显著延长 Zn||Zn 对称电池的循环寿命。



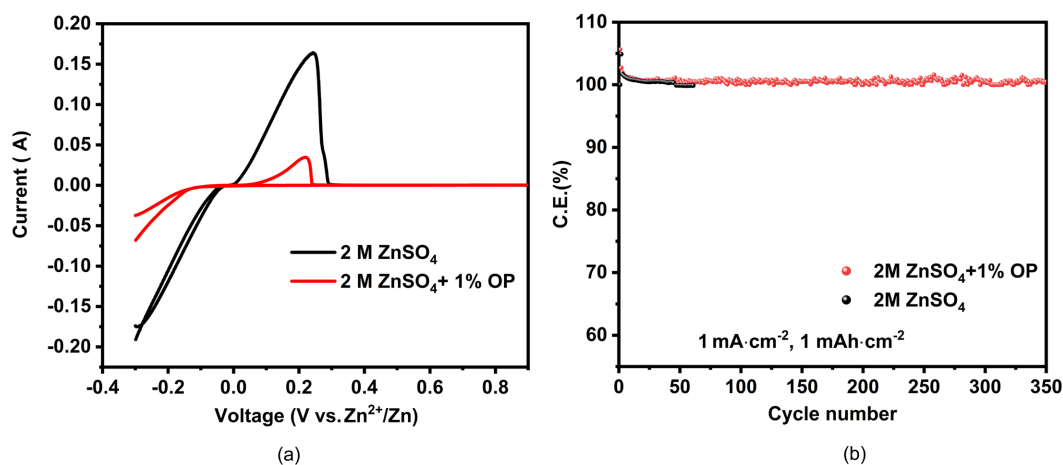
(a)  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c) 不同电流密度条件下的倍率性能测试。

**Figure 7.** Comparison of long-term cycling behavior and rate capability of Zn||Zn symmetric cells in different electrolyte systems

**图 7.** Zn||Zn 对称电池在不同电解液体系下的循环稳定性与倍率性能对比

为进一步考察电解液添加剂对 Zn 沉积/剥离过程的调控作用, 组装 Zn||Cu 电池并进行了循环伏安(CV)测试, 结果见图 8(a)。可以看出, 在空白 2 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 电解液中, CV 曲线呈现出较为清晰的氧化还原响应峰, 表明该体系中 Zn 的沉积/剥离过程具有明显的电化学反应特征。在正向扫描过程中, 在约 0.20~0.25 V (vs. Zn<sup>2+</sup>/Zn)附近出现显著的阳极溶解峰, 峰电流约 0.16 A; 而在负电位区域(约-0.30 V 附近)对应的阴极电流约为-0.18 A。较大的峰电流表明 Zn<sup>2+</sup>在 Cu 基底上的沉积和溶解过程反应较为剧烈, 界面反应速率较快, 但同时也意味着沉积过程可能较为不均匀, 容易伴随副反应的发生。相比之下, 在加入 1% OP 添加剂后, CV 曲线的电流响应明显减弱。阳极溶解峰电流降低至约 0.03~0.04 A, 同时阴极电流绝对值也明显减小, 约为-0.06 A 左右。整体来看, CV 曲线的峰形更加平缓, 说明 Zn<sup>2+</sup>的沉积/剥离动力学得到一定程度的调控。峰电流的降低表明添加剂能够在电极界面发挥调节作用, 减少过快的 Zn 沉积过程, 从而有利于形成更加均匀稳定的沉积形貌。此外, 加入 OP 后氧化还原峰之间的差异减小, 表明 Zn 在 Cu 集流体上的沉积/剥离过程更加稳定、可控。这一结果与前述 Zn||Zn 对称电池循环测试中表现出的低极化和长循环稳定性相一致, 进一步说明 1% OP 添加剂能够有效改善 Zn 电极界面环境, 促进均匀沉积并抑制枝晶生长, 从而提升 Zn 电极的电化学稳定性。

为评估不同电解液体系中 Zn 沉积/剥离过程的可逆性, 对 Zn||Cu 电池在 1 mA·cm<sup>-2</sup>/1mAh·cm<sup>-2</sup> 条件下进行了库伦效率(C.E.)测试, 如图 8(b)所示。在空白电解液 2 M ZnSO<sub>4</sub> 中, 电池在初期循环阶段库伦效率接近 100%, 但在约 40~60 圈时出现明显下降, 最低降至约 60%, 随后仍存在波动, 表明 Zn 沉积过程中存在副反应或不均匀沉积现象。相比之下, 加入 1% OP 后, Zn||Cu 电池在 300 圈以上循环中始终保持约 100%的库伦效率, 几乎没有明显衰减。该结果表明 OP 添加剂能够提高 Zn 沉积/剥离的可逆性, 减少副反应的发生, 从而显著提升 Zn 电极的循环稳定性。



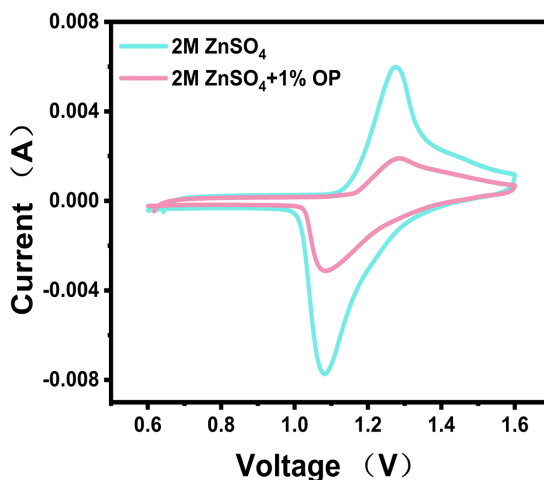
**Figure 8.** (a) Comparison of cyclic voltammetry (CV) curves for Zn||Cu batteries under different electrolyte systems, (b) Comparison of coulombic efficiencies for Zn||Cu batteries under different electrolyte systems

**图 8.** (a) Zn||Cu 电池在不同电解液体系下的循环伏安(CV)曲线对比(电流单位: A), (b) Zn||Cu 电池在不同电解液体系下的库伦效率对比

### 3.5. 全电池测试

为评估 OP 添加剂对水系锌离子全电池电化学性能的影响, 以碘单质为正极、金属锌为负极组装 Zn||I<sub>2</sub> 全电池, 并对其电化学性能进行了系统测试。如图 9 所示, 锌碘电池在空白电解液 ZSO 与加入 1% OP 的电解液中均呈现出一对典型的碘/多碘体系可逆氧化还原峰, 可归因于 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (及相关多碘物种)在正极侧的电化学转化过程。相比之下, ZSO 体系的峰电流更大、峰形更尖锐: 在约 1.25~1.30 V 附近出现明显的

阳极峰，峰电流约 $(6\sim7) \times 10^{-3}$  A；在约 1.05~1.10 V 附近对应的阴极峰电流可达 $-(7\sim8) \times 10^{-3}$  A，说明该体系中碘物种转化速率较快，但同时也往往伴随更强的副反应与可溶性多碘物种穿梭风险。加入 1% OP 后，CV 曲线的背景电流与峰电流均显著降低，阳极/阴极峰电流分别降至约 $(2\sim3) \times 10^{-3}$  A 与 $-(3\sim4) \times 10^{-3}$  A，峰形也更为平缓，表明 OP 对碘物种的氧化还原过程具有“缓释/调控”作用：一方面削弱了过快的界面反应与浓差驱动，另一方面有助于抑制可溶性多碘物种的无序迁移与副反应消耗。该趋势与前述 EIS、Tafel 中 OP 降低界面阻抗与腐蚀倾向的结果相一致，说明 1% OP 更有利于构建稳定界面并提升锌碘体系的反应可控性与循环稳定性。

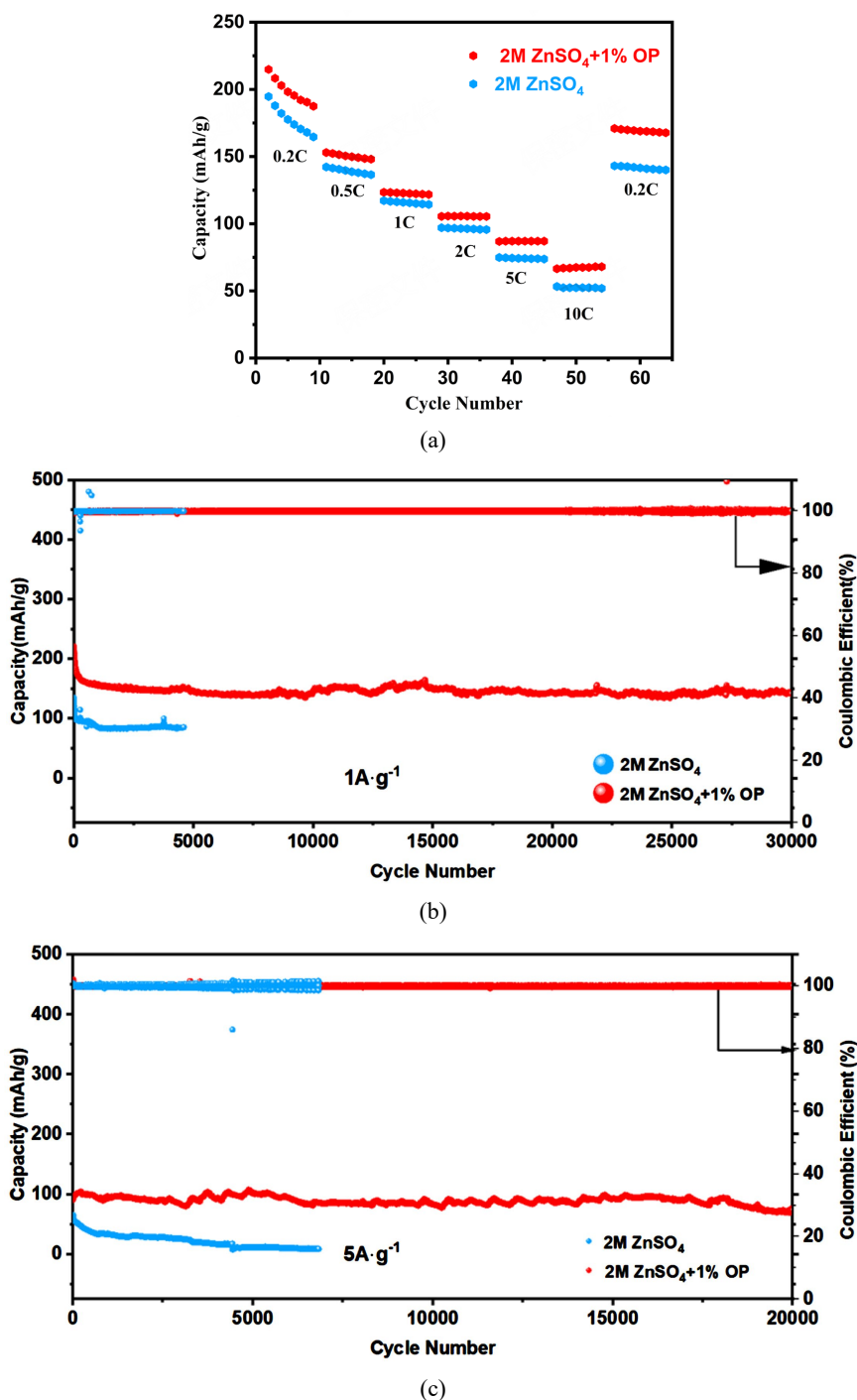


**Figure 9.** Comparison of cyclic voltammetry v curves for Zn-I<sub>2</sub> full cells under different electrolyte systems)  
**图 9.** 锌碘全电池在不同电解液体系下的循环伏安曲线对比

图 10(a)给出了锌碘电池在两种电解液中的倍率性能对比。随着倍率从 0.2C 逐步提高至 10C，两组电池的放电比容量均呈下降趋势，但加入 1% OP 的电解液在各倍率下始终保持更高容量。例如在 5C 与 10C 条件下，含 OP 体系容量约为  $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $65 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而空白 2 M ZnSO<sub>4</sub> 体系分别约为  $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $52 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，高倍率差距更为明显。倍率恢复到 0.2 后，含 OP 体系容量可回升至  $\sim 170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，空白体系约  $\sim 140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，说明 OP 有助于减小倍率切换带来的不可逆损失，提升反应可逆性与传质/极化适应能力。

图 10(b)为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下的长循环性能。含 1% OP 的电解液在经历初期活化后，比容量长期稳定在  $\sim 140\sim 160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并可持续循环至 30,000 圈，容量波动较小；相比之下，空白 2 M ZnSO<sub>4</sub> 体系容量在前期下降后维持在  $\sim 80\sim 90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。两种体系的库伦效率整体接近 100%，但含 OP 体系在超长循环过程中更平稳。综合倍率与长循环结果可见，1% OP 能在保证高可逆性的同时提升高倍率输出与循环稳定性，从而显著改善锌碘电池的综合电化学性能。

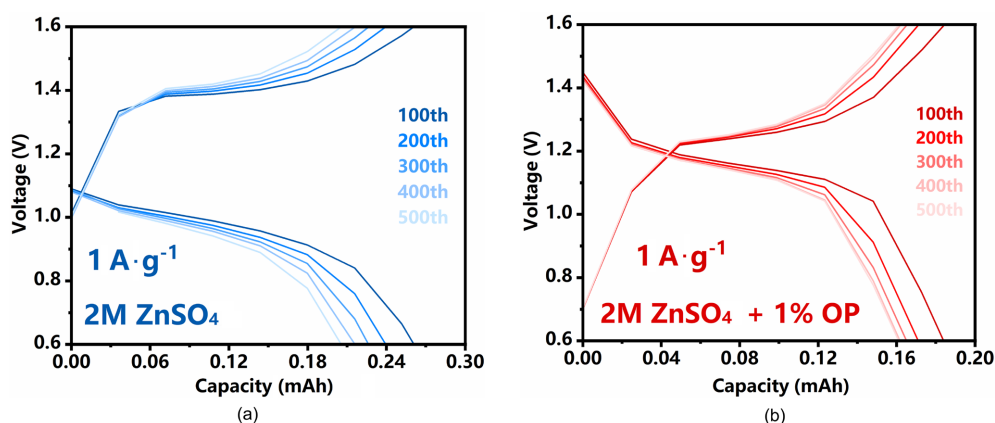
在更高电流密度  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  条件下对锌碘电池进行循环测试，2 M ZnSO<sub>4</sub> 电池的容量在初始阶段即快速衰减：由起始约  $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  逐步下降，并在约 5000~7000 圈后接近  $0\sim 10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，表现出明显的失活趋势。相比之下，加入添加剂的 2 M ZnSO<sub>4</sub> + 1% OP 在高倍率下仍能维持稳定输出，容量长期保持在约  $80\sim 100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  区间，至 20,000 圈末期仍有约  $70\sim 80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量，整体波动较小。两种体系的库伦效率均基本维持在接近 100%，其中 OP 体系在长循环过程中更为平稳。综合来看，在高电流密度下，1% OP 能显著延缓容量衰减并提升循环寿命，说明其有助于稳定电极/电解液界面并降低高倍率条件下的极化与副反应累积，从而改善锌碘电池的长期可逆性。



**Figure 10.** (a) Rate performance comparison chart for Zn-I<sub>2</sub> full cells, (b) Long-cycle performance comparison chart for Zn-I<sub>2</sub> full cells at 1 A/g, (c) Long-cycle performance comparison chart for Zn-I<sub>2</sub> full cells at 5 A/g  
**图 10.** (a) 锌碘全电池倍率性能对比图, (b) 锌碘全电池 1 A/g 的长循环对比图, (c) 锌碘全电池 5 A/g 的长循环对比图

图 11 对比了锌碘电池在空白电解液 ZSO 与加入 1% OP 电解液条件下, 第 100、200、300、400、500 圈的容量 - 电压曲线演变规律。两组曲线均呈现典型的充放电平台特征, 但随循环推进, ZSO 体系的充电平台逐步上移、放电平台持续下移, 同时充放电曲线间距(电压滞后)明显增大, 表明极化加剧、界面反

应动力学变差；对应地，其可逆容量也出现显著衰减，放电末端容量由约 0.24~0.26 mAh (100th) 逐步下降至约 0.19~0.20 mAh (500th)，体现出较快的容量衰减与能量效率下降趋势。相比之下，1% OP 体系在 100~500 圈间的曲线重叠度更高，充放电平台位置漂移较小，电压滞后增长被有效抑制，说明 OP 的引入有助于维持更稳定的电极/电解液界面与更可控的反应过程，循环过程中曲线形貌更稳定、极化更低，体现出更好的循环稳定性与反应可逆性。综合而言，该容量 - 电压对比结果表明：1% OP 能显著缓解长期循环下的电压平台漂移与极化累积，从而提升锌碘电池的运行稳定性。



**Figure 11.** Voltage profiles of Zn-I<sub>2</sub> full cells in different electrolyte systems. (a) 2 M ZnSO<sub>4</sub> electrolyte, (b) 2 M ZnSO<sub>4</sub> electrolyte containing 1% OP

**图 11.** 不同电解液体系下锌碘全电池的容量 - 电压曲线：(a) 2 M ZnSO<sub>4</sub> 电解液，(b) 含 1% OP 的 2 M ZnSO<sub>4</sub> 电解液

### 3.6. 讨论

综合上述结果，OP 添加剂在锌负极界面的作用可归纳为以下三点：

1) **界面吸附与成核调控**：OP 分子中的羧基、羟基和酰胺基团可与 Zn<sup>2+</sup> 形成配位作用，同时通过静电/氢键吸附于锌表面，构建局部贫水界面层，降低析氢副反应活性(图 6(a))，并引导 Zn<sup>2+</sup> 以连续成核方式生长(图 6(b))，与近期报道的多功能添加剂(如氨基酸、寡肽)行为一致；

2) **副反应抑制与界面稳定性提升**：XRD (图 1) 与 SEM (图 2) 结果表明，OP 显著抑制了碱式硫酸锌副产物的生成，与 Tafel (图 4) 和 EIS (图 5) 中界面阻抗与腐蚀电流下降的趋势吻合，表明其具有“界面保护 + 动力学优化”的双重功能；

3) **对正极侧的协同作用**：CV (图 9) 与容量 - 电压曲线(图 11) 显示，OP 不仅稳定了锌负极，还通过其极性官能团与多碘化物相互作用，抑制穿梭效应，提升全电池的倍率与循环稳定性，体现出“负极 - 正极双效调控”的优势。

与现有研究中单一官能团添加剂(如山梨醇、琥珀酸)相比，OP 凭借其多官能团协同特性，在更宽电流密度范围内实现了更优的综合性能，为多功能电解液添加剂的设计提供了新思路。

## 4. 结论

将 OP 作为功能添加剂引入 ZnSO<sub>4</sub> 电解液后，OP 分子能够优先作用于锌负极界面，降低界面阻抗并改善 Zn<sup>2+</sup> 的传输与扩散行为，从而有效缓解枝晶生长、腐蚀及其他副反应，显著提升锌金属负极的稳定性和沉积/剥离可逆性。当采用 1% OP/ZSO 电解液时，在 1 mA·cm<sup>-2</sup> 和 1 mAh·cm<sup>-2</sup> 条件下，Zn||Zn 对称电池可运行超过 2500 h。与此同时，OP 分子中的多种官能团还可与碘正极侧的多碘离子发生相互作用，从而减弱穿梭效应。受益于此，Zn||I<sub>2</sub> 全电池在 5 A·g<sup>-1</sup> 的大电流密度下循环 20,000 次后，容量保持率仍

明显优于采用 ZSO 电解液的电池。上述结果表明, 利用有机添加剂协同调控锌负极界面稳定性与碘正极反应过程, 是提升水系锌基电池综合性能的有效途径, 也为高性能电解液体系的设计提供了新的思路。

尽管如此, 本研究仍存在一定局限性: OP 作为一种天然混合物, 其活性组分尚未明确分离, 难以精确解析各官能团的独立作用机制; 此外, OP 在长期循环中的界面演化与消耗行为仍需进一步追踪。

基于此, 未来研究可从以下方向展开:

- 1) 对 OP 进行组分分离与结构修饰, 明确关键功能单元;
- 2) 结合原位表征技术(如原位拉曼、AFM)动态监测 OP 在循环过程中的界面演化;
- 3) 探索 OP 与其他添加剂(如无机盐、离子液体)的协同效应, 构建复合电解液体系;
- 4) 拓展 OP 在其它水系电池体系(如锌-空气、锌-锰)中的适用性, 验证其通用性。

总体而言, 本研究展示了天然多肽类添加剂在稳定锌负极方面的潜力, 为高性能、可持续水系锌离子电池的电解液设计提供了新思路。

## 参考文献

- [1] 刘扬, 陈晗, 向凯雄, 等. 水系铵离子电池  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 正极材料的制备及性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2024, 38(1): 78-83.
- [2] 文小雨, 张昌凡, 向楷雄, 等. 钒基普鲁士蓝类似物 VHCF 用于水系铜电池正极[J]. 包装学报, 2023, 15(3): 65-75.
- [3] Liu, Y., An, Y., Wu, L., Sun, J., Xiong, F., Tang, H., *et al.* (2022) Interfacial Chemistry Modulation via Amphoteric Glycine for a Highly Reversible Zinc Anode. *ACS Nano*, **17**, 552-560. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09317>
- [4] Miao, Z., Liu, Q., Wei, W., Zhao, X., Du, M., Li, H., *et al.* (2022) Unveiling Unique Steric Effect of Threonine Additive for Highly Reversible Zn Anode. *Nano Energy*, **97**, Article ID: 107145. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107145>
- [5] Wang, Y., Zhao, R., Liu, M., Yang, J., Zhang, A., Yue, J., *et al.* (2023) Suppressed Water Reactivity by Zincophilic-hydrophobic Electrolyte Additive for Superior Aqueous Zn Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2302707. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302707>
- [6] Ye, T., Ma, H., Tang, S., Yang, Z., Yan, Q., Zhang, L., *et al.* (2024) Suppression of Zinc Dendrites by Bamboo-Inspired Additive for Aqueous Zinc Battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **12**, 17468-17478. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c05447>
- [7] Xu, J., Lv, W., Yang, W., Jin, Y., Jin, Q., Sun, B., *et al.* (2022) *In Situ* Construction of Protective Films on Zn Metal Anodes via Natural Protein Additives Enabling High-Performance Zinc Ion Batteries. *ACS Nano*, **16**, 11392-11404. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c05285>
- [8] Lu, H., Zhang, X., Luo, M., Cao, K., Lu, Y., Xu, B.B., *et al.* (2021) Amino Acid-Induced Interface Charge Engineering Enables Highly Reversible Zn Anode. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2103514. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103514>
- [9] Liang, Z., Li, C., Zuo, D., Zeng, L., Ling, T., Han, J., *et al.* (2023) Achieving Stable Zn Metal Anode through Novel Interface Design with Multifunctional Electrolyte Additive. *Energy Storage Materials*, **63**, Article ID: 102980. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102980>
- [10] 时文超, 刘宇, 张博冕, 等. 电解液添加剂稳定水系电池锌负极界面的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(5): 1589-1600.
- [11] 孙晴, 高筠. 水系锌离子电池的最新研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(17): 5-11.
- [12] Bai, S., Huang, Z., Liang, G., Yang, R., Liu, D., Wen, W., *et al.* (2024) Electrolyte Additives for Stable Zn Anodes. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2304549. <https://doi.org/10.1002/advs.202304549>
- [13] Song, M., Li, S., Zhu, Y., Wan, H., Xu, X., Li, L., *et al.* (2024) Highly Stable and Reversible Zn Anodes Enabled by an Electrolyte Additive of Sucrose. *Dalton Transactions*, **53**, 2714-2721. <https://doi.org/10.1039/d3dt04031c>
- [14] Shang, Y., Kumar, P., Musso, T., Mittal, U., Du, Q., Liang, X., *et al.* (2022) Long-Life Zn Anode Enabled by Low Volume Concentration of a Benign Electrolyte Additive. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2200606. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200606>
- [15] Qiu, M., Sun, P., Qin, A., Cui, G. and Mai, W. (2022) Metal-Coordination Chemistry Guiding Preferred Crystallographic Orientation for Reversible Zinc Anode. *Energy Storage Materials*, **49**, 463-470. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.04.018>

- 
- [16] Luo, Z., Xia, Y., Chen, S., Wu, X., Zeng, R., Zhang, X., *et al.* (2023) Synergistic “Anchor-Capture” Enabled by Amino and Carboxyl for Constructing Robust Interface of Zn Anode. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 205. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01171-w>
- [17] Zhang, Y., Yu, F., Liu, H., Wang, N., Yang, X., Xu, S., *et al.* (2024) Regulation of the Solvation Structure and Electrode Interface Using a Succinic Acid Additive for Highly Stable Aqueous Zn Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 12795-12802. <https://doi.org/10.1039/d4ta01107d>
- [18] Dong, H., Yan, S., Li, T., Ming, K., Zheng, Y., Liu, Z., *et al.* (2023) Chelating Dicarboxylic Acid as a Multi-Functional Electrolyte Additive for Advanced Zn Anode in Aqueous Zn-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **585**, Article ID: 233593. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233593>
- [19] 黄龙, 唐雨璐, 李曦炜. 葡萄糖酸锌电解液添加剂提升锌负极性能研究[J]. 铜业工程, 2025(4): 58-65.
- [20] Lu, W., Xie, C., Zhang, H. and Li, X. (2018) Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-Based Batteries. *ChemSusChem*, **11**, 3996-4006. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801657>
- [21] 王心怡, 李维杰, 韩朝, 等. 水系锌离子电池金属负极的挑战与优化策略[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(4): 1211-1225.
- [22] Kim, Y. and Ryu, K. (2019) The Surface-Modified Effects of Zn Anode with CuO in Zn-Air Batteries. *Applied Surface Science*, **480**, 912-922. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.153>