

# 低温水系锌离子电池电解质的研究进展

朱昌浩, 钱涛, 周金秋\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年7月3日; 录用日期: 2024年11月12日; 发布日期: 2024年11月21日

## 摘要

一直以来, 储能技术着重在能量密度、功率密度、寿命、安全性和成本方面不断改进。近年来不断扩大的电子设备市场, 包括电动汽车和便携式电子产品, 促使电池逐渐向低温应用和高能量密度方向发展。然而, 电池在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下会发生严重的容量衰减, 商用电池在 $-20^{\circ}\text{C}$ 下的容量仅为室温容量的20%。因此, 研究和开发高容量低温电池对实际应用至关重要。虽然二零二三年开始磷酸铁锂、镍、钴酸锂等核心资源价格略有下降, 但地球上锂元素整体丰度的偏低让人们将目光转向锌元素。锌离子电池具有超高的金属锌理论容量( $820\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、较低的电位( $-0.76\text{ V vs. 标准氢电极}$ )以及极高的体积能量密度( $5855\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 锂金属的三倍), 因此逐渐被认为是最有前途的储能器件候选之一。然而, 水系锌离子电池的大规模应用也遇到了许多瓶颈, 特别在低温(低于 $0^{\circ}\text{C}$ )下, 由于本身的高凝固点, 使得低温下粘度增加导致离子电导率降低, 电极与电解质的接触性变差, 带来性能下降, 阻碍了其实际应用。为了提高水系锌离子电池的低温性能, 研究人员发现在水系电解质中加入高浓度的盐、混入凝固点较低的有机溶剂或制备凝胶电解质能够有效提高锌离子电池的低温循环性能。本文从各个方面对低温水系锌离子电池的改进策略进行论述, 并从氢键调控的角度对低温水系电解质的设计作出指导。

## 关键词

锌离子电池, 水系电解液, 低温, 氢键

# Research Progress on the Aqueous Electrolytes in Zinc-Ion Batteries under Low Temperature

Changhao Zhu, Tao Qian, Jinqiu Zhou\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

\*通讯作者。

## Abstract

The advancement of energy storage technology has consistently focused on enhancing energy density, power density, cycle life, safety, and cost. In recent years, the burgeoning market for electronic devices encompassing electric vehicles and portable electronics, has stimulated the gradual evolution of batteries towards low-temperature applications and high energy density. However, batteries encounter significant capacity degradation below 0°C with commercial batteries exhibiting only 20% of their room temperature capacity at -20°C. Henceforth, the research and development of high-capacity low-temperature batteries are imperative for practical implementations. Although the prices of core resources such as lithium iron phosphate, nickel, and lithium cobalt have slightly declined since 2023, the overall scarcity of lithium on Earth has prompted researchers to shift their focus towards zinc. Zn batteries possess an exceptionally high theoretical capacity for metallic zinc (820 mA·h·g<sup>-1</sup>), low overpotential (-0.76 V vs standard hydrogen electrode), and extremely high volumetric energy density (5855 mA·h·cm<sup>-3</sup>, three times that of lithium metal). However, large-scale implementation of water-based zinc-ion batteries faces several challenges. Because of the high freezing point at low temperature (below 0°C), the increased viscosity leads to the decline of ionic conductivity which negatively impacts electrode-electrolyte contact and the growth of dendrite, which may even puncture the separator and cause battery short-circuits thereby hindering practical applications. In order to improve the low-temperature performance of aqueous zinc-ion batteries, scientists found that high concentration salt, organic and water mixed solvent and gel electrolyte can effectively improve the low-temperature performance of zinc-ion batteries. The improvement strategy of low-temperature aqueous zinc-ion battery is discussed in this work, and the design of low-temperature aqueous electrolyte is guided from the aspect of hydrogen bond.

## Keywords

Zinc-Ion Batteries, Aqueous Electrolyte, Low Temperature, Hydrogen Bond

Copyright © 2024 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

随着经济和科技的迅速发展，人们开始将目标转向如极地勘探、深海探测、太空旅行和国防工业等需要在超低温条件下工作的专业领域，因此对于高能量密度的低温可充电电池的需求正在增加。拥有高性价比的锂离子电池在手机电脑等小型设备中已经完成了覆盖，为了进一步配合国家的双碳政策战略规划，开始进一步在新能源汽车中进行大规模的应用。然而锂电池并非十全十美，锂的天然丰度低，成本高并且安全性低等问题促使科学家们探索新型安全低价的储能电池。现行的锂离子电池完全采用有机系电解质，易造成安全问题与环境污染。与之相比，水系电解质具有更高的离子电导率，更高的安全性以及更低的成本，因此能够适应水系环境的金属更有望应用于大规模的储能。锌金属由于自身的独特优势，例如高理论容量(5855 mA·h·cm<sup>-3</sup>, 820 mA·h·g<sup>-1</sup>)，低氧化还原电位(-0.76 V vs. 标准氢电极(SHE))，高安全性，高丰度(约为锂的 300 倍)和环境友好等优点在各种亲水的金属离子电池中脱颖而出，受到越来越多的关注[1]-[5]。与具有易燃性和有毒性质的有机系锂离子电池相比，基于水系电解质的锌离子电池已成为低

成本, 环保, 安全性高的储能系统和可穿戴设备最有潜力的候选者。

对于电化学储能装置来说, 能量密度、功率密度、循环寿命、成本和安全性是重要的指标, 此外, 其在低温极端条件下的工作需求正在增加。军用级电池要求储能设备能够在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下工作, 这对当前的技术来说无疑是一个巨大的挑战。然而水系锌离子电池同样面临着许多缺点, 如在水系电解液中锌枝晶不可控的生长, 循环过程中伴随着的副产物导致金属表面腐蚀钝化等问题[6]-[9]。由于水系电解质的特性, 水系锌离子电池的容量在极端温度下急剧下降。随着温度的降低, 这些问题的进一步加剧, 电解液的离子电导率随之降低、粘度和电荷转移电阻增加的问题, 导致电池性能的恶化。当温度降低到电解液的凝固点时, 结晶化的发生将进一步降低体系的离子电导率, 并导致电解液的体积增大, 发生电极与电解液的界面分离, 这些问题都会使电池性能下降, 阻碍其实际应用[10]-[14]。因此, 研究低温水系锌离子电池的运行机制、系统设计高性能的低温电池至关重要。

## 2. 水系锌离子电池

### 2.1. 水系锌离子电池的研究历史与现状

1799年, 意大利科学家 Volta 等人首次发明了伏打电堆, 首次将锌应用于电池中[15]。随后如 Zn-Ag 电池、Zn-Cu 电池、Zn-Mn 电池等锌基一次电池开始发展。到了近现代, 锌锰一次电池仍然充斥在我们生活中的方方面面包括遥控、耳机、钥匙等。然而一次电池不可充电、无法重复使用的特点限制了其应用领域。20世纪60年代, 出现了以碱性溶液作为电解液的可充电 Zn||MnO<sub>2</sub> 电池, 然而这样的电池体系不具备很好的可逆性和稳定性, 且副反应严重。1986年, 日本科学家 Yamamoto 等人实现了可充电水系 Zn||MnO<sub>2</sub> 电池, 首次使用微酸性的硫酸锌电解液代替了碱性电解液, 与碱性锌电池相比, 采用中性或偏酸性电解液的锌电池展现出更高的容量和更好的可逆性[16], 然而该体系只能稳定循环不到 50 圈, 且电池的反应机理不甚明晰。直到 2012 年, Kang 等人构建了基于  $\alpha\text{-MnO}_2$  正极和 ZnSO<sub>4</sub> 水系电解液的二次水系锌电池, 通过各种表征测试揭示了电池中存在的 Zn<sup>2+</sup> 嵌入/脱出机理, 水系锌离子电池才再次成为了研究热点[17]。从那以后, 锰氧化物[18]、普鲁士蓝类似物(PBA)[19]和钒氧化物[20]都相继被开发为正极材料。

**Table 1.** Comparison of properties of metals with different valence states

**表 1.** 不同价态金属性质的比较

元素	原子质量	离子半径(Å)	标准电位(V vs. SHE)	理论比容量(mA·h·g <sup>-1</sup> )	体积比容量(mA·h·cm <sup>-3</sup> )
Li	6.94	0.76	-3.04	3862	2061
Na	23.00	1.02	-2.71	1166	1129
K	39.10	1.38	-2.92	685	610
Mg	24.31	0.72	-2.36	2206	3834
Ca	40.08	1.00	-2.84	1337	2072
Zn	65.41	0.75	-0.76	820	5855
Al	26.98	0.53	-1.68	2980	8046

在时间来到二十一世纪后, 由于高容量密度的需求, 科学家们在可充放电二次电池领域进行的探索大多集中在锂离子电池方面[21], 使得水系锌离子电池一度淡出人们的视线。然而, 锂电池存在的安全性和资源短缺的缺点引起了科学家对开发其他低成本电池的努力。幸运的是, 水系锌离子电池为人们提供了一种有希望来规避上述许多问题的途径。因为与钠、钾、锂离子电池和相比, 使用水作为主要溶

剂的水系锌离子电池更安全,并且具有较低的成本和更为便捷的生产条件[22]-[24]。随着对储能技术的深入探索,水系锌离子电池凭借其优越的电化学性能和极高的安全性成为最有发展前景的新型储能技术之一。锌金属除了在资源储量、化学稳定性、电化学稳定性、安全性等方面具有显著的优势,表 1 还表明,锌金属与其他金属元素相比具有更高的理论容量和更低的标准还原电位,使得金属锌可以直接作为电池负极在中性、弱酸性水溶液中稳定运行。将锌作为负极的水系电池具有许多优势包括:成本低、安全性高、容量大、负极稳定性高等,考虑到 Li, Na, K 和 Ca 等金属在水中不稳定,并且 Al 由于较低的氧化还原电位(-1.68 V vs. SHE)而难以用更加安全的水系电解质电镀。

## 2.2. 水系锌离子电池的基本原理

负极和电解质界面上可能发生的反应对于锌离子电池能量的储存和释放过程中起着重要的作用。一般来说,与以锌酸盐为电流载体的碱性体系不同,中性或弱酸性的水系锌离子电池与大多数二次电池类似,在充电/放电过程中会在锌负极表面电镀/剥离  $Zn^{2+}$ 。在发生锌金属嵌入/脱出的同时,由于水的较低的分解电压(<1.23 V),不可避免会发生大量复杂的副反应,导致电池循环性能的下降甚至电池失效。因此,对于水系锌离子电池的进一步研究具有重大的意义。

## 2.3. 水系锌离子电池存在的问题

虽然人们已经证实了水系锌离子电池的巨大潜力,但仍然有一些显著存在的问题阻碍着其实际应用,主要包括以下几个方面:

### 2.3.1. 正极侧的限制

锌的核外电子排布式为  $3d^{10}4s^2$ ,有两个最外层电子,所以水系锌离子电池属于多价态金属电池,电池的正极与  $Zn^{2+}$ 之间存在较大的静电相互作用。由于氧化还原过程中涉及多个电子参与反应,在理论上水系锌离子电池具有较高的比容量。相对于一价离子而言, $Zn^{2+}$ 具有更高的电阻率和电荷密度,并且会形成静电吸引力以吸附在正极材料上,导致其扩散动力学较低。此外,在深度充放电循环时,主晶格中的阴离子会捕获一定数量的  $Zn^{2+}$ 离子,从而带来结构的不稳定和低的承载能力[25]。通过促使金属离子或水分子进入正极材料层,可以缓解多价  $Zn^{2+}$ 与宿主骨架之间的静电相互作用[20]。此外,缺陷工程也可降低  $Zn^{2+}$ 周围的电子密度,并促进离子扩散和电子转移过程,从而实现快速可逆的存储[26]。

除了动力学的问题以外,正极材料在含水的系统中还会发生溶解,造成活性物质的损失,带来容量的下降。目前在水系锌离子电池常用的正极材料包括锰基化合物、钒基化合物和普鲁士蓝类似物,这些以过渡金属化合物为主体活性物质的电池在工作中都会在一定程度上溶解[23] [27]。对于锰基化合物而言, $Mn^{2+}$ 溶解引起的歧化作用和不可逆相变会使容量显著下降。添加剂能够改变  $Mn^{2+}$ 在溶液中的平衡状态,提高离子电导率,形成一层  $MnO_x$ 膜,氧化石墨烯涂层还可以提高氧化锰正极的稳定性[28]-[30]。对于钒基化合物来说,钒基化合物中可溶性中间体与电解质的水之间的接触会导致钒的溶解,通过设计  $V_2O_5$ -石墨异质结构可以缓解这一问题[31]。同样地,普鲁士蓝类似物也可能发生溶解现象。中国地质大学(武汉)周成冈教授团队证明了溶解过程与相态有关:立方相比非立方相更易于溶解[32]。因此,选择合适的制备方法可以有效抑制普鲁士蓝类似物在水系电解质中的溶解。

### 2.3.2. 水系电解质中的问题

锌离子在水系电解质中进行充放电反应遇到的阻碍,首当其冲便是脱溶剂化的问题。由于多价离子具有更大的电荷密度,在电解液中有强烈的离子配对和聚集的驱动力,因此  $Zn^{2+}$ 在普通的水系电解质中被包裹在水合溶剂化鞘层中的形式存在[33]。当插入到正极时,水合  $Zn^{2+}$ 在正极和电解质的界面上发生

弱溶或部分脱溶。溶剂化的  $Zn^{2+}$  与溶剂化层中强极性水分子之间的相互作用使脱溶剂化变得困难，从而阻碍了锌离子脱溶剂化的过程[34]。研究发现，电极/电解质界面的脱溶过程是决定动力学的主要因素。通过调节正极的浸润性来帮助水合  $Zn^{2+}$  的进行脱溶或调节溶剂化鞘层中的组成来降低  $Zn^{2+}$  与溶剂化层之间的相互作用，都可以帮助  $Zn^{2+}$  快速进入正极，减少脱溶剂化过程的阻碍[35] [36]。

另一方面，由于水的分解电压较低(约为 1.23 V)，使得电极材料的工作电压应位于析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的电位范围内，降低了水系电解质的电化学稳定窗口(ESW)和水系金属电池的质量能量密度。然而  $Zn/Zn^{2+}$  电极的标准电极电位是  $-0.76\text{ V vs. SHE}$ ，这令锌金属在水系电解质中电镀/剥离的过程中不会发生明显的 HER。通过调整电解液的 pH 值范围、增加盐浓度和引入特定的添加剂来增加 OER 过电位可以显著抑制 OER 并实现更高的工作电压，以获得更高的能量密度[37]。

### 2.3.3. 锌负极侧的限制

锌负极腐蚀主要指发生在锌金属与电解液界面的电化学过程。实际上，锌在水溶液中处于热力学不稳定状态。在常用的氯化锌、硫酸锌等微酸性电解液中，HER 或质子的插入会产生更多的  $OH^-$  离子。随后， $Zn^{2+}$  产生副反应与阴离子形成诸如碱式硫酸锌等副产物，在钝化原始的锌表面带来锌金属不可逆的腐蚀的同时，消耗电解质中有限的溶剂，导致自放电现象发生，而钝化则增加了锌阳极的电荷转移电阻并引起容量衰减和循环性能下降。为了抑制腐蚀和钝化现象，在金属锌表面设计人工保护层以及调节电解液成分是稳定锌阳极效果显著且有效的策略。锌枝晶是在剥离和电镀过程中由于锌负极表面上电场分布的不均匀性引起的现象，导致电荷持续积累，进一步促使 Zn 发生杂乱的沉积，最终引起枝晶的生长，造成电池容量的下降甚至是短路[38]。目前研究人员已经作出了大量尝试来抑制 Zn 枝晶的形成，包括：1) 优化主体结构以实现均匀 Zn 成核；2) 制造功能界面层来调节锌沉积；3) 在电解质中引入添加剂以促进沉积的锌金属均匀生长[39]。

## 3. 低温水系锌离子电池

### 3.1. 低温水系锌离子电池的研究意义

随着人类活动的扩大，对电池的极端工作环境的要求也越来越高，需要在零度以下才能正常使用电力。例如，驻扎在寒冷地区的部队需要电池为他们的通信设备供电；使用助听器用户经常发现，由于冬天扣式电池的性能下降，他们的助听器有时会发生接触不良。因此，在极端环境下仍能保持优异性能的低温电池仍有很大的发展空间[40]。考虑到实际应用场景中对于在寒冷条件下高效工作的电池需求较高，锌基电池凭借其作为后锂电池时代备选方案的性质脱颖而出，具有成为大多数低温储能设备之一的潜力[41]。因此到目前为止，各种水系锌基电池在低温条件下都能表现出优异的性能，不仅包括传统的锌离子电池和锌空气电池，甚至还有甚至无负极锌电池[42]。

### 3.2. 低温水系锌离子电池面临的问题

然而，水系锌离子电池在备受关注的同时，也面临着许多限制其继续发展的问题，使得水系锌离子电池无法在低温下得到大规模的应用。电池在低温下失效可能由多种原因引起[43]，这些因素不仅与电池的各个组成部分有关，同时与发生在这些结构上的电化学过程也有关系。下面将从几个方面讲述低温水系锌离子电池所面临的困境。

#### 3.2.1. 缓慢的动力学

由于大多数化学反应都依赖于温度，因此低温条件下反应动力学会发生显著下降。在低温环境中，分子运动速率降低，分子间碰撞减少，最终导致整体反应速率降低。化学反应速率与温度呈指数关系，

即温度每降低一定值, 反应速率会以指数方式缩小。因此, 在低温条件下, 化学反应速度的下降是不可避免的。在低温水系锌离子电池中, 正极和负极的反应都表现出缓慢的动力学。在负极上, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  水合能大, 导致负极反应的能垒高, 脱溶过程缓慢。因此, 负极上的电化学反应在很大程度上取决于温度。 $\text{Zn}^{2+}$  的缓慢还原和锌的沉积带来电化学极化, 造成过电位的增加, 从而进一步减慢电镀/剥离过程[44]。

### 3.2.2. 电极的结构发生形变

在离子存在的区域内, 成核势垒较低, 从而实现了快速且稳定的离子传输,  $\text{Zn}^{2+}$  的快速传输降低了成核的极化作用, 提高了电池的循环性能。然而在低温环境下, 离子电导率较低, 这意味着要实现  $\text{Zn}^{2+}$  在正极表面的均匀沉积需要提供更多能量。由于离子传输速度较慢, 导致  $\text{Zn}^{2+}$  在部分高浓度区域不均匀沉积加剧, 形成树突状的枝晶生长, 这种恶性循环会加速正极失效。另一方面, 负极失效归因于 HER 过程中动力学反应的缓慢。参与反应的水没有得到及时的补充, 导致无水区域无法发生电化学沉积, 造成锌枝晶的混乱生长和负极容量的下降[45]。

除了形成枝晶外, 钝化层也阻碍了锌离子电镀/剥离的过程。通常, 覆盖在负极上的钝化层主要是由副反应产生的  $\text{ZnO}$  组成, 它可以溶解在碱性电解质中。然而, 低温下溶解度的降低导致  $\text{ZnO}$  在负极表面堆积, 阻碍了锌金属进行进一步的反应, 导致电极的阻抗增加[46]。如果冻结过程持续一定时间, 多孔的正极表面也会被冰颗粒阻塞, 不利于离子的传输[47]。此外, 结冰电解质和电极的界面分离导致界面接触面积减小, 电荷转移电阻增加, 离子迁移能力降低, 最终导致电池性能下降。研究表明, 锌离子在正极上的反应是以插入机理为基础的。在此过程中, 水合  $\text{Zn}^{2+}$  和高活性  $\text{H}_2\text{O}$  分子在正极材料层之间反复插入和提取(即:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 最终导致正极结构崩溃[48]。在低温条件下,  $\text{Zn}^{2+}$  的溶剂化结构的壳层更大, 因为在单个  $\text{Zn}^{2+}$  周围有更多极化的  $\text{H}_2\text{O}$  分子和阴离子, 导致扩散过程和电化学反应缓慢。

### 3.2.3. 水系电解液的冻结

和大多数电池一样, 阻碍水系锌离子电池在低温下正常运行的主要难题是缓慢的动力学和冻结的水电解质[49]-[52]。O-H 键对质子受体 O 上的富电子区域存在明显的定向吸引力, 这导致水的凝固点( $0^\circ\text{C}$ )不合逻辑地高, 远远偏离了硫族氢化物的规律[53]。冻结的过程包括从无序的水到有序的冰的复杂重排, 这是由额外的氢键的形成驱动的。研究表明, 由于离子传输缓慢导致电荷转移阻抗增加, 使得在  $-30^\circ\text{C}$  时的电化学极化电压大于  $-20^\circ\text{C}$  [47]。

## 3.3. 低温水系锌离子电池的设计策略

为了提高水系锌离子电池在低温下的性能, 令水系锌离子电池能够在市场上得到更为广泛的应用, 科学家们从不同电池中各个不同的部分如正负极、隔膜、电解质等方面入手, 提高了水系锌离子电池在低温下循环的能力, 下面总结了较为常见的一些改进策略。

### 3.3.1. 正极的改性

离子预插层: 常用的正极活性物质有锰氧化物、钒基材料、普鲁士蓝类似物和有机材料如吩嗪(PNZ)和聚苯胺(PANI)等[54] [55]。钒基材料由于其开放的晶体结构和钒的多价态而受到越来越多的关注[56], 特别是具有层状结构的钒氧化物和钒酸盐。然而, 其结构稳定性差、层间距窄、电导率低等缺点导致其电化学性能不理想[57]。多价态的  $\text{Zn}^{2+}$  与活性物质的强静电相互作用也降低了锌离子电池的快速传输能力[58]。在低温下, 离子电导率和扩散动力学会迅速下降, 不利于扩大工作温度范围。离子和水分子预先插入到氧化钒中, 扩大了层间距, 优化了电导率, 提高了离子扩散动力学[59]。同时, 预插入的离子和水分子作为支撑, 也可以提高钒氧化物的结构稳定性。例如,  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  中嵌入的  $\text{NH}_4^+$  可以与单键连接的氧原子(铵离子与氧化钒层之间的氢键)产生很强的相互作用力, 能够有效避免因离子嵌入/脱出而导致氧化

钒层骨架发生不可逆的结构变化[60]。许多学者提出了利用金属离子对氧化钒层进行预植入的方法扩大层间距,提高结构稳定性,增强离子电导率。例如,华南理工大学朱敏教授团队报道了在  $V_2O_5$  中预包埋  $K^+$  可以增强材料的离子电导率,扩大层间距,并通过非原位 XRD 测试证明了  $Zn^{2+}$  嵌入/脱出的反应动力学的增强,使得  $K_{0.5}V_2O_5$  正极在  $-20^\circ C$  下也表现出良好的离子迁移动力学[61]。

**缺陷工程:**近年来,缺陷工程被广泛用于提高正极材料的性能[26][62]。具体来说,由于在电化学反应过程中对中间体或外来离子具有很强的锚定作用,使得缺陷位点能够被引入到材料中,同时构建活性位点减少相邻层之间的静电排斥,以提高电极处的反应速率[63]。因此,缺陷工程可以为正极材料的低温改性提供方向。燕山大学邵光杰教授团队采用一步固相烧结法制备了缺氧钒酸钾/无定形碳杂化结构( $C-KVO|O_d$ ) [64]。 $C-KVO|O_d$  中的氧缺陷大大降低了吸附  $Zn^{2+}$  的吉布斯自由能和扩散能垒,同时为  $Zn^{2+}$  提供额外的存储位点,实现快速的电子转移。缺陷和离子掺杂都有助于改善电极的扩散动力学。浙江大学张启龙教授团队尝试在钒酸铵中引入  $K^+$  和氧空位制备缺氧钒酸钾[65]。此外,浙江大学夏新辉教授团队也介绍了  $MnO_2$  正极材料中引入氧空位与 N 元素掺杂结合,最终合成  $N-MnO_{2-x}$ ,以提高材料的导电性[66]。

**引入碳材料:**低温下电极材料离子电导率低是制约电池低温性能的关键因素。把活性物质与具有高导电能力的碳材料结合或直接采用高导电性材料作为正极材料,是克服低温下离子电导率低的有效途径[67]-[69]。在基于水系锌离子电池的储能系统中,导电网络与电极材料的结合也被用于增强低温下的离子传输能力[70]。南开大学牛志强教授团队将无定形的  $V_2O_5$  与导电碳骨架复合,生成  $V_2O_5@C$  [71]。 $V_2O_5$  均匀分散在导电碳骨架中,提供了多连续的电子传递路线和丰富的离子扩散通道。烟台大学冯凯教授团队将  $K_{1.14}(VO)_{3.33}[Fe(CN)_6]_2$  正极材料与碳纳米管和 Super P 结合,构建了双导电碳骨架复合材料,由内外导电碳组分组成的双导电碳骨架在低温下具有更高的电子导电性和更好的电化学性能,结合这些优点,水系锌离子电池在  $-10^\circ C$  下表现出稳定的循环性能[72]。青岛能源所崔光磊教授团队直接将使用石墨用作正极的活性物质[73]。石墨正极与双三氟甲基磺酸亚酰胺锌( $Zn(TFSI)_2$ )/乙腈电解质结合使得锌离子电池在  $-40^\circ C$  下仍具有良好的循环稳定性。虽然上述策略都可以改善低温下的性能退化,但随着温度的降低,电池性能的恶化是不可避免的。香港城市大学支春义教授团队设计了一种具有独特热电性能的拓扑绝缘体( $E-Bi_2Se_3$ ),并应用于低温水系锌离子电池,金属表面性质和拓扑结构使得  $E-Bi_2Se_3$  的电导率随着温度的降低而增加[74]。

### 3.3.2. 锌负极的改性

作为和正极相呼应的负极部分,在设计上有一些能够相互映衬的部分。但由于现阶段绝大部分锌离子电池还仅限于使用锌金属作为负极,因此对负极的设计大多聚焦在电解质与锌金属界面处的改性,在一定程度上缓解低温下的弊端。下面总结了一些常见的对低温锌电池负极的改性与设计。

表面修饰的人工层应具有许多优点,包括:1) 在电解质中的稳定性,不易与电解质发生反应造成界面层的破坏[75];2) 减少副反应,尤其是抑制水分子在锌金属处发生的腐蚀与析氢反应[76];3) 均匀的电场和离子通量[77];4) 降低脱溶活化能[78];5) 降低 Zn 生成势垒[79]。例如,山东大学杨剑教授团队采用在铜箔上涂覆氢氧化铝( $Cu@AOF$ )来实现无负极低温水系锌电池。 $AOF$  对  $H_2O$  具有较高的吸附亲和性,对 Zn 吸附原子具有较低的扩散能垒,促进了脱溶过程和表面迁移,在  $-20^\circ C$  下循环寿命长达 400 次,库伦效率高达 99.94% [80]。山东大学杨剑教授团队还报道了由  $ZnF_2$  和 Ag 组成的人工层对 Zn 负极表面的修饰,表示为  $ZnF_2-Ag@Zn$  [81]。表面改性  $ZnF_2-Ag@Zn$  对称电池在  $-40^\circ C$  低温下仍有 1600 h 的循环寿命,远远优于纯 Zn 对称电池。

### 3.3.3. 电解质的设计

综上所述,对于正极的设计与负极处的表面改性可以使沉积锌的电场均匀化,增加  $Zn^{2+}$  的离子传导

能力, 或者用物理屏障阻止枝晶的生长。不过这些策略更多是从增加低温下水系锌离子电池传输动力学的角度进行设计, 只能起到缓解的作用, 无法直接解决阻碍水系电解质在低温下运行的根本问题[82] [83]。对低温水系电解质设计的策略可以概括为: 1) 减少自由水含量, 降低凝固点, 抑制副反应; 2) 引导 Zn 晶体的沉积方向, 改善低温下杂乱的锌枝晶生长问题; 3) 改变 Zn 的溶剂化结构, 加快溶剂化和脱溶剂化进程, 缓解低温下动力学下降的问题, 提高电池低温的循环能力[84]。

通过改变电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  的配位环境, 使  $\text{Zn}^{2+}$  的溶剂化结构在锌阳极表面具有均匀的锌沉积动力学。暨南大学麦文杰教授团队将二甲基亚砜(DMSO)引入到  $\text{ZnSO}_4$  溶液中, 取代周围的配体  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  形成  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{DMSO})_n]^{2+}$  的配合物, 这样的杂化电解质具有较高的成核过电位和强大的成核驱动力, 有利于细小 Zn 颗粒的沉积和成核[85]。还可以在水溶液中加入一些醇类和醚类, 以抑制锌阳极的氢沉淀腐蚀, 从而获得良好的低温循环稳定性[86] [87]。南开大学陶占良教授团队将 1,3-二氧戊环(DOL)作为氢键受体与  $\text{H}_2\text{O}$  结合, 从而降低了电解质中析氢的过电位, 减轻了锌负极的腐蚀和枝晶的形成[88]。除了上述在电解液中添加有机物来改善锌阳极的枝晶和腐蚀问题外, 还可以在电解液中添加特定类型的盐来达到目的。马里兰大学王春生教授将  $\text{SnCl}_2$  引入到  $\text{Cl}_2$  盐溶液中, 产生的原位亲锌-疏锌层使负极在低温下实现稳定的电镀/剥离[89]。负极表面的 Sn 层有利于 Zn 均匀沉积,  $\text{Zn}||\text{VOPO}_4$  电池在  $-50^\circ\text{C}$  条件下可在 200 次循环中保持  $>95\%$  的容量和  $>99.9\%$  的库伦效率。

当水系锌离子电池在低温( $0^\circ\text{C}$  以下)条件下工作时, 水团簇中相邻的水分子之间会形成大量的氢键, 使电解液粘度下降甚至开始凝固, 造成电池的损坏。要想提高水系锌离子电池在低温下循环的能力, 最行之有效的方式就是降低电解质的凝固点, 为电池在低温下的循环提供最基本的保障。因此, 对电解质进行改性设计成为当前锌离子电池在低温环境研究的重中之重。通过不同的策略降低水系电解质中水分子间的氢键相互作用, 能够实现电解质凝固点的降低, 提高水系锌离子电池在低温下的循环性能。

## 4. 基于氢键调控对低温电解质的设计

一般来说, 氢键是一种中等范围的分子间静电相互作用, 与范德华力不同, 氢键是饱和的、定向的、具有更高的键能和更短的键长。典型的氢键可以简化为  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ , 其中  $\text{X}-\text{H}$  提供质子作为氢键给体。由于氢原子的体积远小于带有强电负性的 X、Y 原子, 因此  $\text{X}-\text{H}$  中的氢原子只能与一个 Y 原子结合形成氢键[90]。

氢键是水系电解质中最重要的组成部分之一, 对电解质的物理化学性质影响深远, 包括: 1) 熔点和沸点, 对于结构相似的物质, 如果氢键在分子之间形成, 它们的熔点和沸点会增加, 因为需要提供额外的能量来打破分子之间的氢键。2) 溶质分子与溶剂分子之间形成氢键, 导致与溶剂的亲合力增强, 溶解度增大, 相应地, 形成分子内氢键的物质减少了与溶剂形成分子间氢键的可能性, 导致溶解度降低。3) 粘度, 对于液体, 分子间氢键增加粘度。4) 酸度, 酸度是指物质释放溶液中的  $\text{H}^+$  离子(质子)的能力, 它与  $\text{H}^+$  的解离能力和生成的阴离子的稳定性密切相关。氢键的形成影响分子内化学键的强度, 从而改变质子解离的难度和解离阴离子的稳定性。5) 密度, 分子间氢键倾向于减小分子间的间距, 从而使分子更稳定, 增加物质的密度。

### 4.1. 氢键对低温电解液设计的重要性

由于水分子的热力学不稳定性, 传统的水电解质存在低温电化学性能差、电化学窗口窄以及副反应等关键问题。一般来说, 电解质中的水分子通常具有三种不同的氢键环境[91]: 具有四面体氢键网络结构的占据主体规模的  $\text{H}_2\text{O}$  (具有四个氢键的强氢键水环境), 与其他  $\text{H}_2\text{O}$  分子具有普遍连通性的  $\text{H}_2\text{O}$  簇(具有一到三个氢键的弱氢键水环境), 以及与环境连通性较差的孤立  $\text{H}_2\text{O}$  (无氢键  $\text{H}_2\text{O}$ )。首先, 水分子高度



有序的氢键结构有利于质子和氢氧化物的快速运输,导致金属负极因  $\text{H}_2\text{O}$  分裂反应(HER 和 OER)及其副反应而钝化和腐蚀。同时,随着温度的降低, $\text{H}_2\text{O}$  分子动能的降低不足以破坏有序的氢键。氢键的结构发生明显改变,有序分子运动显著增加,最终实现了低温液固冻结过程。因此,减少水电解质中  $\text{H}_2\text{O}$  分子氢键有序网络结构的数量对于抑制水解和降低凝固点至关重要,进而影响水电池中的电化学稳定窗口、电极副反应、金属负极电镀和电极材料溶解等。

水分子之间的有序氢键网络是其高凝固点和发生 HER/OER 的决定因素。破坏初始氢键网络并调节氢键的类型的策略包括:使用高浓度的盐、富含氢键受体(HBA)和氢键给体(HBD)的添加剂(当两个  $\text{H}_2\text{O}$  分子通过氢键连接时,一个作为 HBD,另一个作为 HBA)以及制备准固态凝胶电解质,从而实现宽电化学稳定窗口并抑制电解质从液体到固体的冻结过程。特别是,氢键调节还伴随着凝固点和饱和蒸气压的降低,增强了水系电解质的环境适应性。

## 4.2. 基于氢键调控的低温电解质种类

在常规电解质中,溶质中的锌离子与六个水分子形成  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的经典溶剂化结构,剩余的大部分  $\text{H}_2\text{O}$  分子通过氢键交联形成一个网络。这种氢键网络的远程有序和短程无序结构会导致电解质在低温下从液体冻结成固体。不同的阴离子对氢键也有不同的影响,如  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等能够与水分子形成氢键,此外一些电解质添加剂同样能够通过与水分子的氢键作用对电解质的物理化学性质产生影响[90]。下面将介绍几种常用于设计水系电解质中氢键网络设计的策略。

### 4.2.1. 高浓度电解质

减少自由水分子的数量是破坏水之间氢键网络的可靠方法。一般来说,虽然常见的锌盐中的阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )可以作为 HBD 或 HBA 与  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 H 产生相互作用(即氢键),但受其溶解度和配位数的限制,不能有效限制水系电解质中大量的  $\text{H}_2\text{O}$  分子。相反,大量使用高可溶性亲水性阴离子如  $\text{NO}_3^-$ 、氟硼酸( $\text{BF}_4^-$ )、三氟甲烷磺酸( $\text{OTf}^-$ )、双(三氟甲基磺酰基)亚胺( $\text{FSI}^-$ )、 $\text{F}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  等 HBA/HBD 丰度高的盐可以有效降低水系体系中  $\text{H}_2\text{O}$  活度,达到降低电解质凝固点的效果,这就是高浓度电解质[92]-[95]。

在这些电解质中,锌离子通常和溶剂分子、阴离子通常形成独特的配位结构,溶剂分子中水和水形成的氢键大量减少,大部分转变为阴离子-水的氢键配对。并且还能够形成具有高离子电导率、电子绝缘性质的固态电解质界面层(SEI),有效地屏蔽金属负极,使之不受水分子的腐蚀,改善水系锌离子电池在低温下的循环性能。北京大学深圳研究生院周航教授课题组研究了一种耐低温、经济环保的低浓度的  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  电解液,发现 3 M  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  具有最低的凝固点( $-74^\circ\text{C}$ )和最优的低温离子电导率( $-50^\circ\text{C}$ 时为  $4.23 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。高氯酸根  $\text{ClO}_4^-$  作为一种离液序列高的阴离子具有四个氢键受体,可以和溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间形成更多的氢键,达到降低电解液的凝固点的目的[96]。南开大学陈军教授团队采用了一种基于无机盐  $\text{ZnCl}_2$  的“盐包水”电解质策略,实现了超低温水系锌金属电池。浓度为 7.5 M 的  $\text{ZnCl}_2$  水系电解质凝固点低至  $-114^\circ\text{C}$ ,在  $-60^\circ\text{C}$  时离子电导率高达  $1.79 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。同时,全电池在  $-70^\circ\text{C}$  的条件下获得  $84.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量,并且能够稳定循环 2000 次[53]。此外,南开大学陶占良教授团队提出了一种 3.5 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 1 \text{ M Zn}(\text{ClO}_4)_2$  的水盐水合物共晶溶剂,其凝固点为  $-121^\circ\text{C}$ 。在  $-70^\circ\text{C}$  时,离子电导率为  $1.41 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,粘度为  $22.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,表明该电解质具有快速离子传输行为,使用萘四酮作为正极、锌金属作为负极的全电池在 0.5 C ( $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )下的放电容量高达  $101.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  [93]。

虽然高浓度盐电解质通过简单地增加盐浓度就能显著扩大电化学稳定窗口,但高昂的成本和低温较大的粘度限制了其大规模应用。所以科学家们开始从溶剂的组成方面着手进行探索。

### 4.2.2. 水/有机混合电解质

有机溶剂由于其“小剂量”和“见效快”的特性,经常被用作电解质添加剂和共溶剂[97]。有机添加剂降低水电解质冰点的机理是通过添加剂与水分子之间的竞争性相互作用来破坏水网络中的氢键。广泛使用的防冻添加剂或共溶剂包括乙二醇(EG) [98]-[101]、1,3-二氧戊环(DOL) [88]、甲醇(MeOH) [87]、二甲基亚砜(DMSO) [13] [85] [102]、乙腈(AN) [103] [104]等。

大连化物所李先锋教授团队发现 EG 和水混合物体积的比达到 60%时(EG60),其凝固点可以降至在 $-33^{\circ}\text{C}$ 。Zn<sup>2+</sup>与 EG 的特殊溶剂化作用强化了 EG 与 H<sub>2</sub>O 之间的氢键,破坏了水分子之间的氢键,减弱了 Zn<sup>2+</sup>与 H<sub>2</sub>O 之间的溶剂化作用[98]。此外, DMSO 也是一种常用的溶剂,在不加 DMSO 的电解液中出现死锌,而在混合电解液中循环 300 次后,锌阳极表面仍然光滑。DMSO 中 S=O 键的 O 原子和水分子中 O-H 键的 H 原子之间发生的相互作用形成了稳定的氢网络,有效阻止了冰的形成,降低了凝固点。南开大学陈军教授团队发现水/DMSO 混合物直到温度降至 $-130^{\circ}\text{C}$ 才结冰,远低于纯 DMSO ( $18.9^{\circ}\text{C}$ )和纯水 ( $0^{\circ}\text{C}$ )的凝固点[13]。除了多羟基醇类外,单羟基醇也可作为防冻溶剂,如 MeOH,其冰点较低为 $-97.8^{\circ}\text{C}$ 。阿德莱德大学乔世璋教授团队设计了 Anti-M-50% (2 M ZnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 和 MeOH 体积比为 50%)电解液,为促进低温下锌金属电池的可逆性和循环性能。加入甲醇后, Anti-M-50%中锌离子的溶剂化结构发生明显变化。引入的甲醇不仅参与了溶剂化鞘层,还与水分子形成氢键相互作用,使得电解质在 $-40^{\circ}\text{C}$ 保持液态,并且还有优异的电化学性能,平均库伦效率(CE)为 99.5%,波动可以忽略不计[87]。南开大学陶占良教授团队使用具有高离子导电性和低粘度的 DOL 作为电解质添加剂[88]。其特殊的环状结构完全暴露了 O 原子上的孤对电子,从而与 H<sub>2</sub>O 形成氢键。基于 1 M Zn(OTf)<sub>2</sub>/DOL/H<sub>2</sub>O 的 Zn||V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 全电池在 $-30^{\circ}\text{C}$ 下具有优异的低温性能,循环次数超过 300 次。

综上所述,在使用溶剂添加剂或助溶剂设计用于低温操作的水基电解质时,需要确定锌离子、溶剂和水之间的相互作用,这些相互作用会对 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 之间的氢键作用产生影响。同时,还发现了添加剂或共溶剂的附加功能和影响,如在负极上形成 SEI 层和抑制正极溶解,强化了使用这类混合电解质的电池在低温下的循环稳定性。

### 4.2.3. 凝胶电解质

水凝胶中包裹的大量无氢键水带来了较高的凝固点,使得常规水凝胶在  $0^{\circ}\text{C}$  或接近  $0^{\circ}\text{C}$  时不可避免地会冻结,这严重降低了它们的电化学和机械性能,并影响了在极低温下的实际应用[105]。

用与水有强相互作用的带电/亲水性基团修饰水凝胶是通过氢键设计降低半固态水凝胶电解质凝固点的有效方法。清华大学曲良体团队采用一种简单有效的方法,通过丙烯酰胺单体在水/乙二醇溶液中的原位聚合制备抗冻自修复聚电解质(AF-SH-CPAM) [106]。在凝胶电解质中通过聚合物链与水之间的氢键相互作用进行氢键的动态调节抑制水分子结冰,同时实现聚电解质的防冻和自修复性能,制备了在 $-20^{\circ}\text{C}$ 下工作的自修复锌离子电池,室温下可提供  $233.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的高比容量。华南师范大学侯贤华教授课题组设计了一种抗冻水凝胶(PDC-20 凝胶电解质),并用于柔性锌离子电池中,构建了高度安全和灵活的无枝晶低温锌离子电池[107]。利用具有高机械性能的聚丙烯酰胺(PAM)作为水凝胶宿主材料,和富含羟基的活性炭纳米纤维(CNF)共同构建了具有亲水骨架的三维网络结构,有利于增加水凝胶的含水量,确保在加入电解质盐后有高的离子导电性,和超强的拉伸能力。同时,氢键受体 DMSO、水和聚合物链之间的三元氢键相互作用降低了 H<sub>2</sub>O 的活性,有效降低 PDC-20 凝胶电解质的冰点,使全电池在 $-20^{\circ}\text{C}$ 和  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的条件下稳定循环超过 350 圈。

## 5. 结论和未来展望

随着我国在军事武器装备、深空探测、深海探测、极地科学考察、电力通信等领域的全面布局,二

次电池成为影响这些领域发展的关键基础技术。开发高性能低温二次电池,改善低温条件下的电池性能,对我国军事、航天事业及其他前瞻性领域在极端条件下的科学研究意义重大。锂离子电池由于活泼的锂元素带来易燃易爆的危险性,以及其资源的匮乏和有机电解液带来的污染,使得人们亟待开发安全的新型低温电池体系,实现低温条件下高比能二次电池的可靠稳定循环。锌金属具有高的理论容量( $5855 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ),低的氧化还原电位( $-0.76 \text{ V vs. SHE}$ ),以及与水的高亲和力,更适合于探究高安全性,高性能的低温二次电池。

由于水中大量的氢键存在使得水系电解质在零度就会发生结冰,限制了其在低温下的大规模应用。降低水系电解质凝固点最直接并且行之有效的方法就是通过对氢键网络的设计以破坏水分子间的氢键,为低温水系锌离子电池的高性能循环提供最基础的保障。目前为止,科学家们设计了许多基于氢键调控的低温电解液,有效提高了水系电解质在低温下的循环性能。然而,仍然缺少通过氢键设计实现高性能低温水系锌离子电池的指导思想,并且对于氢键在低温水系电解质中作用机理的研究不够深入。本文系统地整理了水系锌离子电池在低温下面临的问题与策略,并讨论了氢键在设计电解质中至关重要的作用,为低温水系锌离子电池的设计提出思路。

尽管通过氢键设计降低电解质凝固点的策略令水系金属电池在未来的大规模应用充满希望,但为了设计高性能的水性电池,还需要在基于水系电解质氢键设计的基础上做出进一步的思考:1)在对氢键网络的设计上,慎重选择有机或无机相关添加剂以避免易燃,毒性,高粘度,低离子电导率和电极不渗透是必要的;2)需要采用先进的瞬态和稳态表征技术,直接分析电解质,确定水分子的配位环境,表征相关氢键的性质与变化;3)在水系电解质中对于氢键的设计不仅能够提升电池在低温下的性能,还能够对高温环境的循环起到改善作用,可以在氢键改性的基础上探索宽温域水系锌离子电池,扩大锌离子电池的实际应用范围;4)关于电解质中氢键网络的设计可进一步对凝胶电解质中的氢键网络进行调控,进一步提高柔性可穿戴电子设备在低温下的应用潜力。

## 基金项目

国家自然科学基金(52302270),江苏省杰出青年基金(BK20220061)。

## 参考文献

- [1] Chen, L., Li, W., Fan, L., Nan, C. and Zhang, Q. (2019) Intercalated Electrolyte with High Transference Number for Dendrite-Free Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article 1901047. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901047>
- [2] Xu, Y., Li, T., Wang, L. and Kang, Y. (2019) Interlayered Dendrite-Free Lithium Plating for High-Performance Lithium-Metal Batteries. *Advanced Materials*, **31**, Article 1901662. <https://doi.org/10.1002/adma.201901662>
- [3] Wu, B., Wang, S., Lochala, J., Desrochers, D., Liu, B., Zhang, W., *et al.* (2018) The Role of the Solid Electrolyte Interphase Layer in Preventing Li Dendrite Growth in Solid-State Batteries. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1803-1810. <https://doi.org/10.1039/c8ee00540k>
- [4] Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W. and Alshareef, H.N. (2019) Zinc-Ion Batteries: Materials, Mechanisms, and Applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **135**, 58-84. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.002>
- [5] Zheng, J., Zhao, Q., Tang, T., Yin, J., Quilty, C.D., Renderos, G.D., *et al.* (2019) Reversible Epitaxial Electrodeposition of Metals in Battery Anodes. *Science*, **366**, 645-648. <https://doi.org/10.1126/science.aax6873>
- [6] Zhu, M., Wang, X., Tang, H., Wang, J., Hao, Q., Liu, L., *et al.* (2019) Antifreezing Hydrogel with High Zinc Reversibility for Flexible and Durable Aqueous Batteries by Cooperative Hydrated Cations. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1907218. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907218>
- [7] Liu, X., Yang, F., Xu, W., Zeng, Y., He, J. and Lu, X. (2020) Zeolitic Imidazolate Frameworks as  $\text{Zn}^{2+}$  Modulation Layers to Enable Dendrite-free Zn Anodes. *Advanced Science*, **7**, Article 2002173. <https://doi.org/10.1002/advs.202002173>
- [8] Li, C., Sun, Z., Yang, T., Yu, L., Wei, N., Tian, Z., *et al.* (2020) Directly Grown Vertical Graphene Carpets as Janus

- Separators toward Stabilized Zn Metal Anodes. *Advanced Materials*, **32**, Article 2003425. <https://doi.org/10.1002/adma.202003425>
- [9] Kim, J.Y., Liu, G., Shim, G.Y., Kim, H. and Lee, J.K. (2020) Functionalized Zn@ZnO Hexagonal Pyramid Array for Dendrite-Free and Ultrastable Zinc Metal Anodes. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 2004210. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004210>
- [10] Jiang, L., Lu, Y., Zhao, C., Liu, L., Zhang, J., Zhang, Q., *et al.* (2019) Building Aqueous K-Ion Batteries for Energy Storage. *Nature Energy*, **4**, 495-503. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0388-0>
- [11] Nian, Q., Liu, S., Liu, J., Zhang, Q., Shi, J., Liu, C., *et al.* (2019) All-Climate Aqueous Dual-Ion Hybrid Battery with Ultrahigh Rate and Ultralong Life Performance. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 4370-4378. <https://doi.org/10.1021/acsaeem.9b00566>
- [12] You, Y., Yao, H., Xin, S., Yin, Y., Zuo, T., Yang, C., *et al.* (2016) Subzero-Temperature Cathode for a Sodium-Ion Battery. *Advanced Materials*, **28**, 7243-7248. <https://doi.org/10.1002/adma.201600846>
- [13] Nian, Q., Wang, J., Liu, S., Sun, T., Zheng, S., Zhang, Y., *et al.* (2019) Aqueous Batteries Operated at  $-50^{\circ}\text{C}$ . *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 16994-16999. <https://doi.org/10.1002/anie.201908913>
- [14] Guo, Z., Wang, T., Wei, H., Long, Y., Yang, C., Wang, D., *et al.* (2019) Ice as Solid Electrolyte to Conduct Various Kinds of Ions. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 12569-12573. <https://doi.org/10.1002/anie.201907832>
- [15] Fang, G., Zhou, J., Pan, A. and Liang, S. (2018) Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 2480-2501. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01426>
- [16] Yamamoto, T. and Shoji, T. (1986) Rechargeable Zn|ZnSO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>-Type Cells. *Inorganica Chimica Acta*, **117**, L27-L28. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)82175-1](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)82175-1)
- [17] Xu, C., Li, B., Du, H. and Kang, F. (2011) Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery. *Angewandte Chemie*, **124**, 957-959. <https://doi.org/10.1002/ange.201106307>
- [18] Mathew, V., Sambandam, B., Kim, S., Kim, S., Park, S., Lee, S., *et al.* (2020) Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments. *ACS Energy Letters*, **5**, 2376-2400. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00740>
- [19] Zhang, L., Chen, L., Zhou, X. and Liu, Z. (2014) Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article 1400930. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400930>
- [20] Kundu, D., Adams, B.D., Duffort, V., Vajargah, S.H. and Nazar, L.F. (2016) A High-Capacity and Long-Life Aqueous Rechargeable Zinc Battery Using a Metal Oxide Intercalation Cathode. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16119. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.119>
- [21] Konarov, A., Voronina, N., Jo, J.H., Bakenov, Z., Sun, Y. and Myung, S. (2018) Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 2620-2640. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01552>
- [22] Huang, S., Wan, F., Bi, S., Zhu, J., Niu, Z. and Chen, J. (2019) A Self-Healing Integrated All-in-One Zinc-Ion Battery. *Angewandte Chemie*, **131**, 4357-4361. <https://doi.org/10.1002/ange.201814653>
- [23] Wan, F. and Niu, Z. (2019) Design Strategies for Vanadium-Based Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, **131**, 16508-16517. <https://doi.org/10.1002/ange.201903941>
- [24] Jia, X., Liu, C., Neale, Z.G., Yang, J. and Cao, G. (2020) Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry. *Chemical Reviews*, **120**, 7795-7866. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00628>
- [25] Liao, M., Wang, J., Ye, L., Sun, H., Wen, Y., Wang, C., *et al.* (2019) A Deep-Cycle Aqueous Zinc-Ion Battery Containing an Oxygen-Deficient Vanadium Oxide Cathode. *Angewandte Chemie*, **132**, 2293-2298. <https://doi.org/10.1002/ange.201912203>
- [26] Zhang, Y., Tao, L., Xie, C., Wang, D., Zou, Y., Chen, R., *et al.* (2020) Defect Engineering on Electrode Materials for Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, **32**, Article 1905923. <https://doi.org/10.1002/adma.201905923>
- [27] He, P., Yan, M., Zhang, G., Sun, R., Chen, L., An, Q., *et al.* (2017) Layered VS<sub>2</sub> Nanosheet-Based Aqueous Zn Ion Battery Cathode. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article 1601920. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601920>
- [28] Pan, H., Shao, Y., Yan, P., Cheng, Y., Han, K.S., Nie, Z., *et al.* (2016) Reversible Aqueous Zinc/Manganese Oxide Energy Storage from Conversion Reactions. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16039. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.39>
- [29] Zhang, N., Cheng, F., Liu, J., Wang, L., Long, X., Liu, X., *et al.* (2017) Rechargeable Aqueous Zinc-Manganese Dioxide Batteries with High Energy and Power Densities. *Nature Communications*, **8**, Article No. 405. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00467-x>

- [30] Wu, B., Zhang, G., Yan, M., Xiong, T., He, P., He, L., *et al.* (2018) Graphene Scroll-Coated  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery. *Small*, **14**, Article 1703850. <https://doi.org/10.1002/sml.201703850>
- [31] Wang, X., Li, Y., Wang, S., Zhou, F., Das, P., Sun, C., *et al.* (2020) 2D Amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Graphene Heterostructures for High-Safety Aqueous Zn-Ion Batteries with Unprecedented Capacity and Ultrahigh Rate Capability. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article 2000081. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000081>
- [32] Ni, G., Han, B., Li, Q., Ji, Z., Huang, B. and Zhou, C. (2016) Instability of Zinc Hexacyanoferrate Electrode in an Aqueous Environment: Redox-Induced Phase Transition, Compound Dissolution, and Inhibition. *ChemElectroChem*, **3**, 798-804. <https://doi.org/10.1002/celec.201500538>
- [33] Driscoll, D.M., Lavan, S.N., Zorko, M., Redfern, P.C., Ilic, S., Agarwal, G., *et al.* (2023) Emergent Solvation Phenomena in Non-Aqueous Electrolytes with Multiple Anions. *Chem*, **9**, 1955-1971. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.03.021>
- [34] Kundu, D., Hosseini Vajargah, S., Wan, L., Adams, B., Prendergast, D. and Nazar, L.F. (2018) Aqueous vs. Nonaqueous Zn-Ion Batteries: Consequences of the Desolvation Penalty at the Interface. *Energy & Environmental Science*, **11**, 881-892. <https://doi.org/10.1039/c8ee00378e>
- [35] Hou, Z., Dong, M., Xiong, Y., Zhang, X., Ao, H., Liu, M., *et al.* (2020) A High-Energy and Long-Life Aqueous Zn/Birnessite Battery via Reversible Water and Zn<sup>2+</sup> Coinsertion. *Small*, **16**, Article 2001228. <https://doi.org/10.1002/sml.202001228>
- [36] Zhang, X., Li, J., Ao, H., Liu, D., Shi, L., Wang, C., *et al.* (2020) Appropriately Hydrophilic/Hydrophobic Cathode Enables High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **30**, 337-345. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.021>
- [37] Liu, Z., Huang, Y., Huang, Y., Yang, Q., Li, X., Huang, Z., *et al.* (2020) Voltage Issue of Aqueous Rechargeable Metal-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **49**, 180-232. <https://doi.org/10.1039/c9cs00131j>
- [38] Jia, H., Wang, Z., Tawiah, B., Wang, Y., Chan, C., Fei, B., *et al.* (2020) Recent Advances in Zinc Anodes for High-Performance Aqueous Zn-Ion Batteries. *Nano Energy*, **70**, Article 104523. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104523>
- [39] Zhang, Q., Luan, J., Tang, Y., Ji, X. and Wang, H. (2020) Interfacial Design of Dendrite-Free Zinc Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 13180-13191. <https://doi.org/10.1002/anie.202000162>
- [40] May, G.J., Davidson, A. and Monahov, B. (2018) Lead Batteries for Utility Energy Storage: A Review. *Journal of Energy Storage*, **15**, 145-157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>
- [41] Zhao, C., Liu, J., Yao, N., Wang, J., Ren, D., Chen, X., *et al.* (2021) Can Aqueous Zinc-Air Batteries Work at Sub-Zero Temperatures? *Angewandte Chemie*, **133**, 15409-15413. <https://doi.org/10.1002/ange.202104171>
- [42] Zhang, W., Dong, Q., Wang, J., Han, X. and Hu, W. (2023) Failure Mechanism, Electrolyte Design, and Electrolyte/Electrode Interface Regulation for Low-Temperature Zinc-Based Batteries. *Small Methods*, **7**, Article 2300324. <https://doi.org/10.1002/smt.202300324>
- [43] Liu, S., Zhang, R., Mao, J., Zhao, Y., Cai, Q. and Guo, Z. (2022) From Room Temperature to Harsh Temperature Applications: Fundamentals and Perspectives on Electrolytes in Zinc Metal Batteries. *Science Advances*, **8**, eabn5097. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abn5097>
- [44] Wang, N., Dong, X., Wang, B., Guo, Z., Wang, Z., Wang, R., *et al.* (2020) Zinc-Organic Battery with a Wide Operation-temperature Window from -70 to 150°C. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 14577-14583. <https://doi.org/10.1002/anie.202005603>
- [45] Xie, C., Li, Y., Wang, Q., Sun, D., Tang, Y. and Wang, H. (2020) Issues and Solutions toward Zinc Anode in Aqueous Zinc-Ion Batteries: A Mini Review. *Carbon Energy*, **2**, 540-560. <https://doi.org/10.1002/cey2.67>
- [46] Li, F. and Hu, X. (2020) Zinc Metal Energy Storage Devices under Extreme Conditions of Low Temperatures. *Batteries & Supercaps*, **4**, 389-406. <https://doi.org/10.1002/batt.202000243>
- [47] Zhang, Q., Tong, Z. and Tong, S. (2021) Research on the Influence of Electrolytes on the Low-Temperature Start-Up Performance of Zinc-Air Battery for Forklifts. *International Journal of Energy Research*, **46**, 10169-10181. <https://doi.org/10.1002/er.7296>
- [48] Li, M., Li, Z., Wang, X., Meng, J., Liu, X., Wu, B., *et al.* (2021) Comprehensive Understanding of the Roles of Water Molecules in Aqueous Zn-Ion Batteries: From Electrolytes to Electrode Materials. *Energy & Environmental Science*, **14**, 3796-3839. <https://doi.org/10.1039/d1ee00030f>
- [49] Jaguemont, J., Boulon, L. and Dubé, Y. (2016) A Comprehensive Review of Lithium-Ion Batteries Used in Hybrid and Electric Vehicles at Cold Temperatures. *Applied Energy*, **164**, 99-114. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.034>
- [50] Jiang, L., Dong, D. and Lu, Y. (2022) Design Strategies for Low Temperature Aqueous Electrolytes. *Nano Research Energy*, **1**, e9120003. <https://doi.org/10.26599/nre.2022.9120003>

- [51] Zhang, N., Deng, T., Zhang, S., Wang, C., Chen, L., Wang, C., *et al.* (2022) Critical Review on Low-Temperature Li-Ion/Metal Batteries. *Advanced Materials*, **34**, Article 2107899. <https://doi.org/10.1002/adma.202107899>
- [52] Zhang, S.S., Xu, K. and Jow, T.R. (2002) Low Temperature Performance of Graphite Electrode in Li-Ion Cells. *Electrochimica Acta*, **48**, 241-246. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00620-5](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00620-5)
- [53] Zhang, Q., Ma, Y., Lu, Y., Li, L., Wan, F., Zhang, K., *et al.* (2020) Modulating Electrolyte Structure for Ultralow Temperature Aqueous Zinc Batteries. *Nature Communications*, **11**, Article No. 4463. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18284-0>
- [54] Selvakumaran, D., Pan, A., Liang, S. and Cao, G. (2019) A Review on Recent Developments and Challenges of Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 18209-18236. <https://doi.org/10.1039/c9ta05053a>
- [55] Zuo, S., Xu, X., Ji, S., Wang, Z., Liu, Z. and Liu, J. (2020) Cathodes for Aqueous Zn-Ion Batteries: Materials, Mechanisms, and Kinetics. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 830-860. <https://doi.org/10.1002/chem.202002202>
- [56] Ding, J., Gao, H., Ji, D., Zhao, K., Wang, S. and Cheng, F. (2021) Vanadium-Based Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries: From Crystal Structures, Diffusion Channels to Storage Mechanisms. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 5258-5275. <https://doi.org/10.1039/d0ta10336e>
- [57] Yang, Y., Tang, Y., Liang, S., Wu, Z., Fang, G., Cao, X., *et al.* (2019) Transition Metal Ion-Preintercalated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode with Broad Temperature Adaptability. *Nano Energy*, **61**, 617-625. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.005>
- [58] Lin, C., Qi, F., Dong, H., Li, X., Shen, C., Ang, E.H., *et al.* (2021) Suppressing Vanadium Dissolution of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via *in Situ* Polyethylene Glycol Intercalation Towards Ultralong Lifetime Room/Low-Temperature Zinc-Ion Batteries. *Nanoscale*, **13**, 17040-17048. <https://doi.org/10.1039/d1nr05334e>
- [59] Yang, H., Zhou, W., Chen, D., Liu, J., Yuan, Z., Lu, M., *et al.* (2022) The Origin of Capacity Fluctuation and Rescue of Dead Mn-Based Zn-Ion Batteries: A Mn-Based Competitive Capacity Evolution Protocol. *Energy & Environmental Science*, **15**, 1106-1118. <https://doi.org/10.1039/d1ee03547a>
- [60] Tang, B., Zhou, J., Fang, G., Liu, F., Zhu, C., Wang, C., *et al.* (2019) Engineering the Interplanar Spacing of Ammonium Vanadates as a High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 940-945. <https://doi.org/10.1039/c8ta09338e>
- [61] Su, G., Chen, S., Dong, H., Cheng, Y., Liu, Q., Wei, H., *et al.* (2021) Tuning the Electronic Structure of Layered Vanadium Pentoxide by Pre-Intercalation of Potassium Ions for Superior Room/Low-Temperature Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Nanoscale*, **13**, 2399-2407. <https://doi.org/10.1039/d0nr07358j>
- [62] Zuo, S., Liu, J., He, W., Osman, S., Liu, Z., Xu, X., *et al.* (2021) Direct Detection and Visualization of the H<sup>+</sup> Reaction Process in a VO<sub>2</sub> Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 7076-7084. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01776>
- [63] Xiong, T., Zhang, Y., Lee, W.S.V. and Xue, J. (2020) Defect Engineering in Manganese-Based Oxides for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article 2001769. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001769>
- [64] Yang, W., Dong, L., Yang, W., Xu, C., Shao, G. and Wang, G. (2019) 3D Oxygen-Defective Potassium Vanadate/Carbon Nanoribbon Networks as High-Performance Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Small Methods*, **4**, Article 1900670. <https://doi.org/10.1002/smt.201900670>
- [65] Zong, Q., Wang, Q., Liu, C., Tao, D., Wang, J., Zhang, J., *et al.* (2022) Potassium Ammonium Vanadate with Rich Oxygen Vacancies for Fast and Highly Stable Zn-Ion Storage. *ACS Nano*, **16**, 4588-4598. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11169>
- [66] Zhang, Y., Deng, S., Luo, M., Pan, G., Zeng, Y., Lu, X., *et al.* (2019) Defect Promoted Capacity and Durability of N-MnO<sub>2-x</sub> Branch Arrays via Low-Temperature NH<sub>3</sub> Treatment for Advanced Aqueous Zinc Ion Batteries. *Small*, **15**, Article 1905452. <https://doi.org/10.1002/sml.201905452>
- [67] Hu, Y., Huang, H., Yu, D., Wang, X., Li, L., Hu, H., *et al.* (2021) All-Climate Aluminum-Ion Batteries Based on Binder-Free MOF-Derived FeS<sub>2</sub>@C/CNT Cathode. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 159. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00682-8>
- [68] Wang, Y., Hou, B., Guo, J., Ning, Q., Pang, W., Wang, J., *et al.* (2018) An Ultralong Lifespan and Low-Temperature Workable Sodium-Ion Full Battery for Stationary Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1703252. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703252>
- [69] Gao, N., Zhang, Y., Chen, C., Li, B., Li, W., Lu, H., *et al.* (2022) Low-Temperature Li-S Battery Enabled by Cofe Bimetallic Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 8378-8389. <https://doi.org/10.1039/d2ta00406b>
- [70] Huang, Z., Duan, Y., Jing, Q., Sun, M., Tang, B. and Shi, S. (2021) Assembly of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles at Low Temperature on Graphene with Enhanced Electrochemical Property for Zinc-Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 864, Article 158316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158316>
- [71] Deng, S., Yuan, Z., Tie, Z., Wang, C., Song, L. and Niu, Z. (2020) Electrochemically Induced Metal-Organic-Framework-Derived Amorphous  $V_2O_5$  for Superior Rate Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 22002-22006. <https://doi.org/10.1002/anie.202010287>
- [72] Wang, F., Li, Y., Zhu, W., Ge, X., Cui, H., Feng, K., *et al.* (2021) Zn-Ion Batteries: Boosting the Rate Capability and Low-Temperature Performance by Combining Structure and Morphology Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 34468-34476. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09798>
- [73] Chen, Z., Liu, T., Zhao, Z., Zhang, Z., Han, X., Han, P., *et al.* (2020) Fast Anion Intercalation into Graphite Cathode Enabling High-Rate Rechargeable Zinc Batteries. *Journal of Power Sources*, **457**, Article 227994. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227994>
- [74] Zhao, Y., Lu, Y., Li, H., Zhu, Y., Meng, Y., Li, N., *et al.* (2022) Few-Layer Bismuth Selenide Cathode for Low-Temperature Quasi-Solid-State Aqueous Zinc Metal Batteries. *Nature Communications*, **13**, Article No. 752. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28380-y>
- [75] Wang, J., Zhang, B., Cai, Z., Zhan, R., Wang, W., Fu, L., *et al.* (2022) Stable Interphase Chemistry of Textured Zn Anode for Rechargeable Aqueous Batteries. *Science Bulletin*, **67**, 716-724. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2022.01.010>
- [76] Zhao, J., Ying, Y., Wang, G., Hu, K., Yuan, Y.D., Ye, H., *et al.* (2022) Covalent Organic Framework Film Protected Zinc Anode for Highly Stable Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **48**, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.02.054>
- [77] Zhang, Y., Cao, Z., Liu, S., Du, Z., Cui, Y., Gu, J., *et al.* (2022) Charge-Enriched Strategy Based on MXene-Based Polypyrrole Layers toward Dendrite-Free Zinc Metal Anodes. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article 2103979. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103979>
- [78] Gan, H., Wu, J., Li, R., Huang, B. and Liu, H. (2022) Ultra-Stable and Deeply Rechargeable Zinc Metal Anode Enabled by a Multifunctional Protective Layer. *Energy Storage Materials*, **47**, 602-610. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.02.040>
- [79] Li, H., Guo, C., Zhang, T., Xue, P., Zhao, R., Zhou, W., *et al.* (2022) Hierarchical Confinement Effect with Zincophilic and Spatial Traps Stabilized Zn-Based Aqueous Battery. *Nano Letters*, **22**, 4223-4231. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01235>
- [80] Wang, C., Wang, D., Lv, D., Peng, H., Song, X., Yang, J., *et al.* (2023) Interface Engineering by Hydrophilic and Zincophilic Aluminum Hydroxide Fluoride for Anode-Free Zinc Metal Batteries at Low Temperature. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article 2204388. <https://doi.org/10.1002/aenm.202204388>
- [81] Wang, D., Lv, D., Peng, H., Wang, N., Liu, H., Yang, J., *et al.* (2022) Site-Selective Adsorption on  $ZnF_2/Ag$  Coated Zn for Advanced Aqueous Zinc-Metal Batteries at Low Temperature. *Nano Letters*, **22**, 1750-1758. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04975>
- [82] Cao, L., Li, D., Hu, E., Xu, J., Deng, T., Ma, L., *et al.* (2020) Solvation Structure Design for Aqueous Zn Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 21404-21409. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09794>
- [83] Guo, X., Zhang, Z., Li, J., Luo, N., Chai, G., Miller, T.S., *et al.* (2021) Alleviation of Dendrite Formation on Zinc Anodes via Electrolyte Additives. *ACS Energy Letters*, **6**, 395-403. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02371>
- [84] Sun, P., Ma, L., Zhou, W., Qiu, M., Wang, Z., Chao, D., *et al.* (2021) Simultaneous Regulation on Solvation Shell and Electrode Interface for Dendrite-Free Zn Ion Batteries Achieved by a Low-Cost Glucose Additive. *Angewandte Chemie*, **133**, 18395-18403. <https://doi.org/10.1002/ange.202105756>
- [85] Feng, D., Cao, F., Hou, L., Li, T., Jiao, Y. and Wu, P. (2021) Immunizing Aqueous Zn Batteries against Dendrite Formation and Side Reactions at Various Temperatures via Electrolyte Additives. *Small*, **17**, Article 2103195. <https://doi.org/10.1002/smll.202103195>
- [86] Cui, J., Liu, X., Xie, Y., Wu, K., Wang, Y., Liu, Y., *et al.* (2020) Improved Electrochemical Reversibility of Zn Plating/Stripping: A Promising Approach to Suppress Water-Induced Issues through the Formation of H-Bonding. *Materials Today Energy*, **18**, Article 100563. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100563>
- [87] Hao, J., Yuan, L., Ye, C., Chao, D., Davey, K., Guo, Z., *et al.* (2021) Boosting Zinc Electrode Reversibility in Aqueous Electrolytes by Using Low-Cost Antisolvents. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 7366-7375. <https://doi.org/10.1002/anie.202016531>
- [88] Du, H., Wang, K., Sun, T., Shi, J., Zhou, X., Cai, W., *et al.* (2022) Improving Zinc Anode Reversibility by Hydrogen Bond in Hybrid Aqueous Electrolyte. *Chemical Engineering Journal*, **427**, Article 131705. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131705>
- [89] Cao, L., Li, D., Soto, F.A., Ponce, V., Zhang, B., Ma, L., *et al.* (2021) Highly Reversible Aqueous Zinc Batteries Enabled by Zincophilic-Zincophobic Interfacial Layers and Interrupted Hydrogen-Bond Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 18845-18851. <https://doi.org/10.1002/anie.202107378>

- [90] Li, M., Wang, X., Meng, J., Zuo, C., Wu, B., Li, C., *et al.* (2023) Comprehensive Understandings of Hydrogen Bond Chemistry in Aqueous Batteries. *Advanced Materials*, **36**, Article 2308628. <https://doi.org/10.1002/adma.202308628>
- [91] Brubach, J.-B., Mermet, A., Filabozzi, A., Gerschel, A. and Roy, P. (2005) Signatures of the Hydrogen Bonding in the Infrared Bands of Water. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, Article 184509. <https://doi.org/10.1063/1.1894929>
- [92] Avireddy, H., Byles, B.W., Pinto, D., Delgado Galindo, J.M., Biendicho, J.J., Wang, X., *et al.* (2019) Stable High-Voltage Aqueous Pseudocapacitive Energy Storage Device with Slow Self-Discharge. *Nano Energy*, **64**, Article 103961. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103961>
- [93] Sun, T., Zheng, S., Du, H. and Tao, Z. (2021) Synergistic Effect of Cation and Anion for Low-Temperature Aqueous Zinc-Ion Battery. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 204. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00733-0>
- [94] Jaumaux, P., Yang, X., Zhang, B., Safaei, J., Tang, X., Zhou, D., *et al.* (2021) Localized Water-in-Salt Electrolyte for Aqueous Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 19965-19973. <https://doi.org/10.1002/anie.202107389>
- [95] Han, J., Mariani, A., Passerini, S. and Varzi, A. (2023) A Perspective on the Role of Anions in Highly Concentrated Aqueous Electrolytes. *Energy & Environmental Science*, **16**, 1480-1501. <https://doi.org/10.1039/d2ee03682g>
- [96] Yang, G., Huang, J., Wan, X., Liu, B., Zhu, Y., Wang, J., *et al.* (2022) An Aqueous Zinc-Ion Battery Working at  $-50^{\circ}\text{C}$  Enabled by Low-Concentration Perchlorate-Based Chaotropic Salt Electrolyte. *EcoMat*, **4**, e12165. <https://doi.org/10.1002/eom2.12165>
- [97] Jin, Y., Han, K.S., Shao, Y., Sushko, M.L., Xiao, J., Pan, H., *et al.* (2020) Stabilizing Zinc Anode Reactions by Polyethylene Oxide Polymer in Mild Aqueous Electrolytes. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 2003932. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003932>
- [98] Chang, N., Li, T., Li, R., Wang, S., Yin, Y., Zhang, H., *et al.* (2020) An Aqueous Hybrid Electrolyte for Low-Temperature Zinc-Based Energy Storage Devices. *Energy & Environmental Science*, **13**, 3527-3535. <https://doi.org/10.1039/d0ee01538e>
- [99] Wang, N., Yang, Y., Qiu, X., Dong, X., Wang, Y. and Xia, Y. (2020) Stabilized Rechargeable Aqueous Zinc Batteries Using Ethylene Glycol as Water Blocker. *ChemSusChem*, **13**, 5556-5564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001750>
- [100] Qin, R., Wang, Y., Zhang, M., Wang, Y., Ding, S., Song, A., *et al.* (2021) Tuning  $\text{Zn}^{2+}$  Coordination Environment to Suppress Dendrite Formation for High-Performance Zn-Ion Batteries. *Nano Energy*, **80**, Article 105478. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105478>
- [101] Wang, A., Zhou, W., Huang, A., Chen, M., Tian, Q. and Chen, J. (2021) Developing Improved Electrolytes for Aqueous Zinc-Ion Batteries to Achieve Excellent Cyclability and Antifreezing Ability. *Journal of Colloid and Interface Science*, **586**, 362-370. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.099>
- [102] Semenov, A.P., Mendgaziev, R.I., Stoporev, A.S., Istomin, V.A., Sergeeva, D.V., Ogienko, A.G., *et al.* (2021) The Pursuit of a More Powerful Thermodynamic Hydrate Inhibitor than Methanol. Dimethyl Sulfoxide as a Case Study. *Chemical Engineering Journal*, **423**, Article 130227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130227>
- [103] Dou, Q., Lei, S., Wang, D., Zhang, Q., Xiao, D., Guo, H., *et al.* (2018) Safe and High-Rate Supercapacitors Based on an "Acetonitrile/Water in Salt" Hybrid Electrolyte. *Energy & Environmental Science*, **11**, 3212-3219. <https://doi.org/10.1039/c8ee01040d>
- [104] Lu, X., Vicent-Luna, J.M., Calero, S., Madero-Castro, R.M., Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., *et al.* (2021) EMIMBF<sub>4</sub> in Ternary Liquid Mixtures of Water, Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile as "Tri-Solvent-in-Salt" Electrolytes for High-Performance Supercapacitors Operating at  $-70^{\circ}\text{C}$ . *Energy Storage Materials*, **40**, 368-385. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.026>
- [105] Zhou, D., Chen, F., Handschuh-Wang, S., Gan, T., Zhou, X. and Zhou, X. (2019) Biomimetic Extreme-Temperature- and Environment-Adaptable Hydrogels. *ChemPhysChem*, **20**, 2139-2154. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900545>
- [106] Jin, X., Song, L., Dai, C., Ma, H., Xiao, Y., Zhang, X., *et al.* (2022) A Self-Healing Zinc Ion Battery under  $-20^{\circ}\text{C}$ . *Energy Storage Materials*, **44**, 517-526. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.004>
- [107] Huang, S., He, S., Li, Y., Wang, S. and Hou, X. (2023) Hydrogen Bond Acceptor Lined Hydrogel Electrolyte toward Dendrite-Free Aqueous Zn Ion Batteries with Low Temperature Adaptability. *Chemical Engineering Journal*, **464**, Article 142607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142607>