Recent Development and Perspectives of Flexible Zinc-Air Batteries

Hao-Tian Teng^{1,2}, Wen-Tao Wang^{1,2}, Xiao-Feng Han^{1,2}, Xiang Hao³, Ruizhi Yang^{1,2,*},
Jing-Hua Tian^{1,2,4,*}

¹ College of Energy, Soochow Institute for Energy and Materials InnovationS, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu Province, China.

² Key Laboratory of Advanced Carbon Materials and Wearable Energy Technologies of Jiangsu Province, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu Province, China.

³ School of Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, Jiangsu Province, China.

⁴ Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Energy Materials of China (Tan Kah Kee Innovation Laboratory), Xiamen, 361104, Fujian Province, China.

Abstract: In recent years, flexible and wearable electronic devices have attracted increasing research, industrial, and consumer attention. In particular, flexible zinc-air batteries (ZABs) are expected to become a promising power supply source for next-generation electronic products, especially the flexible and wearable ones, because of their high theoretical energy density, high specific capacity, high safety,

and adaptability to uneven surfaces like human body. In the research field of flexible ZABs, a steady progress has been observed, and various ZAB preparation methods have been recently proposed. In this review, the main achievements and limitations of the recent research related to flexible ZABs are described. Firstly, the importance and applications of ZABs are discussed, followed by the working principle and configuration of typical ZABs. In the main text, the recent development of gel electrolytes, anodes, and cathodes is reviewed in detail. Currently, one of the most important limitations in the preparation of high-performance ZABs is the selection or preparation of a suitable gel electrolyte. A good gel electrolyte should have the ability of high-water holding capacity, high and low temperature resistance, high CO₂-tolerance, excellent ionic conductivity, and good mechanical ductility. Several gel electrolytes with various functions have been developed. However, novel gel electrolytes with multifunctional properties have not been developed. In addition, interfaces between the gel electrolyte and air cathode and those between the gel electrolyte and metal anode must be investigated in detail for ZAB performance improvement. Till now, only the effects of physical compression on the electrolyte-air cathode and electrolyte-metal anode interfaces have been adopted and investigated. Moreover, the air cathode and metal anode must exhibit high flexibility to expand the application scope of ZABs as flexible power supplies. Carbon cloth has been typically used as the substrate of the air cathode; however, carbon corrosion occurs under high potential, which needs to be overcome. Meanwhile, the use of nickel mesh or copper foam as the substrate for the cathode will make the flexible ZABs too rigid and not bendable. For the metal anode, mostly zinc sheet or zinc spring have been used to meet the demand of flexibility. However, if novel strategies for the development of doped zinc anodes are investigated, such as those based on the utilization of zinc powder-metal combination, ZAB performance will be significantly improved. If the above-mentioned limitations are overcome, flexible ZABs will not be limited to laboratory use, and can be widely applied in commercial

Received: July 6, 2021; Revised: August 7, 2021; Accepted: August 19, 2021; Published online: August 26, 2021.

*Corresponding authors. Emails: yangrz@suda.edu.cn (R.Y.); jhtian@suda.edu.cn (J.T.).

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2020YFB1505703) and the National Natural Science Foundation of China (21673153, 51972220, 51572181).

国家重点研发计划(2020YFB1505703)和国家自然科学基金(21673153, 51972220, 51572181)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

wearable electronic products. Furthermore, the challenges and future perspectives of ZABs are discussed in this review.

Key Words: Gel electrolyte; Metal anode; Air cathode; Battery configuration; Flexible zinc-air battery

柔性锌-空气电池进展与展望

滕浩天^{1,2}, 王文涛^{1,2}, 韩晓峰^{1,2}, 郝翔³, 杨瑞枝^{1,2,*}, 田景华^{1,2,4,*}

¹ 苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 苏州纳米科技协同创新中心, 江苏 苏州 215006

² 苏州大学江苏省先进碳材料与可穿戴技术重点实验室, 江苏 苏州 215006

³ 苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215009

⁴ 中国福建能源材料科学与技术创新实验室(嘉庚创新实验室), 福建 厦门 361104

摘要: 近年来, 人们越来越关注柔性可穿戴电子设备。柔性锌-空气电池由于有较高的理论能量密度以及对像人体一样不均匀表面的适应能力, 有望成为下一代电子产品的电源。在柔性锌-空气电池研究领域, 人们已经取得了较好的研究进展, 各种柔性锌-空气电池的制备方法已被报道。本文阐述了近年来柔性锌-空气电池的主要成就以及面临的困难, 特别是关注凝胶电解质、金属阳极以及柔性空气阴极对柔性锌-空气电池电化学性能的影响, 最后讨论了柔性锌-空气电池面临的主要挑战与发展前景。

关键词: 凝胶电解质; 金属阳极; 空气阴极; 电池构型; 柔性锌-空气电池

中图分类号: O646

1 引言

随着科技的高速发展, 人们对于柔性可穿戴电子产品及柔性电源的需求也越来越高。作为柔性电源, 锂离子电池是一个不错的选择, 它有着较高的理论能量密度($387 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 石墨/钴酸锂体系)¹。但由于其使用了可燃性的有机电解质, 具有一定的安全隐患, 很难在柔性电子器件, 特别是与人体接触相关的柔性电子器件上大规模应用。此外, 由于锂离子电池制造要求严格, 以及锂资源有限等问题, 人们开始为柔性电子器件的电源寻找替代产品。锌-空气电池由于其自身更高的理论能量密度($1086 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)、安全性高², 因而展现出替代锂离子电池作为柔性电源的巨大潜力。它可以作为可充电织物, 为穿戴设备如电子手表、手机等电子产品供电(图1)³。

柔性锌-空气电池由凝胶电解质、锌阳极以及空气阴极组成。电解质自身柔韧性以及与空气阴极和锌阳极的贴合性、锌阳极和空气阴极自身的韧性等对能否实现柔性的锌-空气电池起着决定性作用。与此同时, 还需要考虑电解质的离子电导率、保水性, 阴极催化剂的电催化性能以及锌阳极的枝晶生长等因素对锌-空气电池性能的影响。

本篇文章首先介绍了传统锌-空气电池的基本工作原理、柔性锌-空气电池常见构型, 重点关注了凝胶电解质种类、柔性锌阳极以及空气阴极

的改善对柔性锌-空气电池性能的影响, 最后对该领域的未来发展方向进行了展望。

2 锌-空气电池的工作原理

传统的锌-空气电池结构如图2所示⁴, 由空气阴极、电解液以及锌阳极组成。它的放电反应过程如下:

图1 柔性可穿戴电池应用示意图³

Fig. 1 Schematic illustration for the applications of flexible metal-air batteries³.

Adapted with permission from Ref. 3. Copyright 2020, Elsevier B.V.

图2 传统的锌-空气电池结构⁴Fig. 2 Schematic configuration of typical ZAB⁴.

Adapted with the permission from Ref. 4. Copyright 2020 American Chemical Society.

锌离子从金属阳极上溶解析出, 与电解液中的 OH^- 离子发生反应, 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 进一步转变成 ZnO 。同时环境中的氧气在空气电极阴极催化层中被还原成 OH^- 。放电过程与充电过程取决于锌阳极上锌的剥离与沉积, 而在空气阴极上发生氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)与氧析出反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)⁵。

对柔性锌-空气电池机械性能以及离子导电性能起决定性作用的是凝胶电解质。柔性锌-空气电池常用的凝胶电解质主要分为聚合物类电解质、氧化石墨烯类电解质以及纤维素类电解质, 下

面将会对柔性锌-空气电池中常用的凝胶电解质逐一进行介绍。

3 凝胶电解质

与传统的锌-空气电池相比, 柔性锌-空气电池通常应用于可穿戴产品中。由于电解液容易从封装材料中泄漏, 所以电解质需要良好的保水能力以及拉伸能力, 因此凝胶电解质成为柔性锌-空气电池的重要研究方向⁶。

3.1 聚合物类电解质

聚合物电解质例如聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol (PVA), 分子式 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$) 具有良好的亲水能力, 同时也有很好的成膜能力, 一般被人们选择为聚合物主体。氢氧化钾(KOH)有着较高的导电性, 一般作为碱性电解质的离子导体。Xu等⁷在2015年首次组装并报道了柔性锌-空气电池, 制备了高离子导电性的水凝胶电解质。他们首先将聚环氧乙烷 (Polyethylene oxide (PEO), $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$) 与PVA溶解于水中, 再加入KOH以提高导电性(图3a)。成膜后的凝胶电解质具有良好的机械性能、弯折和拉伸能力(图3b)。它甚至可以拉伸到300%的长度而不断裂(图3c)。此水凝胶电解质的电阻为 $10\ \Omega$, 同时引入KOH使其离子电导率达到了 $0.3\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图3d)。但是它的储水能力在文中并未提及, 拉伸之后性能是否改变, 以及能否恢复到原来

图3 PEO-PVA 凝胶电解质的制备、机械性能及电阻测试⁷Fig. 3 Preparation and characterizations of gel polymer electrolyte⁷.

(a) Photographs of synthetic process of hydrogel polymer electrolyte solution, scale bar: 1 cm; (b) photographs of free-standing hydrogel polymer electrolyte after crosslinking with initial state, bending and stretching, scale bar: 1 cm; (c) photographs of the hydrogel polymer electrolyte in a stretching process up to 300%, scale bar: 0.5 cm; (d) alternating current (AC) impedance spectra of the hydrogel polymer electrolyte at the frequency range from 1000 kHz to 0.01 Hz.

Adapted with permission from Ref. 7. Copyright 2020, Elsevier B.V.

的形状也成为一个问题。

人们也通常选择其他聚合物如聚丙烯腈 (polyacrylonitrile (PAN), $[C_3H_3N]_n$)、聚丙烯酸 (polyacrylic acid (PAA), $[C_3H_4O_2]_n$) 和聚丙烯酰胺 (polyacrylamide (PAM), $[C_3H_5NO]_n$)^{4-6,8-11}。但仅仅是PVA-KOH结合或是其他聚合物与KOH结合已经不能满足人们构建高性能柔性锌-空气电池的需求, 例如: 高离子电导率、高保水能力、抗CO₂能力的需求等。通常需要引入额外的添加剂来完善凝胶电解质的性能。如Fan等¹²在PVA中引入了SiO₂颗粒, 不仅使得凝胶电解质的离子电导率得到强化, 还使得电解质的保水与吸水能力得到提高。制备过程如图4a所示, 聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、PVA、SiO₂在同一溶液加热搅拌后冷却, 最终形成一个固态的电解质薄膜。用质量分数为5%的SiO₂作为增塑剂使得PVA的无定型区域增加, 增加了自由分子体积分数, 从而使得电解质的吸水能力增加。同时测试表明, 引入了SiO₂的电解质保水能力也得到了提高, 这是由于二氧化硅表面的羟基有利于氢键的形成, 进一步提高了保水能力。另一方面, 由于加入5%质量分数的二氧化硅, 凝胶电解质的电导率从36.1 mS·cm⁻¹提高到50.2 mS·cm⁻¹, 这是由于二氧化硅填料的加入有

助于PVA基体由晶态区域向非晶态区域的转变, 最终导致离子的迁移能力得到提高。如图4b所示, 由于引入了二氧化硅, 组装成的柔性锌-空气电池循环了144圈(48 h), 比纯PVA或多孔PVA凝胶电解质的电池性能都要好很多。

由于锌-空气电池是个半开放体系, 空气中的CO₂很容易与凝胶电解质中的KOH发生反应并形成碳酸钾, 使得凝胶电解质的离子导电能力急剧下降。因此为了提高电解质抗CO₂能力, Zhao等¹³将聚环氧乙烷(C₂H₆O₂)、聚环氧丙烷(C₃H₆O₂)、聚环氧乙烷三段共聚为聚合物电解质(记为F127)。将采用F127和0.5 mol·L⁻¹ KOH的电解液与常用的0.5 mol·L⁻¹ KOH电解液分别组装成锌-空气电池, 并暴露在CO₂氛围下进行测试。仅仅24 h普通电池的电解液就与二氧化碳发生剧烈反应, 而采用了F127聚合物的电池在166 h后其开路电压没有发生改变, 抗CO₂能力得以显著提高。这是由于F127聚合物黏度是0.5 mol·L⁻¹ KOH室温下的10⁷倍, 而黏度越高, CO₂的扩散系数就越低。

人们除了要提高凝胶电解质抗CO₂性能外, 也要提高电解质的离子电导率。Li等¹⁴就用氢氧化四乙铵来代替传统的氢氧化钾作为离子导体, 记为TEAOH (Tetraethylammonium hydroxide)。TEAOH-PVA凝胶电解质对比常用的KOH-PVA, 其保水能力、离子电导率均有明显的提升。

为了扩大柔性锌-空气电池的使用范围, 凝胶型电解质除了要面对强碱溶液外, 还要能够在高低温的情况下保持良好的电化学性能和机械性能。因此, Chen等¹⁵将丙三醇(Glycerol, Gly)引入水凝胶中, 与水形成氢键的同时还能降低它的饱和蒸汽压, 从而研发了一种工作范围从-20到70 °C的凝胶电解质。他们将PAM与PAA和亚甲基双丙烯酰胺结合起来, 与此同时, 也加入了Gly与过硫酸铵(APS), 它呈现出的结构也是一种相互交联的网状结构(图5a)。得到的电解质具有良好的延展性(相比之下, 普通的PAM+PAA则不显示出延展性)。随着Gly的加入, 机械强度先增加到最大值而后降低。最大应力为145.5 kPa, 断裂张力为484.4%, 而加入过多的丙三醇会导致凝胶电解质力学性能下降。无Gly的水凝胶在-20 °C会变成白色的硬板状, 而加入了Gly的水凝胶电解质则呈现出透明、柔软、可拉伸的状态, 且没有很明显的冻结现象。因此可以得出, Gly可以使得水凝胶在0 °C以下有高度的柔韧性及延展性。组装的柔性锌-空气电池在不同弯折角度下充放电极化曲线并没有明显的变化(图5c, d)。进行电池的弯折与锤击测试后, 电压

图4 PVA-SiO₂制备以及锌-空气电池循环能力测试¹²

Fig. 4 Preparation of PVA-SiO₂ and measurement of circulation ability of flexible zinc-air battery¹².

- (a) Schematic diagram of the flexible ZAB and preparation process of the porous PVA-based nanocomposite GPE along with its inner structure;
(b) GCD testing with a duration of 20 min per cycle at 3 mA·cm⁻² of the ZABs based on various PVA-based GPEs.

Adapted with permission from Ref. 12. Copyright 2020, Elsevier B.V.

图5 耐温水凝胶的合成及机械性能测试¹⁵**Fig. 5** Synthesis and mechanical properties of high and low temperature resistant hydrogels¹⁵.

(a) Preparation of the temperature-tolerant hydrogel; (b) schematic illustration of the hydrogen bonding interactions taking place between Gly and the PAM/PAA polymers, and water molecules; (c) bending tests at different bending angles and (d) charge and discharge polarization curves at -20 °C;

(e, f) mechanical tests on the temperature-tolerant aqueous Zn-air battery under various deformation conditions.

Adapted with the permission from Ref. 15. Copyright 2020, American Chemical Society.

变化也较小(图5e, f)。

到目前为止,人们已经能够通过引入各种添加剂来完善聚合物凝胶电解质的各项性能,但是完美的聚合物凝胶电解质还未被开发出来,它应该满足以下特点:高柔韧性、高吸水能力与保水能力、高离子导电性能、宽工作温度范围、抗CO₂能力以及和电池阴阳极的良好贴合性能等。

3.2 纤维素类凝胶电解质

聚合物电解质由于高亲水性使得电解质的稳定性较差,电解质容易变形,同时会阶段性的释放出碱从而导致性能急剧下降。为解决上述问题,人

们经研究发现,纳米纤维素含有大量的羟基官能团、柔韧性好、高的容量比以及大比表面积可以弥补聚合物电解质的缺点。

例如, Ma等¹⁶研发了聚丙烯酸钠(Sodium polyacrylate, PANa)结合纤维素的创新型凝胶电解质,通过将纤维素、聚丙烯腈与亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)相互交联,使得其形成的网络多孔、溶氧量大、韧性好。随着PANa的加入,该凝胶电解质的电导率从0.15 S·cm⁻¹增加到0.28 S·cm⁻¹。同时加入2.7%的纤维素,使得电解质的断裂强度以及拉伸强度得到了极大的提高,能够拉伸1000%。而仅

图6 三明治与电缆构型锌-空气电池拉伸能力测试¹⁶

Fig. 6 Tensile ability test of sandwich and cable type zinc-air batteries¹⁶.

(a) Galvanostatic discharge-charge cycling curves at a current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (b) Cycling test of fiber-shaped zinc-air battery for rechargeability at a current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ under 500% strain. The inset is the photographs of the fiber-shaped zinc-air battery at a fully released state and 500% strain. Adapted with the permission from Ref. 16. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

仅使用PANA的电解质, 拉伸强度仅为300%。在碱性溶液中如PAA、PAM和PANA, 水凝胶网络极易破坏, 这是由于 OH^- 易与水凝胶中的 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 发生反应。通常解决的办法是加入NaOH作为中和剂, 但又无可避免的增加了体积, 并减少了凝胶电解质的拉伸强度。但是, 通过加入纤维素形成的纤维素链可以有效的抑制水凝胶的溶胀度增加, 明显改善机械性能。因此, Ma等制成的三明治与纤维状锌-空电池, 拉伸性分别达到了800%与500%, 并且在进行拉伸后, 电池的充放电循环性能没有发生明显的变化(图6a, b)。

此外, 研究表明, 共价体系的共价交联聚合物网络能确保水凝胶有足够的硬度和韧性。同时, 非共价交联键在加载过程中耗散能量, 提高了双网络水凝胶的抗疲劳性能和恢复能力。如, Sun等¹⁷研发了碱性双网络的纤维素类凝胶电解质, 聚(2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸钾盐) (PAMPS-K)和互穿

甲基纤维素(MC)相结合起来, 形成的水凝胶即便是在 -20°C 下也能保持相当好的机械强度以及离子导电性。在 25°C , $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH情况下, 离子电导率达到 $105 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。组装成的凝胶型锌-空气电池比容量密度达到了 $764.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 能量密度达到了 $850.2 \text{ mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.3 氧化石墨烯类凝胶电解质

氧化石墨烯被证明有高离子电导率以及化学稳定性, 同时含有大量含氧基团的电子绝缘体(环氧基、羟基和羧基), 可轻易功能化以提高其离子电导率^{18,19}。因此, Zhang等²⁰将纤维素与氧化石墨烯先进行了季铵(QA)功能化处理, 随后层层堆叠, 以及离子交换处理。处理后的氧化石墨烯与纤维素包含大量的 OH^- 离子(图7a), 使得电解质的电导率进一步提升($58.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 70°C), 而普通的氧化石墨烯只有 $2.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图7b展示了SEM下观察到的季铵官能团功能化石墨烯(QAFCGO), 薄膜截面十分均匀平整(图7c)。其扫描电镜图像(图7d)和其上的插图(透射电镜图像)显示纤维素紧密交织的网络结构。图7e也展现出该电解质良好的拉伸性能。组装成锌-空气电池后, 它的稳定性以及循环能力都要优于商用的A201。如图7f所示, QAFCGO的开路电压为 1.41 V , 与商用的A201相似。电流密度超过 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, QAFCGO的电池充放电的过电势要明显小于商用A201, 例如在 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时QAFCGO的充电电势比A201小 291 mV , 放电电势比商用的A201小 154 mV 。在电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, QAFCGO循环了30圈(10 min放电以及10 min充电为一个循环), 而商用A201仅仅循环了15圈。

基于上述等人的工作, Song等²¹将氧化石墨烯与聚合物相结合开创了一个全新的方向。他们将PVA、PAA、GO与KI相混合, 经过PVA等修饰后, 形成了交联的复合网络结构。由于氧化石墨烯表面和PVA链上有丰富的氧官能团, PVA和GO通过形成氢键进行交联。它的工作时长达到了200 h, 对比PVA为主的锌-空气电池(放电时长3 h), KI-PVA为主的锌-空电池放电时长长达166 h。同样, 采用KI-PVA组装而成的柔性锌-空气电池具备很好的弯折性与纺织性, 可为各种电子产品充电。

综上所述, 目前主流的电解质制备方式是将聚合物、纤维素、氧化石墨烯等物质相结合, 来制备高性能电解质。但是要同时满足机械性能、耐高低温能力、高离子电导率等要求的电解质还未诞生, 也亟待人们的探索。柔性锌-空气电池常用电解质及其性能、特点总结如表1所示。当然, 除了

图7 石墨烯与纤维素交联原理、微观结构电镜及性能测试图²⁰Fig. 7 Cross-linking principle of graphene and cellulose, microstructure and comparison of charge-discharge polarization curves and cycles between QAFCGO and commercial A201²⁰.

- (a) Schematic diagram of the overall preparation procedure for the QAFCGO membrane; (b) a SEM image (cross section) of the QAFCGO membrane; (c) a SEM image (surface view) of the QAFCGO membrane with an inset photograph of QAFCGO membrane showing flat and uniform GO surface; (d) a SEM image of the cellulose dense intertwined network structure with an inset TEM image of cellulose fibers; (e) a photograph of the QAFCGO membrane showing flexibility; (f) charge and discharge polarization curves of the batteries using the QAFCGO and A201 membranes; (g) galvanostatic charge and discharge cycling of the batteries using the QAFCGO and A201 membranes at $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ with a 20 min per cycle period.

Adapted with the permission from Ref. 20. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

要考虑电解质本身的性能外，还要考虑组件与组件之间的联系，特别是凝胶电解质与空气阴极、锌阳极的界面问题。下面将分别介绍凝胶电解质与空气阴极、锌阳极之间的界面问题。

4 凝胶电解质与阴阳极之间的界面问题

4.1 凝胶电解质与空气阴极界面问题

聚合物电解质的锌-空气电池与传统液体锌-空气电池一样，反应过程也取决于三相反应界面。不同的是电解质是储蓄在聚合物电解质中，从而可以减少电解液的挥发和碱爬现象的发生，延长电池的寿命。但同时存在的挑战就是电解质与锌片和空气阴极的接触并不能像电解液一样充分的浸润阳极与阴极，因此使得反应发生过程较慢，甚

至严重影响性能。电解液不能够充分润湿空气阴极， OH^- 的移动速率与范围就会受到很大的限制。为此，提高 OH^- 浓度，以及制备具有微孔结构、高机械强度的凝胶电解质就相当必要。如上文提到的Zhang等²⁰研发的季铵官能团优化后的氧化石墨烯与纤维素电解质。与此同时，改善空气阴极的基底，使其具有高浸润性，提高 OH^- 在界面之间的流动性亦或是改变 OH^- 的反应途径，也是一个很好的决策。例如，Haynes等研究了KI对 OH^- 的影响²²。

无KI添加剂：

有KI添加剂：

它改变了OER的反应途径，同时 IO_3^- 与 I^- 反应

表 1 柔性锌-空气电池常用电解质及其性能、特点

Table 1 Typical GPEs used in flexible ZABs.

Gel Electrolyte	Additive	Ionic Conductivity	Characteristic	Weakness	Reference
PVA		36.1 mS·cm ⁻¹	Bendable and stretchable	Low conductivity	[12]
Porous PVA		38.3 mS·cm ⁻¹	High conductivity		[12]
Porous PVA	SiO ₂	57.3 mS·cm ⁻¹	High cycle-life		[12]
PEO-PPO-PEO		29 mS·cm ⁻¹	Excellent CO ₂ -tolerance	Low conductivity	[13]
PANa	Cellulose/MBAA	280 mS·cm ⁻¹	High conductivity	Complicate fabrication	[16]
PVA-PEO	Glass fibers	10 mS·cm ⁻¹	Strong mechanical properties	low conductivity	[7]
GO		2.5 mS·cm ⁻¹			[20]
QAFCGO	Cellulose	58.8 mS·cm ⁻¹	High conductivity and stretchability	High cost	[20]
PVA-PAA-GO	KI	155 mS·cm ⁻¹	Excellent stability	Complicate fabrication	[21]
PAM/PAA	Gly/APS	26 Ω	High- and low-temperature tolerant	Low conductivity at RT	[15]

的电势(0.26 V vs. SHE)要远远小于O₂与OH⁻的电势(0.401 V vs. SHE),从根本上降低了基于KI的锌-空气电池所需要的充电电压。

除了上述问题外,凝胶电解质与空气电极之间的界面稳定性容易在弯折的情况下被破坏,这需要使得电解质与空气电极同时具备良好的机械性能与贴合性²³。

4.2 凝胶电解质与锌阳极界面问题

对于锌-空气电池来说,枝晶产生会导致金属阳极的断裂,降低电池的性能²³。情况更糟的是,枝晶会刺破隔膜,导致电池短路¹。与此同时,碳酸盐沉积的问题会导致锌-空气电池的循环能力降低,缩短电池的使用寿命²⁴。枝晶通常是由于锌酸盐离子不均匀沉积导致的,增大电解质与金属电极之间的接触面积有助于缓解这一问题。例如,Xu等⁷从传统的锌箔改用锌弹簧,加大了界面之间的接触。与此同时,Banik等²⁵发现用聚乙二醇(PEG)可以抑制锌枝晶的生长,随着PEG浓度的提高有效降低了锌枝晶的含量。他们又发现通过增加聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)的含量,也有有效的抑制了枝晶的生长。Khezri等²⁶认为当过硫酸钾(KPS)加入到碱性溶液中,它通过O—O键的对称断裂进行热分解,形成一个由氢离子催化的一级反应。产生的硫酸盐自由基进一步诱导氧化。因此,KPS可以加速OH⁻离子的催化氧化并相应地改善充电过程。加入0.045% KPS能够有效地增加锌-空气电池的循环能力。

在考虑完界面设计之后,锌阳极与空气阴极本身的柔性程度也成为制约柔性锌-空气电池的

关键,下面将分别进行论述。

5 金属电极的优化

通常人们用金属锌来作为锌-空气电池的负极材料,为了制备柔性的锌-空气电池,对锌阳极进行修饰也很有必要,使其具备一定的机械强度和韧性。本节将讨论目前对柔性锌阳极的修饰方式,以及未来的发展趋势。

5.1 电镀锌阳极

Qu等²⁷将多孔锌阳极电镀到铜泡沫上,既发挥了三维多孔锌的电流收集能力,又可以与集流体铜泡沫紧密结合,如图8a所示。同时他们用PVA-TEAOH(氢氧化四乙铵)-KOH作为电解质,与常用的PVA + KOH相比大大增强了保水能力。制备出的柔性锌-空气电池可以在弯折0°、45°、90°后,充放电循环曲线没有明显的变化(图8b),同时三个串联的锌-空气电池在弯折后也能为LED灯供电(图8c)。此外,Pan等²⁸采用三聚氰胺海绵作为碳源,热解后将Fe-Co₃O₄的纳米阵列电镀在上面,同时将锌纳米阵列电沉积到另一块海绵碳上,两者结合出的三明治固态电池具有惊人的可压缩性(图9a)。同时测试出电池在不同程度下按压后,充放电循环没有任何变化,展现出极大的抗压性(图9b)。虽然Pan等的锌-空气电池具有较强的按压性能,但是弯折与拉伸能力还有待提高。为进一步提高锌阳极机械强度,Qu等²⁹又用聚氨酯海绵(PUS),将其与Exoflex薄膜相结合,进而浸泡在氯化锡与氯化钡的溶液中,使其具有表面活性与硫酸铜发生反应(镀铜),使海绵具有导电能力。随后

图 8 商用泡沫铜及不同密度锌覆盖铜的照片和组装柔性锌-空电池机械性能测试²⁷

Fig. 8 Photographs of commercial copper foams and zinc coverings and mechanical properties testing of assembled flexible zinc-air batteries²⁷.

(a) Photographs of the commercial Cu foams and the Zn-coated foams with 130, 40, and 25 ppi, respectively; (b) galvanostatic charge/discharge cycling tests of the ZABs with each cycle being 200 s tested under 0°, 45° and 90° bending conditions; (c) photographs of five red LEDs in parallel powered by the three as-prepared ZABs in series under bending state, respectively. Adapted with the permission from Ref. 27. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

图 9 可挤压和可充电的锌-空气电池制造工艺示意图以及机械性能测试图²⁸

Fig. 9 Manufacturing process photographs and mechanical test of the extrudable and rechargeable all solid state ZAB²⁸.

(a) Schematic illustration of the fabrication processes for the squeezable and rechargeable all-solid-state ZAB; (b) galvanostatic discharging/charging cycling curves. Adapted with the permission from Ref. 28. Copyright 2021, Elsevier B.V.

再将锌电沉积到海绵上，制备出柔性的锌阳极。他们用PUS@Zn，PAA水凝胶电解质以及PUS@Ni三者组合成全固态柔性锌-空气电池，其可以拉伸100%，也可以扭曲160%，同时有非常强的抗疲劳恢复能力。在进行几百次的弯折和扭曲后仍能恢复成原有的形状，而普通的锌板、镍泡沫则已经不能恢复到原来的形状。

将锌与其他材料复合，既可以发挥其他材料的优势，也不会破坏锌-空气电池的运作机理，甚

至能起到相应的协同作用。与此同时，改变锌阳极本身的机械性能也至关重要。

5.2 锌阳极的机械性能改善

Xu等⁷将锌线绕着铜棒缠绕成锌弹簧，使其具有很强的拉伸能力。随后将做好的凝胶电解质涂敷在锌阳极上，待凝固后滴涂RuO₂，最后在聚四氟乙烯板上用CNT包覆，成功做成一维纤维状锌-空气电池(图10a)。对其进行机械性能测试，表现出不错的拉伸(10%)与弯折能力(图10b, c)。目前

对于锌阳极的优化仅限于锌的弹簧化, 或直接用锌线代替, 主流的改善方式仍然是将锌与其他材料复合。例如Mitra等³⁰将锌粉、聚合物粘合剂、氧化铈和纯化的多壁碳纳米管(MWCNTs)混合形成阳极, Fu等³¹将锌粉与碳纳米纤维和炭黑进行结合, 都展现出极大的柔韧性, 期望未来更多锌阳极的优化方式的出现。

6 柔性空气阴极

空气阴极作为锌-空气电池中ORR与OER反应发生的场所, 对电池的性能起到至关重要的作用。ORR反应发生在三相界面处, 亲水性通道运输电解液, 而相对应的疏水性微孔则负责氧气的扩散以及防止电解液的泄露, 这就需要空气阴极疏

水性与亲水性要保持一定的平衡。同时, 空气阴极中的基底一方面要起到承担载体并导电的作用, 另一方面也要让气体通过, 因此选择良好的基底至关重要。接下来这一部分将会介绍柔性锌-空气电池中空气阴极常用的基底。

由于碳布具有良好的弯折能力, 因此被很多人选择作为柔性基底。例如, Guan等³²就以碳布作为基底, 在碳布上原位生长氮与碳共掺的氧化钴($\text{NC-Co}_3\text{O}_4$) (图11a)。SEM下可以观察到 $\text{NC-Co}_3\text{O}_4$ 均匀分布于碳布的表面(图11b, c)。他们以此组装出的柔性锌-空气电池具有高开路电压(1.44 V), 高容量($387.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 优秀的循环能力(60圈)的特点。除了以碳布作为基底, Liu等³³以自制的碳纳米膜(CNMF)作为基底, 做出的柔性锌-空气电池开路电压为1.40 V, 与此同时最大功率密度也达到了 $26.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

虽然碳材料具备高导电性、低成本的显著优势, 但在锌-空气电池充电过程中, 高氧化电位很容易使得碳被腐蚀, 最终会降低锌-空气电池的性能。因此为解决碳腐蚀所带来的影响, 人们通常是选择高度石墨化的碳, 例如CNT或者石墨烯作为基底。另一种方式就是用金属来作为替代, 例如镍网、不锈钢网、铜网、铜泡沫、镍泡沫等, 它们都具备较好的柔韧性以及导电能力。例如, Xu等³⁴用镍网作为基底, 在上面进行催化剂的原位生长。 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 纳米片直接附着在镍网上并且不需要粘结剂, 制作出的柔性锌-空气电池具有较好的柔性以及出色的电化学稳定性, 结构如图12a。如图12b所示, 它的最大功率密度达到了 $74 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (商用Pt/C只有 $41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。与此同时, 在恒流放电的情况下, 可以在不同弯折程度下稳定放电45 h (图12c)。Xu等又对其进行机械性能的测试, 在弯折 60° 与 120° 后电池电压仍保持稳定(图12d)。不锈钢网也是一个不错的选择, 例如, Wu等³⁵水热的方式在不锈钢上生长 Co_3O_4 , 同时在镍网上生长钴镍氧化物($\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$)的纳米线, 最后通过层压的方式将两层整合到一起, 制作出无需粘结剂高灵活性的空气阴极。该电池充分利用了三明治构型的优势, 高的循环性使电池工作600 h而过电势只有轻微的增加。

除了以上基底外, 碳材料与金属材料复合作为空气阴极基底也是一个不错的方向, 亟待人们探索。

7 柔性锌-空气电池的构型

对于柔性锌-空气电池来说, 在各种外力作用

图10 锌弹簧制备锌-空气电池流程以及机械性能测试⁷
Fig. 10 Zinc spring preparation process for ZABs and mechanical properties testing⁷.

(a) Schematic illustration to the fabrication of the fiber-shaped Zn-air battery; (b) photographs of a fiber-shaped Zn-air battery bent to increase angles. scale bar: 1 cm; (c) photographs of a fiber-shaped Zn-air battery before and after stretching by 10%, scale bar: 1 cm. Adapted with the permission from Ref. 7. Copyright 2021, Elsevier B.V.

图 11 NC-Co₃O₄制备工艺以及 SEM 表征图³²Fig. 11 Preparation process of NC-Co₃O₄ and SEM characterization³².

(a) Schematic illustration of the fabrication process for hierarchical NC-Co₃O₄ arrays on flexible carbon cloth; (b) and (c) SEM and (d) digital images of NC-Co₃O₄ nanoarrays on carbon cloth. Adapted with the permission from Ref. 32. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

图 12 (Ni,Co)₃O₄@Ni-foam 制备原理以及电化学性能机械性能测试³⁴Fig. 12 Preparation principle and electrochemical properties and mechanical properties testing³⁴.

(a) Schematic diagram of the flexible zinc-air battery. Pt/C+IrO₂ and (Ni, Co)₃O₄@Ni-foam; (b) the polarization curve and corresponding power density plot; (c) the long-time galvanostatic discharge curves under different bending conditions at 5 mA·cm⁻²; (d) the C–D cycling curves.

Adapted with the permission from Ref. 34. Copyright 2021, Elsevier B. V.

下仍能保持稳定的电化学性能是相当重要的。同样重要的是，在各种实际应用当中，柔性锌-空气电池除了能够拉伸、弯折、扭曲之外，仍能保持记忆弹性，恢复原来的形变量也是很重要的。接下来将会讨论，柔性锌-空气电池最常见的两种构型，三明治和电缆式构型，以及未来的发展方向。

7.1 三明治构型

传统的三明治结构的锌-空气电池构型如图

13所示。Yang等³⁶将催化剂负载于碳布上，电解液与隔膜用PVA-KOH水凝胶电解质，最后一层用锌板作为金属阳极，三层整合到一块，制备出三明治构型电池。组装的电池表现出优异的稳定性的，电池经过670个充放电循环后(112 h)，电压差仅仅从1.14 V增加到1.38 V。在电池机械性能上，也表现出很好的弯折性能。在分别弯折了0°、90°、180°之后，电池电压差变化不大。电池功率密度达到了

图 13 三明治结构锌-空气电池³⁶Fig. 13 Sandwich structure of a zinc-air battery³⁶.

Adapted with the permission from Ref. 36. Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry.

$87.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 远高于商用 $\text{Pt/C} + \text{RuO}_2$ ($51.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的功率密度。Tan 等将钴与氧化钴 (Co-CoO)³⁷ 的颗粒包裹进 N、S 掺杂的碳中 (记为 Co-CoO@NSC), 并且成功应用于三明治构型的锌-空气电池上。该电池开路电压达到 1.46 V , 比容量在

电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下达到了 $759 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度为 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时达到了 $678 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对应的能量密度分别为 $971 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以及 $813 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Zhao 等³⁸ 用 CoFe/Co 的纳米颗粒嵌入到 Co-N 共掺的碳上, 制备出具有双功能的催化剂。他们同时制备的三明治构型柔性锌-空气电池在弯折了各种角度下, 开路电压仍能保持 1.46 V 。类似的, Zhang 等³⁹ 用 CoNi 合金掺杂的碳纳米片制备的三明治构型锌-空气电池弯折不同角度之后也能循环 800 min 。

空气阴极通常由基底、催化剂、气体扩散层组成, 过于笨重的结构会导致质量能量密度下降并严重影响其大规模的应用。甚至在电池进行循环的过程中, 其中任何一部分的脱落会导致电池性能遭到严重的破坏, 因此独立自支撑的空气阴极的设计与制备就显得尤为重要。Liu 等³³ 制备出含氮的钴与碳纳米管生长在碳纳米巨膜上 (Co/N@CNTs@CNMF) 的独立自支撑空气阴极, 他们优化了空气电极的结构, 电池开路电压达到了

图 14 全固态电缆式锌-空气电池制造工艺、截面图及机械性能测试⁴⁰Fig. 14 Manufacturing process, cross section and mechanical properties testing of all solid state cable zinc-air battery⁴⁰.

(a) Schematic diagram of the all-solid-state cable-type flexible Zn-air battery assembly and (b) coating process of gelatin-based gel polymer electrolyte (GGPE) and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH on the surrounding spiral zinc anode. Adapted with the permission from Ref. 40. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

1.52 V, 最大功率密度达到了 $133 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远高于处于同样条件的 Pt/C + RuO_2 。与此同时 Co/N@CNTs@CNMF 组装的柔性锌-空气电池功率密度达到了 $26.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。机械性能方面, 表现出很好的弯折能力, 在分别弯折了 90° 以及 180° 之后充放电循环之间的电压差没有明显的变化。

对于三明治构型的柔性锌-空气电池, 人们大多只对其进行简单的弯折、扭拧等测试, 而在实际应用的过程当中也需要考虑很多因素, 如抗压力

测试、温度测试等。同时, 人们衡量柔性锌-空气电池的标准也不一样, 有的采用各种角度的弯折来测试电池的循环性能, 有的是反复弯折来衡量电池的机械性能, 更为明确具体的标准尚未制定。因此, 亟需引入一个形变量参数以及对应的电池性能的参数, 来综合评估柔性电池的性能而不是简单的描述各种柔性锌-空气电池各有所长。制定一个良好的标准对柔性锌-空气电池未来的产业化发展也大有裨益。

图 15 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ 制备方式、电化学与机械性能测试⁴²

Fig. 15 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ Preparation method, electrochemical and mechanical properties test⁴².

(a) Scheme showing the fabrication approach of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ film; (b) scalable approaches of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ air electrode (left) and the demonstration of flexible Zn-air battery (right). $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-OCNT}$ films all-in-one air electrode enabled high-performance flexible cable shaped Zn-air battery; (c) optical images of the cable-like flexible Zn-air battery using the $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N-OCNT}$ composite film as the air electrode and zinc wire as the anode; (d) power density plots and charging-discharging polarization curves of Zn-air battery; (e) two 20-cm-long Zn-air batteries with straight, folded at 90° , wavy bended, and spiral shapes were connected in-series, illuminating three parallel red LEDs.

Adapted with the permission from Ref. 42. Copyright 1999–2021, John Wiley & Sons, Inc.

7.2 电缆式构型

相较于三明治构型柔性锌-空气电池, 电缆式构型的柔性电池机械性能则更为突出。最初的电缆式构型柔性锌-空气电池出现于2014年, 由Park等⁴⁰提出。它的制造过程如图14a所示, 锌绕着钢棒旋转制作成锌弹簧, 随后抽出钢棒, 并在锌上涂上水凝胶的前驱体, 凝固后移除模板(图14b), 再包覆空气电极, 最后用透气的热收缩管进行封装。

基于此, Li等⁴¹以 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiCoFe-OH}$ 作为空气阴极, 将电缆式锌-空气电池的性能进一步完善。得益于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiCoFe-OH}$ 优秀的双功能催化性能, 在电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiCoFe-OH}$ 的充放电电势差为1.32 V, 远小于 NiCo_2O_4 (1.61 V)以及商用Pt/C (1.58 V)。负载有 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiCoFe-OH}$ 催化剂的锌-空气电池, 其最大功率为 $55.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 也明显大于 NiCo_2O_4 ($40.4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)以及Pt/C ($48.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。在电流密度为10、5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 它的比容量分别达到了723、740 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到了锌-空气电池理论比容量的90%。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiCoFe-OH}$ 的能量密度高达 $864.2 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在电流密度为10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 它的过电势为0.83 V, 远小于Pt/C的1.23 V。同时在进行500个充放电循环后(250 h, 30 min每圈), 它的电势差仍然保持稳定。在重复弯折了2000次之后, 放电电压仅有轻微的下降, 证明了该电池具有较高的机械稳定性。该电缆式锌-空气电池体积能量密度高达 $38.1 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$, 远高于同类型或三明治型的锌-空气电池。

虽然人们将ORR与OER催化活性较高的催化剂负载于电缆式锌-空气电池的空气阴极中, 但是这些探索并没有优化空气电池的结构, 使它的电化学性能进一步提高。若能采用优秀的结构设计, 可以使得电缆式的锌-空气电池有更广阔的市场前景。通常使用的电缆式锌-空气电池, 三层结构一圈一圈进行包覆, 使得单根锌-空气电池体积相较于市场上采用的电池要粗大的多, 不可避免的降低了其重量能量密度, 减小了使用的范围。为减轻锌-空气电池的负担, Zeng等⁴²将催化剂、集流体、基底整合到一起做出了一体式的全新电缆型锌-空气电池。如图15a所示, 运用浮游催化沉积的方式, 将催化剂与杂原子负载于CNT上。同时如图15b所示, 将CNT进行可伸缩以及导电性能提高的功能化处理。右图是制作出的一体式电缆型锌-空气电池构型, 它具备纤细、体积较小的特点。该电缆式锌-空气电池约有50 cm长(图15c), 有着较好的稳定性。同时在电流密度为 $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 放

电电位高达1.18 V(图15d)。该电缆式锌-空气电池的最大功率密度为 $3.87 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且从50 cm长截下来的两段可以为LED灯供电(图15e)。

目前人们对于电缆构型的锌-空气电池探索还相对较少, 而整体结构好、机械性能好的锌-空气电池电化学性能又很差。开发出机械性能好、体积小、电化学性能优异的锌-空气电池是未来的发展趋势。运用各种原位生长技术如: 电沉积、气相催化沉积、静电纺丝等技术, 可将催化剂与载体良好的结合起来。为更好的提高水凝胶与电极之间的附着性, 目前通常采用的解决方案是将水凝胶电解质前驱体先涂抹在电极上, 随后凝固。同时将空气阴极整合, 甚至是将空气阴极与电解质整合到一起。而开发出新的在电极上进行原位生长电解质的方法也亟待探索, 这也是能尽快将柔性锌-空气电池运用到市场上的有效手段。

8 总结

综上所述, 近年来柔性锌-空气电池在实验室的发展取得了重大进展。人们已经开发出了几种不同结构的柔性锌-空气电池, 以提高不同变形下的机械稳定性, 同时保持良好的电化学性能, 包括高放电容量、高功率密度、高能量效率和长循环寿命等。然而, 许多技术仍然存在着挑战(图16), 需要在几个关键领域取得突破, 才能开发出电池性能, 特别是耐久性显著提高的新一代柔性锌-空气电池。

首先, 新型电池结构是满足电池机械灵活性要求的关键。三明治式结构已经被广泛采用, 而值得注意的设计是电缆式结构, 其具有极强的全方位灵活性, 可以与纺织技术相结合, 促进可穿戴电子设备的应用。但同时应注意的是, 在柔性电池的实际使用中, 除了周围的气体环境外, 人体动作

图 16 锌-空气电池存在的问题

Fig. 16 The challenges in zinc-air batteries.

或器械拉伸带来的力学上的影响也应被考虑进去,将电化学与力学性能相结合,才能制备出更可靠的柔性储能设备。

其次,目前的柔性锌-空气电池,虽然功率较高,但循环性能较差,循环性能好的功率密度又较低,做出使用时间长久且高效的锌-空气电池仍是一个挑战。人们在描述各电池的机械性能与对应的电池性能各有不同,这就导致了并不能很好的对目前电池存在的问题进行系统化的研究。因此,在评估电池或电池组件的柔韧性时,应采用更全面的机械测试,包括弯曲和/或扭向不同角度,以及测试长弯曲/拉伸循环下的稳定性。重要的是建立一个标准的基准程序和参数,以便将该技术与其他储能系统进行公平的比较。同时,需要更系统的评估,包括机械柔性和电化学性能。

进一步说,柔性锌-空气电池包含三个部分:凝胶电解质、柔性金属阳极以及柔性空气阴极。对于凝胶电解质而言,最基本的是要有较高的离子电导率完成传导。其次,凝胶电解质也要具备良好的机械性能。在满足上述条件的同时要考虑电解质与金属电极之间界面的问题,良好的接触可以尽量减少枝晶的产生,而电解质与空气阴极的界面问题则更为复杂,界面之间的接触不能紧密使得 OH^- 离子的传导并不流畅。当然不仅仅包含这些问题,凝胶电解质需要良好的保水能力、高低温区间工作的能力等各种因素也要考虑进去。

对于金属阳极来说,除了要应对传统的锌枝晶问题、碳酸盐沉积问题外,同时也要考虑在形变过程中遇到的各种问题,例如弯折、扭曲、拉伸后金属电极的功能遭到了破坏。对金属电极进行修饰使其具备良好的机械性能,同时其抗疲劳恢复能力也是一个重要的指标。

最后对于空气阴极,将催化剂与基底或集流体整合到一起,不仅能起到结构优化的作用甚至起到了协同作用。整合后的空气阴极机械性能也将大大提高,避免在重复使用、拉伸、弯折的过程中,任意一方的脱落。在此基础上设计出催化性能更好的催化剂则是一个次要目标。

总而言之,尽管柔性锌-空气电池在柔性储能系统中具有广阔的应用前景,但其研究与开发仍处于起步阶段,还存在着许多技术障碍。其中,最关键的是缺乏对电池在机械外力作用下的耦合传输和电化学过程的基本认识。它通常涉及一系列沿表面、跨界面和通过复杂电极中的一些相的基本电荷和传质过程,这导致在确定整个过程步骤方面存在困难。有必要在进行机械性能测试的同

时,运用原位表征的技术观察微观结构的变化,这对于实现高性能柔性电池更好的材料和新型电池配置的合理设计至关重要。柔性锌-空气电池未来的发展也将有益于超级电容器或其他金属-空气电池的学习与借鉴。人们的目光也要将其他柔性储能器件所具备的优势尝试运用于柔性锌-空气电池当中,使其得到长足的发展。

References

- (1) Guo, Y.; Li, H.; Zhai, T. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700007. doi: 10.1002/adma.201700007
- (2) Ye, L.; Hong, Y.; Liao, M.; Wang, B.; Wei, D.; Peng, H.; Ye, L.; Hong, Y.; Liao, M.; Wang, B.; *et al.* *Energy Storage Mater.* **2020**, 28, 364. doi: 10.1016/j.ensm.2020.03.015
- (3) Peng, X.; Wei, L.; Liu, Y.; Cen, T.; Ye, Z.; Zhu, Z.; Ni, Z.; Yuan, D. *Energy Fuels* **2020**, 34, 8931. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01167
- (4) Lin, X.; Kang, Q.; Zhang, Z.; Liu, R.; Li, Y.; Huang, Z.; Feng, X.; Ma, Y.; Huang, W. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 3638. doi: 10.1039/c6ta09806a
- (5) Qin, R.; Wang, P.; Lin, C.; Cao, F.; Zhang, J.; Chen, L.; Mu, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, 37, 2009099. [秦睿, 王鹏彦, 林灿, 曹菲, 张金咏, 陈磊, 木士春. 物理化学学报, **2021**, 37, 2009099.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009099
- (6) Yang, B.; Yuan, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 16765. doi: 10.1021/acsami.9b01989
- (7) Xu, Y.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Ren, J.; Wang, Y.; Peng, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15390. doi: 10.1002/anie.201508848
- (8) Zhang, K.; Simic, R.; Yan, W.; Spencer, N. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 25427. doi: 10.1021/acsami.9b07387
- (9) Karami, P.; Wyss, C. S.; Khoushabi, A.; Schmock, A.; Broome, M.; Moser, C.; Bourban, P. E.; Pioletti, D. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 38692. doi: 10.1021/acsami.8b10735
- (10) Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1155. doi: 10.1002/adma.200304907
- (11) Fotouhi, G.; Ogier, C.; Kim, J.-H.; Kim, S.; Cao, G.; Shen, A. Q.; Kramlich, J.; Chung, J.-H. *J. Micromech. Microen.* **2016**, 26, 8. doi: 10.1088/0960-1317/26/5/055011
- (12) Fan, X.; Liu, J.; Song, Z.; Han, X.; Deng, Y.; Zhong, C.; Hu, W. *Nano Energy* **2019**, 56, 454. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.057
- (13) Zhao, S.; Xia, D.; Li, M.; Cheng, D.; Wang, K.; Meng, Y. S.; Chen, Z.; Bae, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 12033. doi: 10.1021/acsami.1c00012
- (14) Li, M.; Liu, B.; Fan, X.; Liu, X.; Liu, J.; Ding, J.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W.; Zhong, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 28909. doi: 10.1021/acsami.9b09086
- (15) Chen, R.; Xu, X.; Peng, S.; Chen, J.; Yu, D.; Xiao, C.; Li, Y.; Chen,

- Y.; Hu, X.; Liu, M.; *et al.* *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 11501. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c01111
- (16) Ma, L.; Chen, S.; Wang, D.; Yang, Q.; Mo, F.; Liang, G.; Li, N.; Zhang, H.; Zapien, J. A.; Zhi, C. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 46. doi: 10.1002/aenm.201803046
- (17) Sun, N.; Lu, F.; Yu, Y.; Su, L.; Gao, X.; Zheng, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 11778. doi: 10.1021/acsami.0c00325
- (18) Jiang, G.; Goledzinowski, M.; Comeau, F. J. E.; Zarrin, H.; Lui, G.; Lenos, J.; Veileux, A.; Liu, G.; Zhang, J.; Hemmati, S.; *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 1729. doi: 10.1002/adfm.201504604
- (19) Gao, W.; Wu, G.; Janicke, M. T.; Cullen, D. A.; Mukundan, R.; Baldwin, J. K.; Broscha, E. L.; Galande, C.; Ajayan, P. M.; More, K. L.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3588. doi: 10.1002/anie.201310908
- (20) Zhang, J.; Fu, J.; Song, X.; Jiang, G.; Zarrin, H.; Xu, P.; Li, K.; Yu, A.; Chen, Z. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 476. doi: 10.1002/aenm.20160047620
- (21) Song, Z.; Ding, J.; Liu, B.; Liu, X.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W.; Zhong, C. *Adv. Mater.* **2020**, 32, e1908127. doi: 10.1002/adma.201908127
- (22) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017; pp. 5–17.
- (23) Fu, J.; Cano, Z. P.; Park, M. G.; Yu, A.; Fowler, M.; Chen, Z. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1604685. doi: 10.1002/adma.201604685
- (24) Shin, H.-J.; Kwak, W.-J.; Aurbach, D.; Sun, Y.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1605500. doi: 10.1002/adfm.201605500
- (25) Banik, S. J.; Akolkar, R. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, D519. doi: 10.1149/2.040311jes
- (26) Khezri, R.; Hosseini, S.; Lahiri, A.; Motlagh, S. R.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Kheawhom, S. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 7303. doi: 10.3390/ijms21197303
- (27) Yang, X.; Wu, X.; Guo, Z.; Li, Q.; Wang, H.; Ke, C.; Zeng, W.; Qiu, X.; He, Y.; Liang, X.; *et al.* *RSC Adv.* **2020**, 10, 33327. doi: 10.1039/d0ra04827e
- (28) Pan, Z.; Yang, J.; Zang, W.; Kou, Z.; Wang, C.; Ding, X.; Guan, C.; Xiong, T.; Chen, H.; Zhang, Q.; *et al.* *Energy Storage Mater.* **2019**, 23, 375. doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.036
- (29) Qu, S.; Liu, B.; Wu, J.; Zhao, Z.; Liu, J.; Ding, J.; Han, X.; Deng, Y.; Zhong, C.; Hu, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 54833. doi: 10.1021/acsami.0c17479
- (30) Wang, Z.; Meng, X.; Wu, Z.; Mitra, S. J. *Energy Chem.* **2017**, 26, 129. doi: 10.1016/j.jechem.2016.08.007
- (31) Fu, J.; Lee, D. U.; Hassan, F. M.; Yang, L.; Bai, Z.; Park, M. G.; Chen, Z. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5617. doi: 10.1002/adma.201502853
- (32) Kangasniemi, K. H.; Condit, D. A.; Jarvi, T. D. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, E125. doi: 10.1149/1.1649756
- (33) Wang, X.; Li, W.; Chen, Z.; Waje, M.; Yan, Y. *J. Power Sources* **2006**, 158, 154. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.039
- (34) Xu, N.; Wilson, J. A.; Wang, Y.-D.; Su, T.; Wei, Y.; Qiao, J.; Zhou, X.-D.; Zhang, Y.; Sun, S. *Appl. Catal. B.* **2020**, 272, 118953. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118953
- (35) Wu, M.; Zhang, G.; Chen, N.; Chen, W.; Qiao, J.; Sun, S. *Energy Storage Mater.* **2020**, 24, 272. doi: 10.1016/j.ensm.2019.08.009
- (36) Yang, X.; Wu, X.; Guo, Z.; Li, Q.; Wang, H.; Ke, C.; Zeng, W.; Qiu, X.; He, Y.; Liang, X.; *et al.* *RSC Adv.* **2020**, 10, 33327. doi: 10.1039/d0ra04827e
- (37) Tan, Y.; Zhang, Z.; Lei, Z.; Wu, W.; Zhu, W.; Cheng, N.; Mu, S. *J. Power Sources* **2020**, 473, 228570. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228570
- (38) Lei, Z.; Tan, Y.; Zhang, Z.; Wu, W.; Cheng, N.; Chen, R.; Mu, S.; Sun, X. *Nano Res.* **2020**, 14, 868. doi: 10.1007/s12274-020-3127-8
- (39) Zhang, W.; Li, Z.; Chen, J.; Wang, X.; Li, X.; Yang, K.; Li, L. *Nanotechnology* **2020**, 31, 185703. doi: 10.1088/1361-6528/ab6cd9
- (40) Park, J.; Park, M.; Nam, G.; Lee, J. S.; Cho, J. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1396. doi: 10.1002/adma.201404639
- (41) Li, S.; Yang, X.; Yang, S.; Gao, Q.; Zhang, S.; Yu, X.; Fang, Y.; Yang, S.; Cai, X. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 5601. doi: 10.1039/d0ta00888e
- (42) Zeng, S.; Tong, X.; Zhou, S.; Lv, B.; Qiao, J.; Song, Y.; Chen, M.; Di, J.; Li, Q. *Small* **2018**, 14, e1803409. doi: 10.1002/sml.20180340