



水系锌-石墨电池的研究新进展

徐士官, 蒋 梦, 黄玉豪*, 孙 伟*

(海南师范大学 化学与化工学院/海口市功能材料与光电化学重点实验室, 海南 海口 571158)

摘要:水系锌-石墨电池是一种新型的二次电池, 基于水系电解液中的阴、阳离子同时参与电化学反应实现储能, 因其具有高能量密度、高功率密度和安全廉价等诸多优势, 有望成为替代锂离子电池的下一代储能产品。本文综述了近年来水系锌-石墨电池的发展现状, 总结了锌负极、石墨正极存在的问题及现有的解决方案, 对水系锌-石墨电池的下一步发展进行了预测。

关键词:水系锌离子电池; 石墨正极; 锌枝晶; 负极腐蚀

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-4942(2024)01-0093-07

New Research of Aqueous Zinc Ion Graphite Batteries

XU Shiguan, JIANG Meng, HUANG Yuhao*, SUN Wei*

(Key Laboratory of Functional Materials and Photoelectrochemistry of Haikou, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: Aqueous Zinc ion graphite battery is a new type of secondary battery, which is based on the cathode and cation in water electrolyte to participate in the electrochemical process to achieve energy storage. Due to the advantages of high energy density, high power density, safety and cheapness, aqueous zinc batteries are expected to become the next generation of energy storage products instead of lithium ion batteries. This paper reviewed the development status of aqueous zinc-graphite batteries in recent years. The existing problems and existing solutions of zinc anode and graphite cathode were also summarized. The next development of aqueous zinc-graphite batteries was predicted.

Keywords: aqueous Zinc ion batteries; graphite anode; Zinc dendrite; the cathode corrosion

随着当前煤炭石油等化学燃料的逐渐枯竭以及日益严重的环境问题, 绿色发展可持续理念已深入人心。我国为全面推进能源消费方式升级, 大力开发绿色可再生能源, 构建多元清洁能源供应体系。其中, 发展大规模的安全电能储能技术是实现“碳达峰”“碳中和”等目标的关键所在。

电池的诞生最早可追溯至1799年意大利物理学家 Alessandro Volta 通过锌板和银板发明的 Volta 电堆。1860年, 法国化学家 George Leclanche 发明了碳锌电池(俗称“蓄电池”), 实现了从一次电池到可充电电池的改变。1950年后, 加拿大工程师 Lewis Urry 以浸透电解液的糊状物取代液态电解液, 发明了一种碱性电池(俗称“干电池”), 极大提升了电池使用便捷性。1989年, 第一款商业的镍氢电池问世, 镍氢电池拥有远超前代产品的能量密度和环保性能。1991年, 日本 Sony 公司研发了第一款商业锂金属电池, 不久之后, 生活中常见的能量密度高、环境适应性好的锂离子电池(LIBs)问世。经过30多年的发展, 如今 LIBs 已被广泛使用在水力发电、火力发电、风力发电和太阳能电站等相关的储能系统以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电

收稿日期: 2022-06-05

基金项目: 海南省高等学校科学基金项目(Hnky2021-22); 大学生创新创业开放基金项目(榕树基金: RSYH20231165808X)

第一作者: 徐士官(1996—), 山东枣庄人, 硕士研究生, 研究方向为应用电化学。E-mail: 181981304@qq.com

*通信作者: 黄玉豪(1993—), 浙江温州人, 讲师, 研究方向为应用电化学。E-mail: 344584380@qq.com

孙伟(1975—), 安徽合肥人, 教授, 研究方向为应用电化学。E-mail: sunwei@hainnu.edu.cn

动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

随着 LIBs 的大规模使用,锂矿资源的大量消耗和电池的安全问题也逐渐受到社会的关注。中国的锂矿资源长期进口,对外依赖度保持在 70% 以上^[1],资源自给能力严重不足。另一方面,LIBs 在组装过程中对于水、氧含量要求十分严苛,正负极材料、隔膜均需要进行严格除水,导致其生产成本升高。大多数的 LIBs 电解液为易燃的碳酸酯类有机溶剂,易对人类和环境造成损害,在使用过程中,微量的破损都足以使得电池材料发生剧烈反应放出热量。统计数据显示,每年全国电动车、手机等因电池着火事件超 6 000 余起,造成了重大的人员财产损失。因此,开发具有高能量密度、低成本、安全稳定性好的新型电池是电化学储能领域研究的重点。

相比于锂离子电池,锌离子电池具有无毒无害、不可燃、低成本和对生产环境要求小等优点。锌是地壳中储量第 5 位的金属元素,全球年产量约 1 300 万吨,我国更是锌矿开采大国,资源十分丰富。锌离子电池使用水系电解液,电池制造中没有环境的限制和起火爆炸的风险,其理论容量高达 820 mAh/g,离子电导率(1 S/cm)要比有机电解液(1~10 mS/cm)高 2 个数量级,具有更好的动力学性能和功率密度,能够以铅酸电池的成本提供锂离子电池的电量。值得一提的是,锌离子电池的设计尺寸几乎没有限制,从纽扣电池、电子产品、电动工具、电动汽车、电站储能都可以使用,并且可以与柔性材料相搭配,这意味着其将来在可穿戴设备中有重大的应用前景。

但是由于水的电化学窗口窄,电池的工作电压受到了极大限制,大多数正负极材料在这一电化学窗口范围内难以充分发挥出全部容量,因而水系电解液在很长一段时间里没有引起太多关注。直到 2015 年 Suo 等^[2]提出新型“盐包水”电解液的设计思路,用大量的盐分子包裹水分子从而抑制水分子在电极上的得失电子,将水系电解液的工作电势窗口拓宽到了 3.0 V,使高压水系电池成为可能。此后,水系电池体系开始蓬勃发展,水系锌-石墨电池是其中的代表之一。

1 水系锌-石墨电池概述

水系锌-石墨电池是以 Zn 作为负极,石墨作为正极,Zn 盐水溶液作为电解质的可充电电池体系^[3]。通过 Zn^{2+} 在电池负极得失电子以及阴离子在石墨正极发生电化学插嵌/脱嵌进行储能。充电时,溶液中的 Zn^{2+} 在电池负极得电子析出,阴离子从电解液中嵌入石墨正极;放电时,Zn 负极失电子溶解,阴离子从石墨正极脱离回到电解液中^[4]。其工作原理如图 1 所示。

负极: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$,正极: $\text{C} + 2\text{X}^- \leftrightarrow \text{C}[\text{X}]_2 + 2\text{e}^-$ 。

与其他类型 Zn 基电池相比,阴阳离子同时参与储能的机制大幅提高了电池的能量密度,以水为电解液溶剂有效降低了电池的生产成本,水系电解液的高离子电导率和优异阻燃性能确保了电池的高效平稳运行,因此水系锌-石墨电池是一种颇具前景的绿色安全的储能技术。

2 锌负极材料及目前问题

2.1 锌金属

纯净的金属 Zn 为蓝白色固体,密度相对于其他金属略小,具有良好的导电性能。因其化学性质活泼,在空气中容易发生氧化还原反应,表面会生成一层致密氧化膜。Zn 元素在地壳中大多以硫化物和氧化物(如 ZnS 、 ZnO 、 ZnCO_3 等)的形态存在。我国锌矿资源丰富,目前已探明的储量约占世界总储量 25%^[5]。

水系电池的一个重要局限是其工作电势窗口。Zn 具有较高的析氢过电位(0.7 V),可以最大限度降低水的分解反应,减少氢的析出,提高电解液工作稳定性,增强电池的循环稳定性和寿命。另一方面,Zn 的标准电极电位是 -0.763 V (vs SHE),使得其与石墨正极组成电池后的电压较高。此外,Zn 金属具有高的理论比容

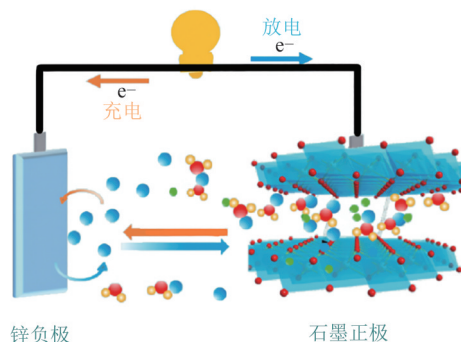


图1 锌-石墨电池工作原理图

Figure 1 Working mechanism diagram of zinc-graphite battery

量(820 mAh/g)和体积比容量(5 855 mAh/cm³)^[6],是水系电池体系负极材料的理想选择。

2.2 腐蚀现象

由于水系Zn基电池以水作为电解液溶剂,水或溶解在电解液中的氧会和Zn电极发生电化学反应,产生腐蚀、钝化、锌晶枝等副反应,导致电池容量和库仑效率的降低^[7]。腐蚀问题与反应物(水、Zn金属)的活性有关,主要原因是Zn的氧化还原电位低,易发生电化学腐蚀。Zn负极容易与水或溶解在电解液中的氧气发生反应,产生Zn(OH)₂等钝化副产物,阻碍了Zn²⁺在电极上的析出/溶解过程^[8]。

目前已经有不少研究分别从热力学和动力学2个角度提出了腐蚀问题的解决方案。一是降低阳极和水的活性:例如通过加入特定添加剂到电解液中^[9]提高Zn负极的耐蚀性,同时降低水的活性,使Zn²⁺在电极上进行均匀溶解/沉积。Ma等^[10]在电解液中添加具有不同碳链长度和异构体的醇,醇分子可以通过取代水分子来调节外溶剂化壳以构建共晶层。共晶溶剂化壳与锌表面的特定晶面具有很强的亲和力,可以促进锌金属的定向沉积。Zhong等^[11]将谷氨酸钠(MSG)电解质加入到电解液中,能够通过游离谷氨酸阴离子(Glu⁻)在Zn表面的优先吸附形成双电层(EDL)构建物理屏障用于阻止水分子和Zn金属接触,极大地抑制负极表面的副反应行为。另一种方法是构建一个物理屏障来隔断水和阳极之间的直接接触:在Zn电极中涂抹一些无机物或有机物,例如亲水性SiO₂气凝胶、 γ -Al₂O₃、HfO₂,可用于构建Zn负极保护层,降低Zn负极的析氢腐蚀,减少副产物的生成,同时提升Zn箔对电解液的润湿性^[12]。但是涂层厚度会对Zn²⁺的迁移速度产生影响,过薄不能有效地防止腐蚀,过厚则会抑制离子的传递。通过多孔涂层能够限制Zn生长区域,从而获得稳定的锌负极。

2.3 锌枝晶

Zn²⁺的吸附和沉积是电池充放电的主要过程,而充电时的Zn²⁺在Zn负极上不均匀沉积出现的树枝状的金属锌即“枝晶”。Zn²⁺在向负极扩散的过程中会优先吸附在电场强的地方形成凸起。这些初始的凸起会进一步加剧锌表面的电场不均,随着循环次数增加,扩散的锌离子优先吸附在凸起的尖端进一步加剧生长枝晶,形成恶性循环^[13]。除了较高的过电位和较高的电流密度之外,电场分布不均匀和离子浓差极化大也是导致锌枝晶产生的重要原因。严重的枝晶问题会刺破隔膜导致电池短路,因此抑制锌枝晶的形成对锌基电池的实际应用至关重要。

目前抑制枝晶产生的办法大多从电流和电极2方面入手。例如,通过增加电极的表面积、降低沉积电流密度从而阻断锌枝晶形成,提高Zn负极稳定性^[14];或者在电池充放电过程中控制Zn²⁺沉积的方向,使其在成核位点产生横向的锌枝晶,最终使其“趴”在基底上,后续生长的锌枝晶继续外延,进而产生均匀的金属层^[15]。另外,设计改变Zn负极的结构,将其设计成三维多孔型,也能够降低局部电流密度,促进离子的均匀沉积,具体方法包括构造三维框架模型、制备与其他金属的合金等。通过调节Zn²⁺沉积行为构建有效均匀的界面电场、增加锌负极的成核位点来调控Zn²⁺的结晶方向是消除锌枝晶的有效方案。

3 石墨正极材料及其问题

常见的Zn基电池正极材料主要为过渡金属氧化物,如MnO₂、V₂O₅、ZnFePO₄等,因其内部具有足够大的离子储存空间,可以储存电解液中的Zn²⁺形成插层化合物。由于其电荷存储机制为转化反应机制,所以活性物质在充放电循环过程中会发生明显的结构变化,导致电极材料接触不良甚至剥离集流体。其中,锰基材料在成本方面具有优势;钒基材料中钒元素的各种氧化状态和晶体结构可以缓解Zn²⁺离子插层引起的极化,但钒基材料也存在诸如储Zn²⁺机理复杂、工作电压较低、导电性差、V溶解等问题^[16]。此外,一些非氧化物材料,例如普鲁士蓝、石墨烯等也被发现具有较好的储Zn²⁺能力^[17]。

3.1 石墨碳

石墨是C的一种同素异形体,为灰黑色、不透明固体。通常用“石墨化度”来衡量碳材料的片层结构规整性,根据石墨化度的高低可分为“石墨化碳”和“无定形碳”2种^[18]。石墨层与层之间以范德华力相连,其层间距3.35 Å。在外电场作用下离子能够打破范德华力,使得某些离子和分子能够嵌入石墨间层,从而形成稳定的插层化合物。这种由非碳质反应物插入石墨层间与C的六角网络平面结合的同时又保持了石墨层状结

构的晶体化合物,即“石墨层间化合物(GICs)”。GICs不仅保持石墨优异的理化性质,而且由于插入物质与碳层的相互作用而呈现出独特的物理与化学特性,如高导电性、同位素分离效应、催化效应、密封效应等,在各个领域广受关注^[19-20]。

石墨类材料^[21]通常分为人造石墨和天然石墨2大类。人造石墨根据处理工艺的不同分为中间相碳微球(MCMB)、软碳和硬碳、碳纳米管、石墨烯、碳纤维等等。天然石墨容量高,内部空间密度小,价格低廉,但是由于其颗粒直径分布不一,表面缺陷较多,与电解液的相容性比较差,产生的副反应比较多,不能直接作为负极材料,需要通过筛选处理后方可使用。人造石墨在形貌以及粒径分布上更加均匀统一,各项性能和循环稳定性也更好,但价格稍贵。

相比天然石墨,MCMB人造石墨^[22]具有更大的比表面积,其碳层边缘位置以及不规则的缺陷位置可以提供离子存储空间,具有相对较高的比容量。同时,MCMB具有优异的导电性、高循环稳定性、良好的倍率性能等特点,是目前工业应用广泛、综合性能优异的电池负极材料。

3.2 过高的离子存储电位

由于石墨正极的阴离子存储过程要求较高的电压($>1.5\text{ V vs SHE}$),远高于水的工作极限电压(析氢电位 -0.414 V vs SHE ,析氧电位 0.816 V vs SHE),因此提升水系电解液的电化学窗口是增加水系锌-石墨电池能量密度的关键。Suo等^[2]提出“盐包水(water-in-salt)”型电解液的设计思路,其机理如图2所示。

Hou等^[23]和Zeng等^[24]使用浓度超过 10 mol/L 的盐与水分子相互作用,形成由许多单层溶剂鞘水合离子组成的类聚合物分子链溶液状态,以达到抑制水分子活性的目的,有效拓宽了水的电化学窗口。因此盐的溶解度是实现“盐包水”高浓度电解液的关键因素,目前仅有少数几种盐的溶解度可满足这一条件,主要是含有TFSI⁻、FSI⁻、ClO₄⁻等有机基团的碱金属盐^[25-27]。其中酰亚胺基团的盐虽然具有高溶解度,但在安全性和成本方面不具有优势。为了解决电解质盐溶解度不足的问题,采用混合盐体系是个有效方案^[28-29]。

2022年,Li等^[30]以LiFSI和LiTFSI混合盐作为双离子电池的电解质,详细探讨了电解液中离子与水的溶剂化结构的变化,其电化学稳定性窗口可达到 3.1 V ,石墨比容量达 72 mAh/g ;Yang等^[31]在 20 mol/L ZnCl_2 水溶液中加入 1 mol/L HCl ,在保证溶液电化学稳定性的同时显著改善了MoO₃的电化学质子储存性能。另一种方案是通过引入一些特殊添加剂与水形成氢键从而抑制水的电化学活性。环丁砜(SL)是一种廉价不易燃的有机溶剂,分子中含有2个氧原子,可提供丰富的氢键受体^[32]。SL的不易燃性和高氧化稳定性使其成为优秀电解质添加剂。将SL引入水溶液可破坏水分子间大规模氢键网络结构,使得水分子处于被孤立的状态,这种状态极大降低了 H^+ 、 OH^- 的传输,有效抑制了析氢反应(HER)的发生。2022年Lin等^[33]将SL和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合制备了一种新型水合共晶电解质(DEE),通过SL和 Zn^{2+} 之间的强配体触发共晶效应,促进了离子扩散和 Zn^{2+} 沉积,降低了水的传输,有效抑制了HER的发生,使用 $\text{Zn}|\text{DEE}|\text{Zn}$ 的对称电池可循环数千小时。具有类似效果的还有乙二醇二甲醚(DME)。DME分子上的C-O基团和水分子具有氢键作用,这显著打破了水的原始氢键网络,重塑水系电解液的溶剂化结构,降低了水分子活性,显示出良好的应用潜力^[34]。

3.3 阴离子的溶剂化行为

在锌-石墨电池体系中,石墨正极的性能完全取决于阴离子存储的多少及快慢,而参与电能存储的阴离子是溶剂化的^[35-37],即阴离子的存储过程伴随着电极材料-离子-溶剂三者间的相互作用^[38-39]。因此揭示阴离子的溶剂化行为对于提升石墨正极行为具有巨大意义。

目前已有许多研究针对阴离子溶剂化存储行为展开,例如Wang等^[40]和Fan等^[41]发现碳酸乙烯酯和环丁砜的溶剂化结构能够抑制PF₆⁻阴离子的存储行为,而碳酸甲乙酯的加入对其有明显改善^[42];Huang等^[43]发现

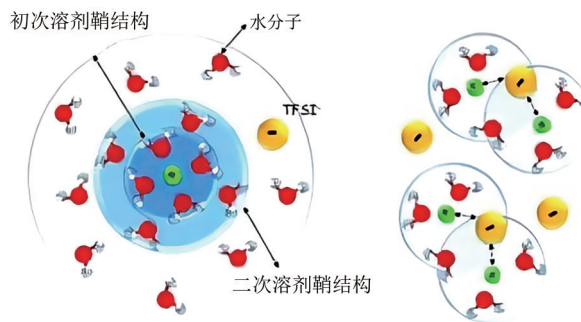


图2 “盐包水”策略示意图^[2]

Figure 2 The Schematic diagram of “water-in-salt” strategy^[2]

在混合物体系中的阴离子与多溶剂共同溶剂化的过程,并提出了一种基于共溶剂化机制的新型有机电解液体系^[44]。尽管目前已有许多离子溶剂化的研究,但大多是针对有机电解液体系展开,而对水系电解液的研究较少,其中一个主要原因是由于“盐包水”策略的实施要求较高溶液浓度,电解液粘度大,导致石英晶体微天平精密分析手段无法使用,而且阴离子共溶剂化行为存储机理尚不明确,离子结构的分析难度也随之增大,因此开发新型分析表征手段阐明阴离子在石墨中的存储机理十分重要。

4 结语与展望

作为一种新兴电池体系,高效、安全、廉价的水系锌-石墨电池具有广阔的应用前景。实现高效水系锌-石墨电池的关键在于提高Zn负极的稳定性以及抑制石墨正极侧的电解液分解,而二者均极大取决于电解液的成分。目前的电解液体系很难在确保Zn负极稳定的同时兼顾石墨正极的性能,如何对电解液体系进行设计优化是其中的重点所在。另一方面,高浓度电解液中的离子间相互作用强度与晶体盐相仿,大部分的阴阳离子以团簇甚至连续离子网络的形式存在,阴离子、阳离子、溶剂三者之间的相互作用难以忽略,阴、阳离子在电极的物质传递和电荷转移过程与在稀溶液中相比发生了极大变化^[45-48],因此需要进一步挖掘其中的离子行为机制,指导电池体系的设计开发。现有的技术手段很难从分子层面精确追踪某一离子的行为模式,迫切需要更强大的表征手段和更精确的理论计算来进行进一步的研究和预测。

参考文献:

- [1] 马哲,李建武.中国锂资源供应体系研究:现状、问题与建议[J].中国矿业,2018,27(10):1-7.
- [2] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. Science, 2015, 350(6263): 938-943.
- [3] LIU H W, CHEN C Y, YANG H, et al. A zinc-dual-halogen battery with a molten hydrate electrolyte[J]. Advanced Materials, 2020, 32(46): e2004553.
- [4] RODRIGUEZ PEREZ I, ZHANG L, WROGEMANN J M, et al. Enabling natural graphite in high-voltage aqueous graphite || Zn metal dual-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10: 2001256.
- [5] 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.
- [6] 唐波,樊贺飞,刘乾锋,等.水系锌离子电池无枝晶锌金属负极研究进展[J].电源技术,2022,46(3):221-225.
- [7] HE W X, ZUO S Y, XU X J, et al. Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(5): 2201-2217.
- [8] YUAN L B, HAO J N, KAO C C, et al. Regulation methods for the Zn/electrolyte interphase and the effectiveness evaluation in aqueous Zn-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(11): 5669-5689.
- [9] GENG Y F, PAN L, PENG Z Y, et al. Electrolyte additive engineering for aqueous Zn ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 51: 733-755.
- [10] MA Q Y, GAO R, LIU Y Z, et al. Regulation of outer solvation shell toward superior low-temperature aqueous zinc-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(49): e2207344.
- [11] ZHONG Y, CHENG Z X, ZHANG H W, et al. Monosodium glutamate, an effective electrolyte additive to enhance cycling performance of Zn anode in aqueous battery[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107220.
- [12] FU J, CANO Z P, PARK M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: progress, challenges, and perspectives[J]. Advanced Materials, 2017, 29(7): 1604685.
- [13] 韩东,马陶,孙田将,等.水系锌离子电池锌负极保护策略[J].无机化学学报,2022,38(2):185-197.
- [14] ZUO Y, WANG K, PEI P, et al. Zinc dendrite growth and inhibition strategies[J]. Materials Today Energy, 2021, 20: 100692.
- [15] XU Z C, FAN Q, LI Y, et al. Review of zinc dendrite formation in zinc bromine redox flow battery[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 127: 109838.
- [16] WAN F, NIU Z Q. Design strategies of vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(46): 16508-16517.
- [17] ZAMPARDI G, LA MANTIA F. Prussian blue analogues as aqueous Zn-ion batteries electrodes: current challenges and future perspectives[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2020, 21: 84-92.

- [18] VOLOVIK G E, PUDALOV V M. Graphite on graphite[J]. JETP Letters, 2016, 104(12): 880–882.
- [19] DIMIEV A M, SHUKHINA K, BEHABTU N, et al. Stage transitions in graphite intercalation compounds: role of the graphite structure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(31): 19246–19253.
- [20] GOPALAKRISHNAN V, SUNDARARAJAN A, OMPRAKASH P, et al. Review—energy storage through graphite intercalation compounds[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(4): 040541.
- [21] NOWAK C, FROBOESE L, WINTER M, et al. Designing graphite-based positive electrodes and their properties in dual-ion batteries using particle size-adjusted active materials[J]. Energy Technology, 2019, 7(10): 1900528.
- [22] 吕岩, 叶丹崢, 孙晓宾, 等. 石墨的形貌及粒径对锂离子电池性能的影响[J]. 电池, 2014, 44(3): 171–173.
- [23] HOU Z G, DONG M F, XIONG Y L, et al. Formation of solid-electrolyte interfaces in aqueous electrolytes by altering cation-solvation shell structure[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(15): 1903665.
- [24] ZENG X H, HAO J N, WANG Z J, et al. Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes[J]. Energy Storage Materials, 2019, 20: 410–437.
- [25] PLACKE T, HECKMANN A, SCHMUCH R, et al. Perspective on performance, cost, and technical challenges for practical dual-ion batteries[J]. Joule, 2018, 2(12): 2528–2550.
- [26] KULKARNI P, GHOSH D, BALAKRISHNA R G. Recent progress in ‘water-in-salt’ and ‘water-in-salt’-hybrid-electrolyte-based high voltage rechargeable batteries[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(6): 1619–1654.
- [27] MA Z, MACFARLANE D R, KAR M. Mg cathode materials and electrolytes for rechargeable Mg batteries: a review[J]. Batteries & Supercaps, 2019, 2(2): 115–127.
- [28] XIE Z Q, LAI J W, ZHU X P, et al. Green synthesis of vanadate nanobelts at room temperature for superior aqueous rechargeable zinc-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(11): 6401–6408.
- [29] ZHANG N, CHENG F Y, LIU Y C, et al. Cation-deficient spinel ZnMn_2O_4 cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(39): 12894–12901.
- [30] LI H, KURIHARA T, YANG D Y, et al. A novel aqueous dual-ion battery using concentrated bisalt electrolyte[J]. Energy Storage Materials, 2021, 38: 454–461.
- [31] YANG B B, QIN T, DU Y Y, et al. Rocking-chair proton battery based on a low-cost “water in salt” electrolyte[J]. Chemical Communications, 2022, 58(10): 1550–1553.
- [32] WAN F, ZHANG L L, DAI X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1656.
- [33] LIN X D, ZHOU G D, ROBSON M J, et al. Hydrated deep eutectic electrolytes for high-performance Zn-ion batteries capable of low-temperature operation[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(14): 2109322.
- [34] HUANG J Q, CHI X W, HAN Q, et al. Thickening and homogenizing aqueous electrolyte towards highly efficient and stable Zn metal batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(6): A1211–A1216.
- [35] FAN H, QI L, YOSHIO M, et al. Hexafluorophosphate intercalation into graphite electrode from ethylene carbonate/ethylmethyl carbonate[J]. Solid State Ionics, 2017, 304: 107–112.
- [36] ZHANG L, LI J Y, HUANG Y H, et al. Synergetic effect of ethyl methyl carbonate and trimethyl phosphate on BF_4^- intercalation into a graphite electrode[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2019, 35(11): 3972–3979.
- [37] DIVYA M L, LEE Y S, ARAVINDAN V. Glyme solvated Na and Li-ion capacitors based on co-intercalation process using pencil graphite as battery type electrode[J]. Journal of Power Sources, 2022, 543: 231823.
- [38] ZHAO S F, HUANG Y H, WANG Y J, et al. Intercalation behavior of tetrafluoroborate anion in a graphite electrode from mixed cyclic carbonates[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(1): 737–744.
- [39] WANG Y J, WANG H Y. Intercalation of tetrafluoroborate anions into graphite electrodes from mixed sulfones[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(2): 2366–2374.
- [40] WANG H Y, YOSHIO M. Suppression of PF_6^- intercalation into graphite by small amounts of ethylene carbonate in activated carbon/graphite capacitors[J]. Chemical Communications, 2010, 46(9): 1544–1546.
- [41] FAN H, GAO J C, QI L, et al. Hexafluorophosphate anion intercalation into graphite electrode from sulfolane/ethylmethyl carbonate solutions[J]. Electrochimica Acta, 2016, 189: 9–15.
- [42] FAN H, QI L, WANG H Y. Intercalation behavior of hexafluorophosphate into graphite electrode from propylene/ethylmethyl carbonates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): A2262–A2267.

- [43] HUANG Y H, WANG H Y. How ethylene carbonate/ γ -butyrolactone mixtures affect BF_4^- intercalation into graphite electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15): A3838–A3843.
- [44] HUANG Y H, WANG H Y. Cooperation of dimethyl and diethyl carbonates in hexafluorophosphate anion intercalation into graphite electrode[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2020, 36(33): 9909–9915.
- [45] HWANG S, KIM D H, SHIN J H, et al. Ionic conduction and solution structure in LiPF_6 and LiBF_4 propylene carbonate electrolytes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(34): 19438–19446.
- [46] MIYOSHI S, NAGANO H, FUKUDA T, et al. Dual-carbon battery using high concentration LiPF_6 in dimethyl carbonate (DMC) electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(7): A1206–A1213.
- [47] PEREZ-GRAU J J, CERVERA J, NASIR S, et al. Additivity of ionic currents in mixed electrolyte solutions and confined geometries[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119592.
- [48] KARATRANTOS A V, OHBA T, CAI Q. Diffusion of ions and solvent in propylene carbonate solutions for lithium-ion battery applications[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 320: 114351.

(责任编辑:刘 炜)

(上接第77页)

- [8] OLIANI J, FERREIRA M J P, SALATINO A, et al. Leaf flavonoids from *Croton urucurana* and *C. floribundus* (Euphorbiaceae)[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2021, 94: 104217.
- [9] TAGANE S, SOUVANNAKHOUUMANE K, SOULDETH P. *Croton nagaoi*, a new species of Euphorbiaceae from southern Laos [J]. Phytotaxa, 2022, 570(2): 102–108.
- [10] WANG M J, WANG M, ZHAN X Q, et al. Antimicrobial diterpenoids from the leaves and twigs of *Croton kongensis* Gagnepain[J]. Fitoterapia, 2023, 164: 105350.
- [11] LU Y, MENG C W, SU H G, et al. A pair of new lignan enantiomers from *Croton tigilium*[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2021, 99: 104333.
- [12] JIANG Z Y, LIU C J, NIU Q, et al. *In vitro* hypoglycemic diterpenoids from the roots of *Croton yunnanensis*[J]. Journal of Natural Products, 2023, 86(1): 199–208.
- [13] ESPINOZA-HERNÁNDEZ F A, MORENO-VARGAS A D, ANDRADE-CETTO A. Diabetes-related mechanisms of action involved in the therapeutic effect of *Croton* species: a systematic review[J]. Plants, 2023, 12(10): 2014.
- [14] SU X M, LIANG Q, HU J X, et al. Diterpenoids from the whole plants of *Croton yunnanensis* and their bioactivities[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2021, 51: 116495.
- [15] LI W, GAN L, YUAN F Y, et al. Biscroynoid A, an anti-hepatic fibrotic 19-*nor*-clerodane diterpenoid dimer with a C-16–C-12' linkage from *Croton yunnanensis*[J]. Journal of Natural Products, 2023, 86(2): 434–439.
- [16] LIOU B J, CHANG H S, WANG G J, et al. Secondary metabolites from the leaves of *Neolitsea hiiranensis* and the anti-inflammatory activity of some of them[J]. Phytochemistry, 2011, 72(4/5): 415–422.
- [17] 周柏伦, 陈利萍, 李慧梁, 等. 川木香中倍半萜类化学成分的研究[J]. 中草药, 2017, 48(9): 1713–1718.
- [18] 陈俊锐, 崔晚香, 卜庆, 等. 短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 的多骨架类型萜类成分和生物活性研究[J]. 中草药, 2023, 54(5): 1370–1376.
- [19] DESI H, KINDI F, UNANG S, et al. Sesquiterpenoids from the stem bark of *Aglaia grandis*[J]. Natural Product Sciences, 2022, 28(1): 6–12.
- [20] 尤慧梅, 张隽荣, 赵志恒, 等. 云南巴豆中1个新的愈创木烷型倍半萜[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(21): 4648–4652.

(责任编辑:刘 红)