

铜集流体晶面调控诱导锌均匀沉积的长循环水系锌碘电池

乔君毅, 李 涛, 董鑫吉, 杨涵戈, 林天全

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 水系锌离子电池因其本征安全和成本低廉等优势, 在大规模储能领域展现出广阔的应用前景。然而, 锌负极在沉积/剥离过程中易引发枝晶生长, 这严重限制了其循环寿命与商业化应用。作为锌沉积的基底, 集流体的界面特性对锌的沉积行为具有决定性影响。本工作采用高温退火还原法对商用铜集流体进行改性, 系统探究了微观结构重构对锌沉积机理及电化学性能的调控作用。研究表明, 退火处理诱导铜集流体发生晶体学重构, 形成了以 Cu(111)晶面为主的择优取向, 同时有效降低了位错密度与表面缺陷。锌在 Cu(111)晶面上的扩散能垒较低, 而 Zn(002)与 Cu(111)晶面之间的界面能最低, 这种热力学与动力学的协同作用促进了锌的均匀外延沉积, 有效抑制了枝晶生长, 并引导锌沉积层产生(002)晶面择优取向。基于此, 改性集流体表现出优异的沉积/剥离可逆性, 循环寿命超过 4000 圈, 平均库仑效率高达 99.9%。将该集流体应用于无锌负极水系锌碘全电池, 在 $3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 700 圈后, 容量保持率超过 82%。本研究从晶体学与界面工程角度为高性能锌离子电池集流体设计提供了新的机理见解与可行的改性策略。

关 键 词: 铜集流体; 锌碘电池; 晶面调控; 高温退火

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)06-0823-08

Long-cycling Aqueous Zinc-iodine Batteries with Uniform Zinc Deposition Regulated by Crystal Planes of Copper Current Collector

QIAO Junyi, LI Tao, DONG Xinji, YANG Hange, LIN Tianquan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries hold considerable promise for grid-scale energy storage, capitalizing on their intrinsic safety and low cost. However, the practical deployment of these batteries is severely hampered by the uncontrollable growth of zinc dendrites on the anode during repeated plating/stripping cycles. As the substrate for zinc deposition, the interfacial properties of the current collector have a decisive impact on the zinc deposition behavior. Herein, a facile high-temperature annealing strategy to modulate the microstructure of a commercial copper current collector is reported. This reconstruction profoundly influences the zinc deposition mechanism and electrochemical performance. The results demonstrate that annealing treatment induces significant crystallographic reconstruction of

收稿日期: 2025-10-27; 收到修改稿日期: 2025-11-28; 网络出版日期: 2025-12-11

基金项目: 上海市基础研究特区计划(BS0500036)

Shanghai Basic Research Special Zone Program (BS0500036)

作者简介: 乔君毅(2002–), 男, 硕士研究生. E-mail: jyqiao0907@sjtu.edu.cn

QIAO Junyi (2002–), male, Master candidate. E-mail: jyqiao0907@sjtu.edu.cn

通信作者: 林天全, 研究员. E-mail: tqlin@sjtu.edu.cn

LIN Tianquan, professor. E-mail: tqlin@sjtu.edu.cn

the copper current collector, resulting in a preferred orientation dominated by the Cu(111) crystal plane and effectively reducing the dislocation density and surface defects. Theoretical calculations reveal that the Cu(111) facet provides both a low diffusion barrier for zinc adatoms and the lowest interfacial energy with the Zn(002) plane. This synergistic thermodynamic and kinetic regulation promotes uniform and epitaxial zinc deposition, effectively suppressing dendrite formation and guiding the preferential growth of a (002)-textured zinc layer. Consequently, the modified current collector achieves exceptional plating/stripping reversibility, supporting a prolonged cycle life of over 4000 cycles with an average Coulombic efficiency of 99.9%. When applied to the aqueous zinc-iodine full battery with a zinc-free anode, it maintains a capacity retention rate of over 82% after 700 cycles at a current density of $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. This work provides fundamental insights and a practical strategy for the design of high-performance current collectors through crystallographic and interfacial engineering.

Key words: copper current collector; zinc-iodine battery; facet control; high-temperature annealing

在全球能源结构加速向可再生绿色能源转型的背景下, 开发具有高本征安全性、低成本、高能量密度、长循环寿命及环境友好等特性的高效大规模储能技术, 已成为实现“双碳”目标的关键。目前, 商业化应用的锂离子电池和钠离子电池由于采用易燃和有毒的有机电解液, 难以兼顾高能量密度与高本征安全性; 而金属锂固态电池则受限于高成本与短循环寿命。因此, 现有储能技术尚无法满足本征安全、低成本及实用化的综合需求。

金属锌以其适中的氧化还原电位(-0.76 V (vs. SHE))、高理论体积比容量($5855 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)、低毒性和资源丰富等特点, 成为良好的储能材料^[1-4]。基于金属锌与水系电解液构建的水系锌离子储能体系, 展现出高体积能量密度、本征安全、环境友好和低成本等特点, 在大规模储能电站、电动自行车、电网及数据中心备用电源等领域具有广阔的应用前景^[5-7]。然而, 水系锌电池在电化学过程中仍面临锌负极枝晶生长、析氢副反应、正极结构退化及循环稳定性不足等问题, 限制了其商业化进程^[8-11]。为此, 研究者在锌负极界面设计、正极材料改性和电解液优化等方面开展了大量工作, 推动了水系锌电池技术的显著进展^[12-13]。

作为连接电极活性材料与外电路的关键组件, 集流体对电子收集与传输以及锌沉积行为有重要影响^[14]。铜集流体因其导电性优良、成本低、生产效率高及耐腐蚀性能良好, 被广泛用作水系锌离子电池的负极集流体^[15]。然而, 锌在铜集流体表面沉积时, 由于二者晶格结构差异显著, 易引发锌枝晶生长, 这不仅降低库仑效率, 还可能穿透隔膜使电池短路, 严重威胁电池安全, 成为限制铜集流体规模化应用的核心瓶颈。

为改善铜集流体的性能, 研究者提出了一系列

改性策略。例如, Çamurcu 等^[16]采用动态氢气泡模板法制备了三维多孔泡沫铜集流体, 其开放孔结构可以促进锌的均匀沉积与剥离。Wang 等^[17]通过在铜集流体表面引入氮化硼层, 构建了三明治结构负极, 有效提升了锌离子传输效率与电化学性能。然而, 这些方法工艺复杂, 难以实现大规模商业化应用。

本研究采用高温退火还原法, 开发了一种低成本、适用于规模化制备的改性铜集流体, 并系统研究了锌在其表面的沉积/剥离行为。结果表明, 高温退火使铜集流体发生(111)晶面重构, 位错密度显著降低。改性后的铜集流体诱导锌沉积层呈现明显的(002)晶面择优取向, 增强了材料的抗枝晶与耐腐蚀性能。这些结构优势协同提升了铜集流体的电化学性能。基于该集流体构建的无锌负极水系锌碘电池表现出优异的循环稳定性, 这将推动水系锌电池从基础研究向产业化应用方向发展。

1 实验方法

1.1 样品制备

为提升铜集流体的性能, 首先对原始铜集流体进行酸洗预处理(图 S1), 以去除表面杂质。随后, 在管式炉(科晶 OTF-1200X)中, 采用氢氩混合气(氢气体积分数 10%)作为保护气氛, 进行高温退火处理。升温速率设为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在 $1030 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h, 气体流量维持在 $0.25 \text{ L}/\text{min}$ 。最终获得目标铜集流体样品(图 1(a))。

1.2 碘正极材料及电解液制备

碘正极材料制备: 将碘单质与科琴黑按 2 : 1 的质量比混合, 在 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 密闭容器中加热 6 h, 随后在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开放环境中加热 4 h; 将所得混合物与科琴黑、聚四氟乙烯黏结剂按 8 : 1 : 1 的质量比混合, 磨

制成极片, 真空干燥 3 h 后得到正极材料。

电解液制备: 将 $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ ($\text{OTF}: \text{CF}_3\text{SO}_3$) 溶于去离子水, 配制成 2 mol/L $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ 电解液; 另将 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 KI 溶于去离子水, 配制成 1 mol/L $\text{ZnSO}_4 + 0.2$ mol/L KI 电解液。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, 赛默飞 ARL EQUINOX 3500)分析样品物相结构, 扫描范围为 $2\theta=2^\circ\sim90^\circ$, 扫描时间为 90 s。利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, 蔡司 SIGMA300)及电子背散射衍射(Electron backscatter diffraction, EBSD)表征微观形貌与晶体特性, 加速电压为 5 kV。通过动态力学分析(TA DMA850)与原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM, 布鲁克 Dimension XR)评估力学性能与表面粗糙度。采用光学显微镜(YUESCOPE YM710TR)观察表面形貌。

1.4 电化学性能测试

使用 CHI760 型电化学工作站(上海辰华)测试循环伏安曲线。通过 NEWARE 型恒温一体化系统进行库仑效率与恒流充放电测试。所有实验均在湿度 $(40\pm10)\%$ 和温度 $(25\pm5)^\circ\text{C}$ 的条件下完成。

1.5 第一性原理计算

采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件进行第一性原理计算, 使用广义梯度近似 (GGA) 与 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函进行结

构优化与能量计算。电子收敛能量判据设定为 2×10^{-5} eV。界面能计算公式如下:

$$\sigma = \frac{E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}}{2S} \quad (1)$$

其中, σ 为界面能, E_{AB} 为界面超胞结构的弛豫总能量, E_{A} 和 E_{B} 为纯 A 和 B 体相结构的弛豫能量, S 为总界面面积^[18]。

采用过渡态搜索方法计算锌在 Cu(111) 表面的扩散能垒。在过渡态搜索计算过程中, 5 幅中间图像线性插入到初始和最终表面结构之间。过渡态搜索迁移路径是由单个 Zn 原子沿着 Cu(111) 表面模型跳跃构建。完整迁移路径的能垒 ΔE_b 由整个迁移路径上能量的最大值与最小值之差计算得到^[19-20]。初始构型设置为能量最低的构型, 以确保 $\Delta E_b > 0$ eV。

2 结果与讨论

2.1 铜集流体的物相结构表征

通过背散射二次电子衍射(图 1(b, c)), 可以观察到退火后铜集流体发生了显著的重结晶与晶粒粗化, 晶粒取向差减小, 且位错密度降低。表面缺陷分布如图 S2 所示, 黑色衬度区域的缺陷经退火处理后几乎完全消除, 表明退火工艺可显著降低铜集流体表面缺陷的数量密度。此外, 如图 S3 所示, 退火后铜集流体的应力降至退火前的 1/3, 而塑性应变提升了逾两倍, 证实其塑性变形能力得到实质性提升。

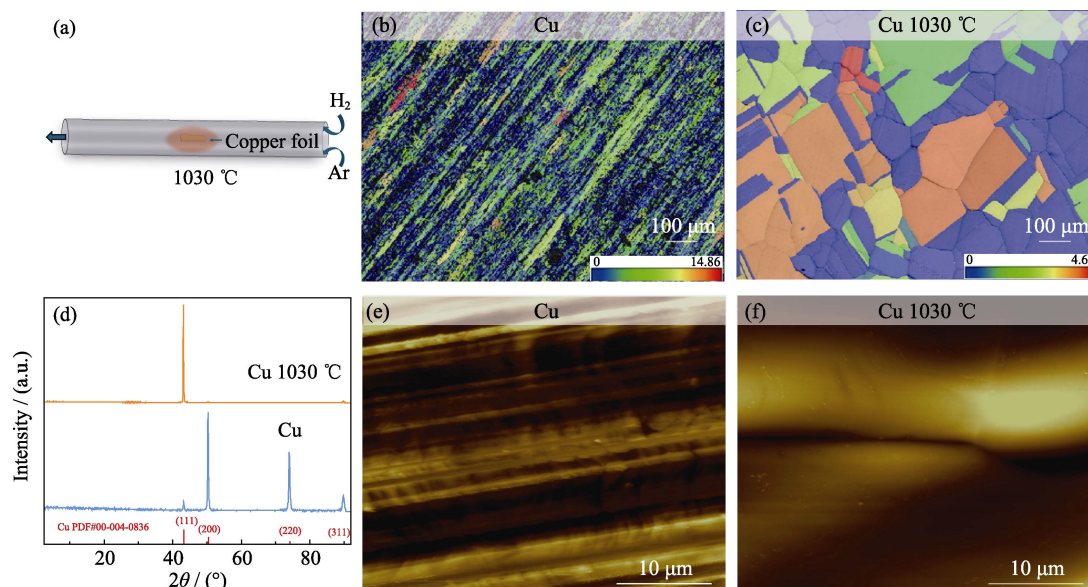


图1 铜集流体改性流程及表面物相结构变化

Fig. 1 Copper current collector modification process and surface phase structure change

(a) Copper current collector modification process; (b, c) Inverse pole figure coloring diagrams of copper current collector (b) before and (c) after annealing; (d) XRD patterns of copper current collector before and after annealing; (e, f) AFM images of copper current collector (e) before and (f) after annealing. Colorful figures are available on website

XRD 图谱(图 1(d))显示, 晶粒主要沿(111)晶面重结晶。AFM(图 1(e, f))与 SEM(图 S4)照片进一步证实表面平整度得到显著改善。

2.2 Cu(111)晶面的锌剥离性能表征

通过 Zn||Cu 非对称电池(使用 2 mol/L Zn(OTF)₂ 电解液)来表征锌剥离行为(图 2(a, b))。退火后的铜集流体在 40%放电深度(Depth of discharge, DOD)下循环寿命超过 800 圈, 平均库仑效率(Coulombic efficiency, CE)达 99.3%; 在 5 mA·cm⁻² 和 1 mAh·cm⁻² 条件下, 循环寿命延长至 4000 圈以上, 平均 CE 提升至 99.9%。其锌成核过电位仅为 24 mV (图 2(c))。相比之下, 原铜集流体在相同条件下的性能不足退火后样品的 1/4: 在 40% DOD 下循环寿命仅 166 圈, 平均 CE 为 99.2%; 在小电流密度下循环寿命仅 584 圈, 平均 CE 为 99.0%。

为揭示性能差异的微观机制, 采用 SEM 观察循环 1、5、10 圈后的铜集流体表面形貌(图 2(d-i))。结果显示, 退火后铜集流体表面副产物与锌枝晶数量减少。XRD 图谱(图 S5)进一步验证了该现象。由

此可见, 高温退火处理显著提升了铜集流体对锌的剥离性能。这种提升不仅能提高锌的利用率, 还可增强电极界面的电接触稳定性, 最终实现电池循环寿命与平均库仑效率的显著提升。

2.3 Cu(111)晶面的锌沉积性能表征

为探究锌在铜集流体退火改性前后表面的沉积行为差异, 本研究通过电化学工作站施加 10 mA 恒定电流, 在原位拉曼电解池中引入 2 mol/L Zn(OTF)₂ 电解液, 构建原位电沉积测试体系, 并采用原位光学显微镜实时观测锌在铜集流体表面的沉积过程。结果显示, 锌在原始铜集流体表面倾向于在局部位点优先生长, 造成沉积层截面呈现明显的凹凸不平特征(图 3(a)); 而在退火后铜集流体表面, 锌沉积在初始阶段即表现出均匀生长特性, 最终沉积层截面整体平整度显著提高(图 3(b))。退火前后铜集流体表面电沉积锌的最终宏观效果如图 S6 所示。原始铜集流体表面的锌沉积层分布不均, 而退火后铜集流体表面的锌沉积层则呈现出清晰且均匀的金属光泽。为进一步分析锌沉积的晶体结构特征, 通过

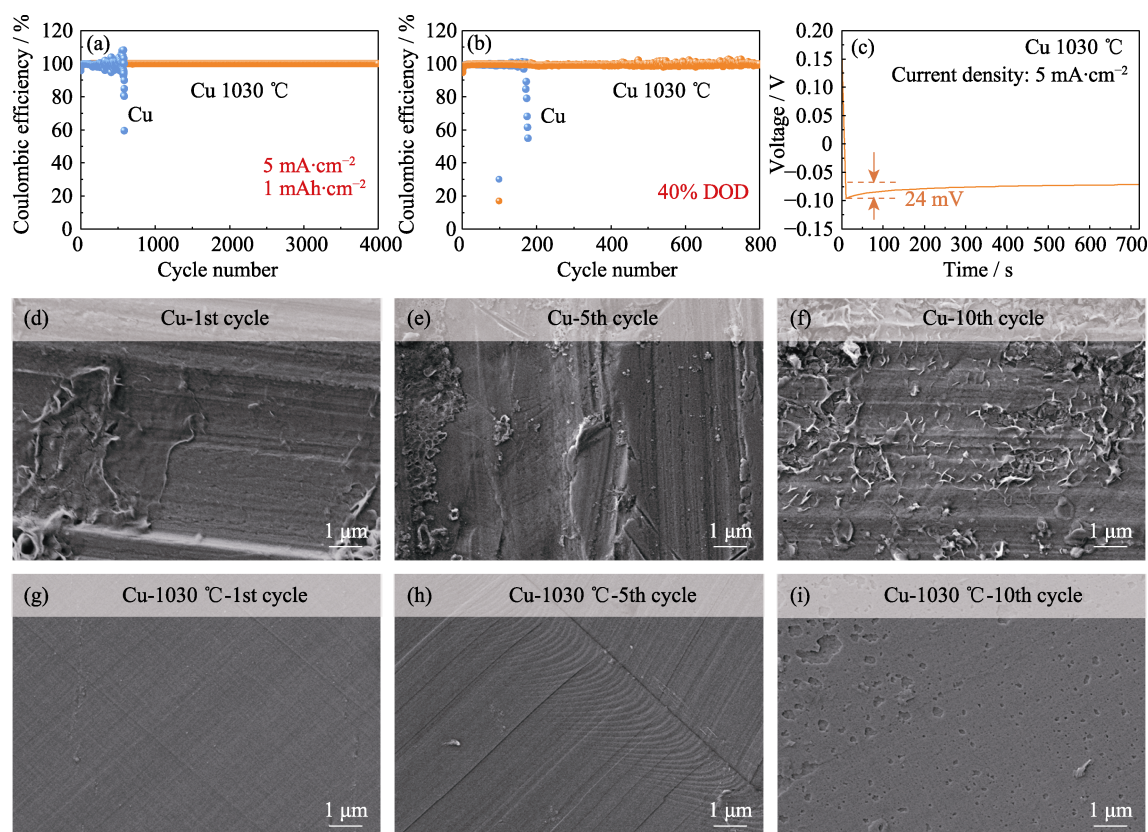


图 2 铜集流体对锌的剥离性能研究

Fig. 2 Stripping performance of zinc from copper current collector

(a, b) Zinc-copper asymmetric battery cycle tests of copper current collector before and after annealing under (a) low current and (b) high depth of discharge conditions; (c) Nucleation overpotential of copper current collector after annealing at low current; (d-f) Surface SEM images of initial copper current collector after (d) one cycle, (e) five cycles and (f) ten cycles; (g-i) Surface SEM images of annealed copper current collector after (g) one cycle, (h) five cycles and (i) ten cycles

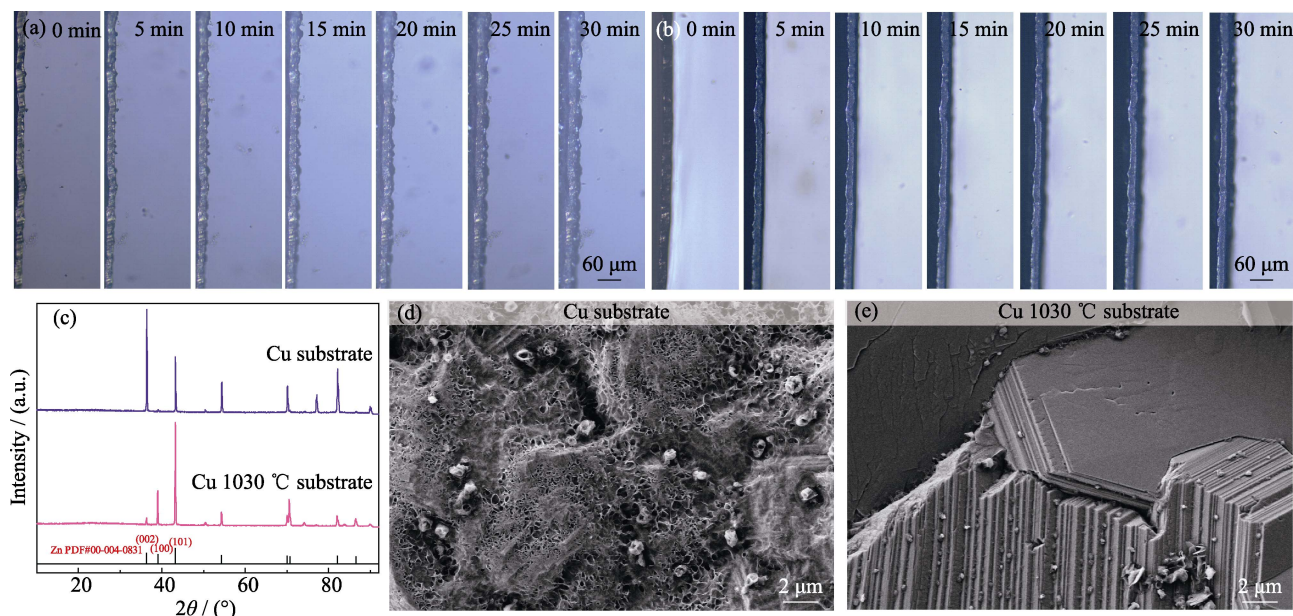


图 3 铜集流体对锌的沉积性能研究

Fig. 3 Deposition performance of copper current collector to zinc

(a, b) *In-situ* optical microscopy characterization of zinc electrodeposition on copper current collector (a) before and (b) after annealing; (c) XRD patterns of electrodeposited zinc on the surface of copper current collector before and after annealing; (d, e) SEM images of electrodeposited zinc on copper current collector (d) before and (e) after annealing

XRD 表征锌沉积层的晶面取向(图 3(c))。结果表明, 退火后铜集流体表面的锌沉积层表现出明显的(002)晶面择优取向, 显示出更强的抗枝晶和抗腐蚀性能。SEM 表征结果进一步从微观尺度证实, 退火后铜集流体表面的锌沉积呈现出层状堆叠和有序排列的微观形貌(图 3(d, e))。

2.4 Cu(111)晶面的锌沉积机理研究

为揭示退火后铜集流体表面锌沉积呈现(002)晶面择优取向与层状有序性的内在机理, 本研究从扩散能垒与界面能的角度展开分析。电沉积锌是在铜集流体表面将 Zn^{2+} 还原为锌原子, 并随后扩散形成晶核。第一性原理计算结果显示, 锌原子在 Cu(111)晶面的扩散能垒仅为 0.18 eV(图 4(a, b)), 这使得锌原子能在 Cu 晶面上快速扩散, 有利于形成均匀致密的锌沉积层。相比之下, 锌原子在铜其他主要晶面((110)和(100)晶面)上的扩散能垒则较高(分别为 0.32 和 0.43 eV), 导致锌原子无法快速扩散和均匀沉积(图 S7)。同时, 本研究还计算了锌主要晶面与 Cu(111)晶面之间的界面能, 其中 Zn(002)晶面与 Cu(111)晶面之间的界面能最低, 仅为 $-0.22 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 4(c, d)), 表明 Cu(111)晶面在热力学上最有利于诱导 Zn(002)晶面的外延生长, 符合 XRD 测试结果。

为进一步揭示锌在铜集流体表面的沉积机制与动态演化规律, 本研究通过电化学工作站施加 5 mA

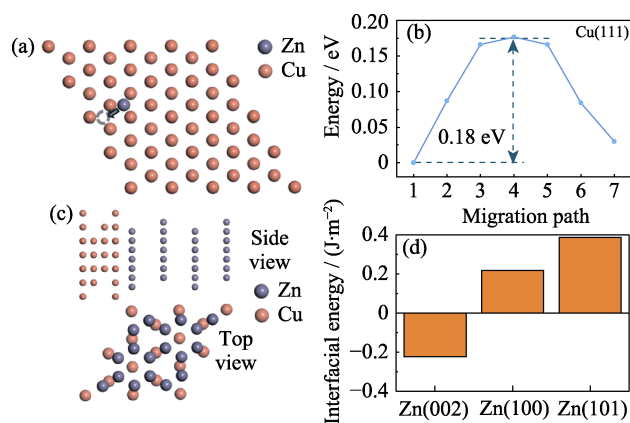


图 4 锌在 Cu(111)晶面上的第一性原理计算

Fig. 4 First-principle calculations of zinc on Cu(111) crystal plane (a) Diffusion path diagram of zinc atoms on the Cu(111) crystal plane; (b) Typical diffusion energy barrier profile of zinc atom diffusion on Cu(111) crystal plane; (c) Interface model diagram of Zn(002) crystal plane and Cu(111) crystal plane; (d) Theoretical interfacial energy between three typical zinc crystal planes and Cu(111) crystal plane

恒定电流, 保证电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并在电解池中引入 2 mol/L $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ 电解液, 构建电沉积测试体系。随后, 采用 SEM 表征锌在退火前后铜集流体表面的沉积形貌演化过程(图 5)。结果表明, 当沉积时间为 1 s 时, 退火后铜集流体(111)表面已形成一层均匀的锌沉积层, 而原始铜集流体表面未观察到明显的锌沉积迹象。此现象表明, 锌原子在退火后铜集流体表面的成核难度降低、成核效率提高, 主要原因在于退火处理使铜集流体表面主要暴露

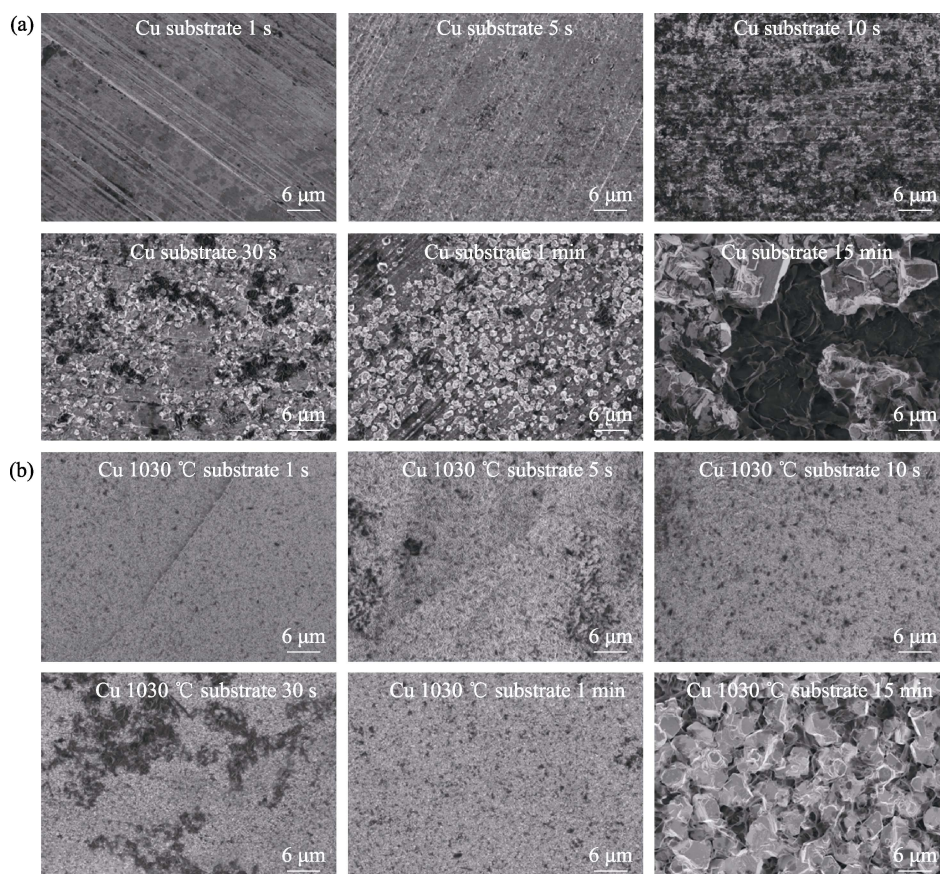


图 5 在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 锌在退火(a)前、(b)后的铜集流体上沉积不同时间的形貌
Fig. 5 Deposition morphologies of zinc on copper current collectors (a) before and (b) after annealing at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for different time

出 Cu(111)晶面。根据前文的第一性原理计算结果, 锌原子在 Cu(111)晶面上的扩散能垒最低, 而较低的扩散能垒加速了锌原子的表面迁移与聚集, 降低了成核势垒, 进而为锌的快速成核提供了动力学支撑。

同时, 对比不同沉积阶段的形貌可见, 退火后铜集流体表面的锌晶粒尺寸显著小于原始铜集流体表面, 且晶粒分布更均匀。这种差异的本质在于退火处理提高了铜集流体表面的平整度, 减少了晶界数量及表面缺陷密度, 进而使锌的成核位点能够在铜集流体表面密集且均匀分布。密集均匀的成核位点有效抑制了单个晶粒的过度生长, 最终形成小尺寸、均一化的锌晶粒结构。这种晶粒特征有助于减少锌枝晶生长的诱因, 为延长电池循环寿命提供保障。

此外, 锌在铜集流体表面沉积的形貌演化结果表明, 其沉积过程呈现典型的“两步特征”: 沉积初期(前几秒), 锌原子先在铜集流体表面形成一层致密的锌基底; 随后, 锌晶粒在该致密基底上逐步形成晶核并定向生长, 最终构建出完整的沉积层。

2.5 铜集流体在锌碘电池中的应用

为验证退火后铜集流体在无锌金属负极全电

中的应用价值, 本研究选择能量密度较高、环境友好的 Zn-I₂ 水系电池作为模型体系^[21-23]。以退火后的铜集流体作为无锌负极, 碳碘复合材料作为正极, 1 mol/L ZnSO₄+0.2 mol/L KI 作为电解液, 组装出 Zn-I₂ 无锌金属负极全电池。在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 全电池的首圈放电容量达到 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 700 次循环后其容量仍接近 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率超过 82%, 平均库仑效率大于 99.8%(图 6(a))。对比之下, 使用原始铜集流体作为无锌负极的对照电池, 其循环性能仅为之前的 1/6, 循环寿命仅 116 圈, 平均库仑效率仅 99.6%, 且容量衰减迅速, 循环 100 圈后容量保持率不足 70%(图 6(b))。造成这种性能差异的主要原因有两点: (1) 锌在初始铜集流体上更容易生长枝晶, 枝晶刺穿隔膜导致电池短路死亡; (2) 初始铜集流体的剥离性能不佳, 使得电极-电解质界面的接触面积在电池循环过程中逐渐减小, 造成 Zn²⁺ 传输点位减少。从全电池前十圈的放电曲线(图 6(c, d))可以看出, 初始铜集流体电池体系在前十圈的放电曲线一致性较差, 而使用退火后铜集流体的电池放电曲线的一致性较好, 这说明退火后的铜集流体能够提高电池系统的稳定性。同时, 退火后铜集流体

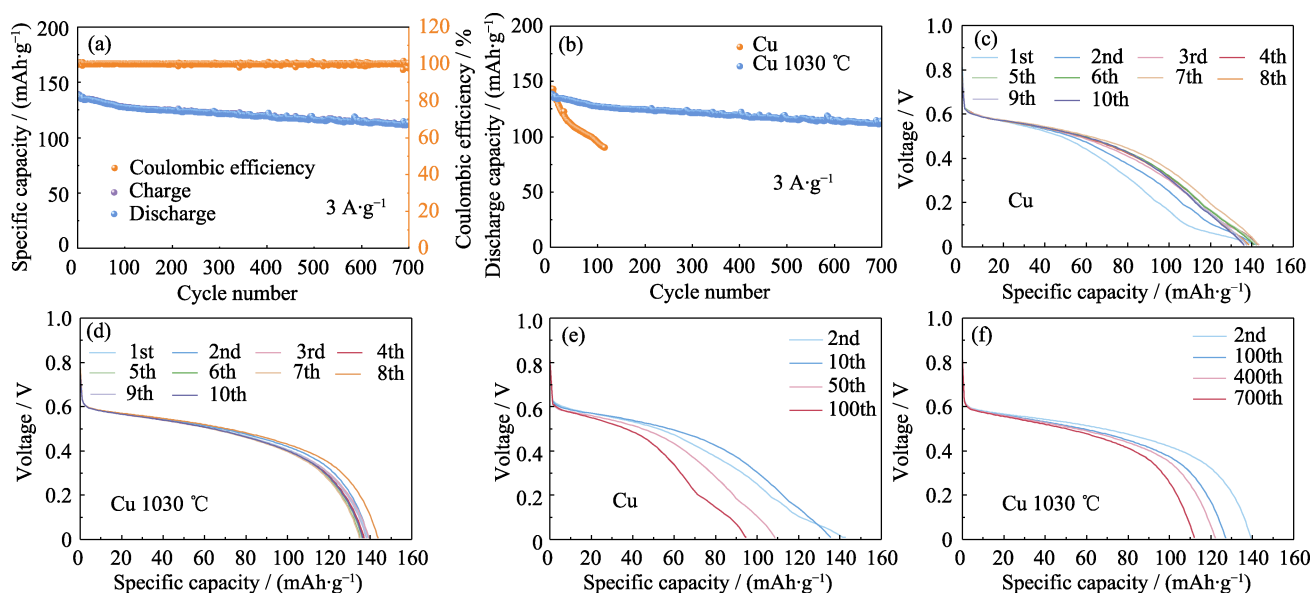


图 6 退火前后铜集流体应用在全电池中的长循环性能对比

Fig. 6 Comparison of long cycle performance of copper current collector before and after annealing in full cell
(a) Long cycle performance of annealed copper current collector in full cell; (b) Comparison of cycle performance of copper current collector before and after annealing in full cell; (c, d) Comparison of discharge curves of the first ten cycles of copper current collector before and after annealing in full cell; (e) Discharge curves of the initial copper current collector applied in the full cell at the 2nd, 10th, 50th and 100th cycles; (f) Discharge curves of the annealed copper current collector applied in the full cell at the 2nd, 100th, 400th and 700th cycles. Colorful figures are available on website

电池体系的放电曲线平台斜率更小, 说明电池的极化程度更小。从图 6(e)可以看出, 使用初始铜集流体的电池容量迅速衰减, 平均每 40 圈下降约 15%, 同时在整个循环过程中放电平台斜率始终较大, 并随着循环圈数增加显著增大, 表明电池极化程度随循环过程持续加剧。相比之下, 如图 6(f)所示, 使用退火后铜集流体的电池容量衰减较为平缓, 平均每 10 圈容量仅下降约 0.25%, 明显低于原始铜集流体电池体系的 15%。在整个循环过程中, 放电曲线高度重合, 放电平台斜率未发生明显增大, 表明该电池体系具有优异的稳定性, 且界面极化在长循环过程中得到有效抑制^[24-25]。

3 结论

本研究采用高温退火还原法改性铜集流体, 系统研究了锌在其表面的沉积/剥离行为。改性后, 铜集流体的表面平整度提高, 晶粒经重结晶后尺寸增大, 位错与缺陷减少, 进而诱导锌的均匀致密沉积。在高放电深度(40% DOD)和小电流($5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)的测试条件下, 基于该集流体的 $\text{Zn}||\text{Cu}$ 电池的循环寿命分别超过 800 和 4000 圈, 平均库仑效率分别达 99.3%和 99.9%。此外, 组装的无锌负极 $\text{Zn}-\text{I}_2$ 全电池在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 700 圈容量保持率超过 82%, 平均库仑效率大于 99.8%。本研究为水系

锌离子电池集流体的低成本、可规模化改性提供了新的思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250423> 查看。

参考文献:

- [1] LI T, YANG H, DONG X, *et al.* Co-regulation of interface and bulk for enhanced localized high-concentration electrolytes in stable and practical zinc metal batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(29): e202501183.
- [2] GUO S J, YAN M Y, XU D M, *et al.* Anti-freezing hydrogel electrolyte with a regulated hydrogen bond network enables high-rate and long cycling zinc batteries. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(1): 418.
- [3] JIA X, LIU C, NEALE Z G, *et al.* Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(15): 7795.
- [4] SONG J, XU K, LIU N, *et al.* Crossroads in the renaissance of rechargeable aqueous zinc batteries. *Materials Today*, 2021, **45**: 191.
- [5] ZHANG T, LI T, SHEN Y, *et al.* Enhanced kinetics and stability of $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ batteries with a multifunctional TiO_2 coating. *Advanced Materials*, 2025, **37**(34): 2505082.
- [6] ZHANG F, LIAO T, LIU C, *et al.* Biomineralization-inspired dendrite-free Zn-electrode for long-term stable aqueous Zn-ion battery. *Nano Energy*, 2022, **103**: 107830.
- [7] LI T, DONG X, YANG H, *et al.* Defective 1T- VS_2 with fibonacci

- pattern unlocking high mass-loading and self-charging cathodes for aqueous zinc-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(7): 3169.
- [8] CHENG Y, ZHANG N, WANG Q, *et al.* A long-life hybrid zinc flow battery achieved by dual redox couples at cathode. *Nano Energy*, 2019, **63**: 103822.
- [9] ZHOU L F, DU T, LI J Y, *et al.* A strategy for anode modification for future zinc-based battery application. *Materials Horizons*, 2022, **9**(11): 2722.
- [10] BAI Y, ZHANG H, LIANG W, *et al.* Advances of Zn metal-free “rocking-chair”-type zinc ion batteries: recent developments and future perspectives. *Small*, 2024, **20**(8): 2306111.
- [11] WANG F, BORODIN O, GAO T, *et al.* Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries. *Nature Materials*, 2018, **17**(6): 543.
- [12] HE P, QUAN Y, XU X, *et al.* High-performance aqueous zinc-ion battery based on layered $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowire cathode. *Small*, 2017, **13**(47): 1702551.
- [13] LI X, CHEN Z, RUAN P, *et al.* Inducing preferential growth of the Zn (002) plane by using a multifunctional chelator for achieving highly reversible Zn anodes. *Nanoscale*, 2024, **16**(6): 2923.
- [14] XIA T, LIANG T, XIAO Z, *et al.* Nanograined copper foil as a high-performance collector for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **831**: 154801.
- [15] LI H, LI L, LIU W, *et al.* Recent advances in current collectors for aqueous zinc-ion batteries. *Chemical Record*, 2025, **25**(3): e202400217.
- [16] ÇAMURCU T, DEMİRBAŞ E, ATEŞ M N. Achieving long cycle life of Zn-ion batteries through three-dimensional copper foam. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(18): 23209.
- [17] WANG X, TIAN Y, YANG K, *et al.* Sandwich-structured anode enables high stability and enhanced zinc utilization for aqueous Zn-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **64**: 103078.
- [18] YANG T, CHEN X, LI W, *et al.* First-principles calculations to investigate the interfacial energy and electronic properties of Mg/AlN interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, **167**: 110705.
- [19] KIDD T E, LUKASHEV P V, STUELKE L, *et al.* Diffusion energy barrier of Au on Bi_2Se_3 : theory and experiment. *Physica Scripta*, 2021, **96**(12): 125708.
- [20] XIAO X, GREENBURG L C, LI Y, *et al.* Epitaxial electrodeposition of zinc on different single crystal copper substrates for high performance aqueous batteries. *Nano Letters*, 2025, **25**(4): 1305.
- [21] LI M, WU J, LI H, *et al.* Suppressing the shuttle effect of aqueous zinc-iodine batteries: progress and prospects. *Materials*, 2024, **17**(7): 1646.
- [22] XU J, HUANG Z, ZHOU H, *et al.* Holistic optimization strategies for advanced aqueous zinc iodine batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **72**: 103596.
- [23] CHEN H, LI X, FANG K, *et al.* Aqueous zinc-iodine batteries: from electrochemistry to energy storage mechanism. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(41): 2302187.
- [24] WANG D, ZHAO Y, LIANG G, *et al.* A zinc battery with ultra-flat discharge plateau through phase transition mechanism. *Nano Energy*, 2020, **71**: 104583.
- [25] SUN Y, LIAN Z, REN Z, *et al.* Proton-dominated reversible aqueous zinc batteries with an ultraflat long discharge plateau. *ACS Nano*, 2021, **15**(9): 14766.

补充材料

铜集流体晶面调控诱导锌均匀沉积的长循环水系锌碘电池

乔君毅, 李 涛, 董鑫吉, 杨涵戈, 林天全

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

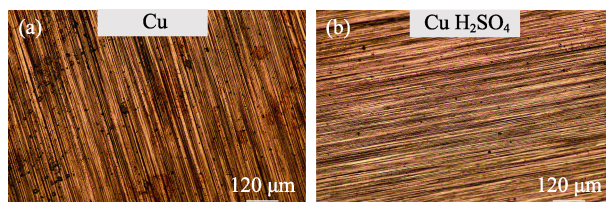


图 S1 酸洗(a)前、(b)后铜集流体表面的光学显微镜表征

Fig. S1 Optical microscope characterization of copper current collector surface (a) before and (b) after pickling

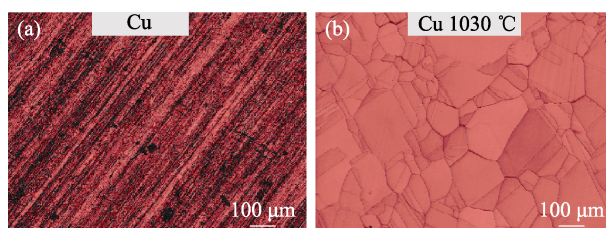


图 S2 退火(a)前、(b)后铜集流体的表面缺陷分布图

Fig. S2 Surface defect distribution of copper current collector (a) before and (b) after annealing

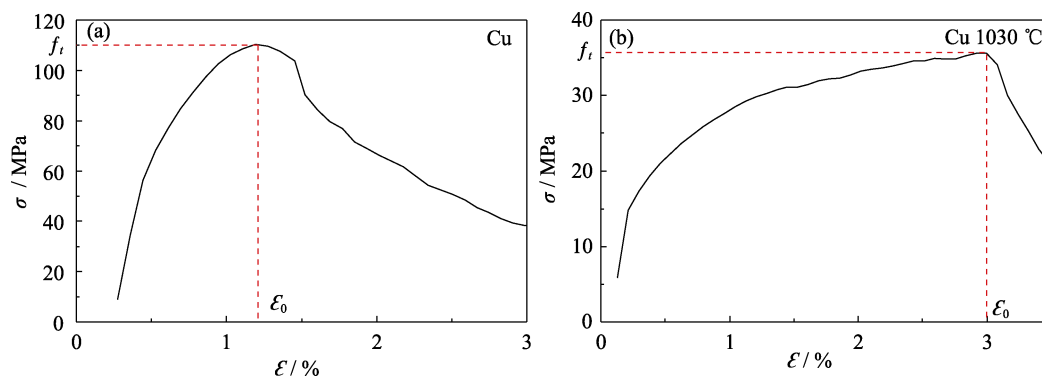


图 S3 退火(a)前、(b)后铜集流体的应力-应变曲线

Fig. S3 Stress-strain curves of copper current collector (a) before and (b) after annealing

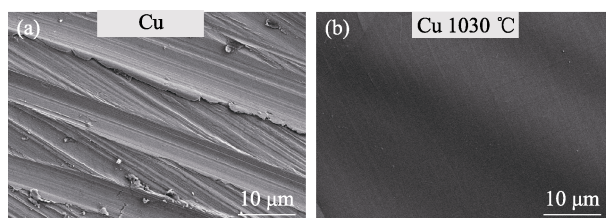


图 S4 退火(a)前、(b)后铜集流体表面的 SEM 照片

Fig. S4 SEM images of copper current collector surface (a) before and (b) after annealing

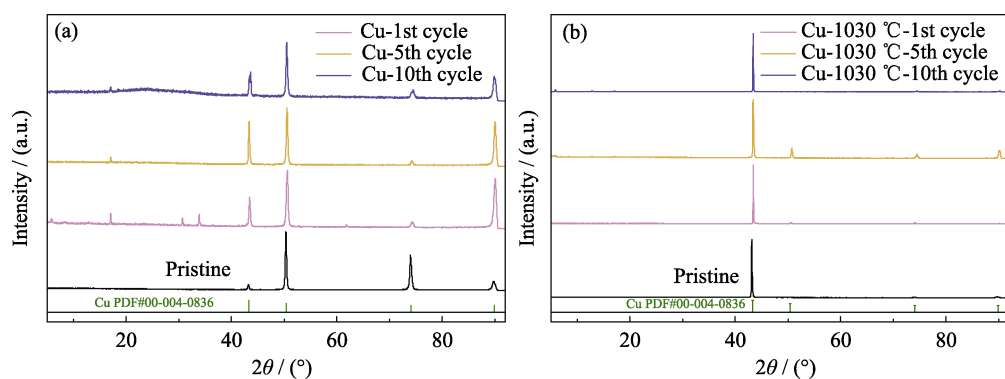


图 S5 退火(a)前、(b)后铜集流体作为锌铜非对称电池正极经历 1、5、10 圈循环后的表面 XRD 图谱

Fig. S5 Surface XRD patterns of copper current collector (a) before and (b) after annealing as positive electrode of zinc-copper asymmetric battery after one cycle, five cycles and ten cycles

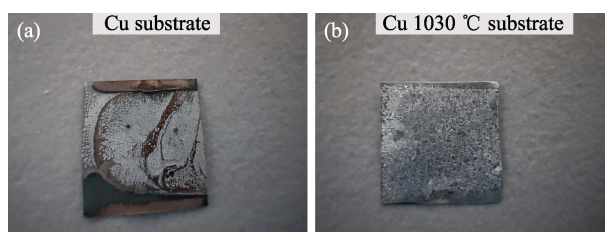


图 S6 退火(a)前、(b)后铜集流体表面电沉积锌的宏观形貌图

Fig. S6 Macroscopic morphology of electrodeposited zinc on the surface of copper current collector (a) before and (b) after annealing

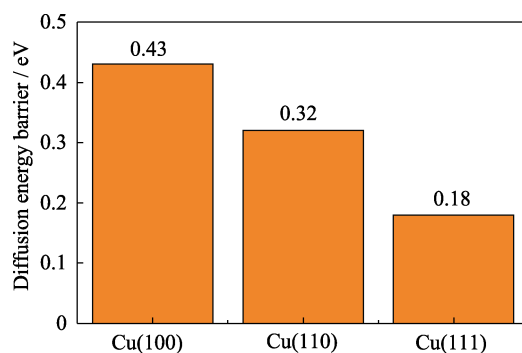


图 S7 锌原子在 Cu(100)、(110)和(111)晶面上的扩散能垒

Fig. S7 Diffusion energy barriers of zinc atoms on Cu(100), (110) and (111) planes