

水系锌离子电池的研究进展

陈丽能, 晏梦雨, 梅志文, 麦立强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 锌离子电池是近年来发展起来的一种新型二次水系电池, 具有高能量密度、高功率密度、放电过程高效安全、电池材料无毒廉价、制备工艺简单等优点, 在大型储能等领域具有很高应用价值和前景。本文综述了水系锌离子电池的研究进展, 对金属锌作负极的优点和面临的处理问题进行总结, 对已报导的正极材料中锌离子电池的电化学性能和反应机制进行分析, 并通过分析目前多价离子的脱嵌特性对锌离子电池正极材料的发展进行预测。

关键词: 水系锌离子电池; 正极材料; 高功率密度; 能量储存; 综述

中图分类号: TQ15 文献标识码: A

Research Progress and Prospect of Aqueous Zinc Ion Battery

CHEN Li-Neng, YAN Meng-Yu, MEI Zhi-Wen, MAI Li-Qiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Zinc ion battery, a new type of aqueous secondary batteries proposed in recent years, can deliver high energy and high power density. Meanwhile, safe and efficient discharge processes, cheap and nontoxic electrode materials, and easy fabrication are the advantage of Zinc ion battery, showing great practical value and developmental prospects in the field of scale energy storage. In this paper, the development and exploration of aqueous zinc ion battery are reviewed. Also the advantages and challenges of the zinc anode are summarized. Moreover, this paper analyzed the electrochemical properties and reaction mechanism specifically. In addition, the development of cathode materials is predicted by analyzing the insertion and extraction of multivalent ions.

Key words: aqueous zinc ion battery; cathode materials; high power density; energy storage; review

能源和环境是当今人类生存与社会发展必须应对的两个重大问题, 随着煤炭石油等化石资源的枯竭和环境的日益恶化, 发展太阳能、风能和水电等可再生能源已经成为全球性趋势^[1-2]。电池作为一种高效电化学能源储存装置已被广泛应用于电动汽车和手机移动通讯等领域, 但是一次电池造成资源浪

费, 传统铅酸蓄电池又易导致区域性铅污染严重。资源的短缺和环保的迫切需求, 促使人们大力发展绿色环保的高比能量新型电池体系^[3]。

在二次电池中, 主要以无水有机溶液为电解液, 具有较宽的电位窗口, 通常能够实现较高的能量密度^[4-5]。并且在破坏电极材料晶体结构的情况下,

收稿日期: 2016-3-28; 收到修改稿日期: 2016-06-16

基金项目: 科技部“国家国际科技合作计划”(2013DFA50840); 科技部“国家重大科学研究计划课题”(2013CB934103); 国家自然科学基金杰出青年基金(51425204); 湖北省杰出青年基金(2014CFA035); 国家自然科学基金创新研究群体(51521001)

National Basic Research Program of China (2013DFA50840); International Science & Technology Cooperation Program of China (2013CB934103); National Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars(51425204); The Hubei Provincial Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars (2014CFA035); National Natural Science Foundation of China (51521001)

作者简介: 陈丽能(1991-), 女, 博士研究生. E-mail: clnsmiles@whut.edu.cn

通讯作者: 麦立强, 教授. E-mail: mlq518@whut.edu.cn

离子能够在电极活性材料中进行可逆的脱嵌。因此,锂离子电池和钠离子电池比铅酸电池和镍氢电池的循环性能更好。但是,有机溶剂通常有毒且易燃,因此在使用过程中,电池存在很大的安全问题。电池必须在无水环境中制作的苛刻条件使其生产成本增高,这些因素限制了其在大型储能领域的应用。用水系电解液代替有机电解液的电池体系,有望进一步降低电池生产成本,提高安全性。

水系电解液的离子电导率比有机电解液高 2 个数量级,因而水系电池通常且有更高的功率密度,且易制取和成本低^[6-7]。目前研究的水系锂离子电池,质子在电解液中能够稳定存在的电位窗口较窄^[4],充放电过程中有很多的副反应,如质子和离子的共嵌入反应等,且电极材料在水中易溶解,金属锂的资源有限,价格昂贵,这些因素限制了水系锂离子电池的发展^[8]。锌具有低平衡电位和氢反应的高过电位,是可以从水溶液中高效还原的所有元素中标准电位最低的元素。在水溶液里能够稳定的金属元素中,锌的能量也是最高的。同时,金属锌具有资源丰富、低毒性以及易处理等优点。因此价格低廉、安全性高、无环境污染和高功率的二次锌离子水系电池是理想的绿色电池体系^[9-10]。

1 锌离子电池概述

锌基电池主要应用在一次电池领域,使用后存在回收处理等问题,这造成了很大的资源浪费和环境污染。如果能将这种用量巨大的一次电池变为能够产业化的二次电池,锌基电池产业将更加符合当前的能源高效利用和环境保护政策。

锌基电池是一类应用范围很广的电池体系,主要包括锌锰电池(Zn/MnO₂ 电池)、锌银电池(Zn/AgO 电池)、锌镍电池(Zn/NiOOH 电池)和锌空气电池(Zn/Air 电池)等^[11-17]。在 20 世纪 70 年代,可充电锌-二氧化锰电池首次投放市场^[18-19],这是一次碱性电池技术上的延伸,但其存在循环寿命短,性能稳定性低,且不能大电流充放电等缺点^[20]。因此,进一步提高锌基电池的可充性、循环寿命和大电流放电性能,新型可充电锌离子电池必将拥有巨大的发展潜力。

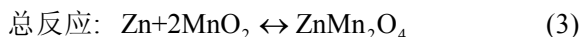
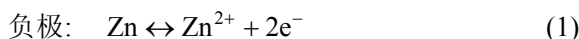
1.1 锌离子电池的概念和原理

锌离子电池属于二次锌基电池。文献[21]提出 α -MnO₂ 的多价态离子储存理论,将锌电极的应用扩展到中性电解液体系。锌离子电池通常以具有大隧道的 α -MnO₂ 为正极,金属锌为负极,含有 Zn²⁺ 的中性水溶液为电解液。在锌离子电池中,Zn²⁺可以

在金属锌负极的表面快速可逆的沉积和溶解,也可以在 α -MnO₂ 隧道中可逆的嵌入或脱出^[22]。在电池反应中,正极材料 α -MnO₂ 会发生结构变化,转变为尖晶石状的三价锰相(ZnMn₂O₄)、层状的二价锰相(Zn_xMnO₂)和隧道型的二价锰相(Zn_xMnO₂)。在放电完全后,这三种锰相是共存的^[23]。由此可见,锌离子电池的本质为 Mn⁴⁺、Mn³⁺和 Mn²⁺的相互转换过程,实现化学能与电能转变。

锌离子电池的电化学原理如图 1 所示,充电时,锌离子从正极 MnO₂ 隧道结构中脱出,在负极锌的表面沉积;放电时,负极锌失去电子变为锌离子,嵌入到正极 MnO₂ 的隧道中。因此可把锌离子电池形象地比喻成“摇椅电池”,锌离子在摇椅的两端,即电池的正负极来回奔跑^[24]。

电极反应为:



1.2 锌离子电池的优点

锌离子电池与其他类型的电池相比,具有优异的电化学性能。总体来说,主要表现在以下四点。

(1) 锌离子电池不仅具有高能量密度,而且具有高功率密度。根据恒电流充放电结果、能量密度和功率密度计算公式,可计算出其功率密度最高可达 12 kW/kg,远远高于市场上的普通电池,锌离子电池能量密度最高可达 320 W h/kg,是超级电容器的 15 倍左右^[25]。

如图 2 所示,通过锌离子电池与其它现有的小型可移动能量储存器件,如镍氢电池(Ni-MH)^[26-27]、铅酸电池(Lead acid)^[28-29]、锂离子电池(LIB)^[30-32]、

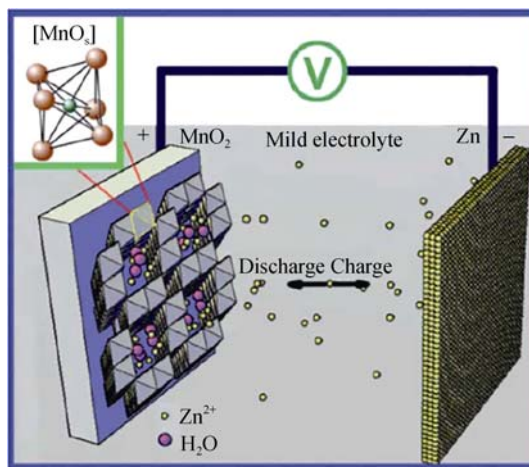


图 1 锌离子电池的 electrochemical 原理图^[9]

Fig. 1 Schematic illustration of the electrochemical principle of the zinc ion battery^[9]

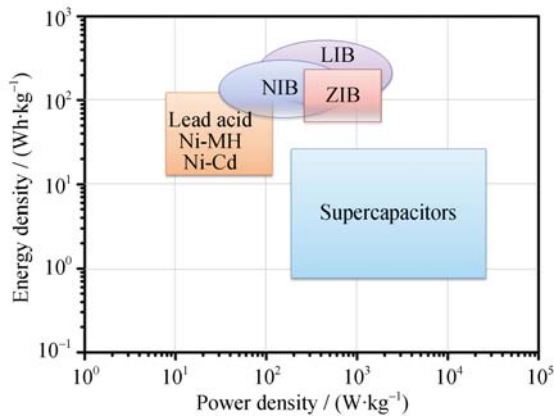


图2 锌离子电池和其它储能器件的 Ragone 图

Fig. 2 Ragone plots of zinc ion battery and other energy storage devices

钠离子电池(NIB)^[33-35]、镍镉电池 (Ni-Cd)^[36-37]和超级电容器[Supercapacitors]的性能对比,可以看出超级电容器的功率密度比较高,适合在大功率条件下快速充放电,但能量密度比较低。现有电池体系一般能量密度高,但功率密度低,只适合小功率条件下的慢放电。锌离子电池具有普通电池和超级电容器的优点,可同时实现较高的能量密度和功率密度。

(2) 锌离子电池具有良好的倍率性能。如图3所示,电流密度为0.1 A/g时,锌离子电池在250 min内进行完整的充放电过程;电流密度为8 A/g时,锌离子电池可在30 s内完成充电过程。这表明锌离子电池既可以在大电流密度下快放电,也可以在小电流密度下慢放电。

(3) 锌离子电池的成本低廉。锌离子电池的制作工艺简单,在空气中即可组装,这大大减低了制造费用^[39]。同时,金属锌资源丰富,是除铁之外价格最低的金属^[40]。目前市场上无论氢燃料电池还是锂离子电池,电极材料和生产制造成本都居高不下,这限制了其应用范围。锌离子电池的低成本将有助

于其在电池市场的普及应用。

(4) 环境友好,安全性高。锌离子电池的电解液采用近乎中性的硫酸锌、醋酸锌水溶液(pH在5~7之间)。金属锌与其无机盐是无毒的,在电池的生产及应用过程中,不会有污染物产生。因此,锌离子电池属于绿色环保电池。

2 锌离子电池的负极材料

锌离子电池的负极材料使用的是金属锌。锌是一种银灰色金属,有相当低的熔点(419.5℃)和沸点(907℃),相对原子质量为65.37,密度为7.14 g/cm³(20℃),导电率高。锌晶体具有密排六方结构,具有形变特性和各项异性^[40]。

锌离子半径为0.074 nm,水合数为10~12。由于锌原子的电子构型,锌离子在水溶液中趋于形成sp³-杂化四面体配位化合物。在水溶液中锌电极可逆电极附近范围的双电层电容值是16~20 μF/cm²。锌是一种两性金属,化学性质较活泼,在其平衡电位附近可迅速溶解,并生成二价离子,在酸性溶液中的溶解产物为Zn²⁺,在碱性溶液中最主要的溶解产物为四面体Zn(OH)₄²⁻。

2.1 锌作为电极材料的优点

锌在金属元素电位序中的位置决定了锌是非常好的电极材料^[41]。锌作为电极材料具有以下四方面优点。

(1) 资源丰富,成本低廉。锌在地壳中的含量为0.013%,按元素的相对丰度排列,居于23位。锌的市场价格不高,在世界金属产量中居第四位,仅排在铁、铝和铜之后。中国是锌资源丰富的国家,已探明的储量约占世界总储量的四分之一。

(2) 毒性低,导电性好。锌的毒性较低,锌离子和锌的化合物对环境的污染性也比较小^[40]。此外在金属元素中锌的导电性比较好,其电阻率为5.91 μΩ·cm,

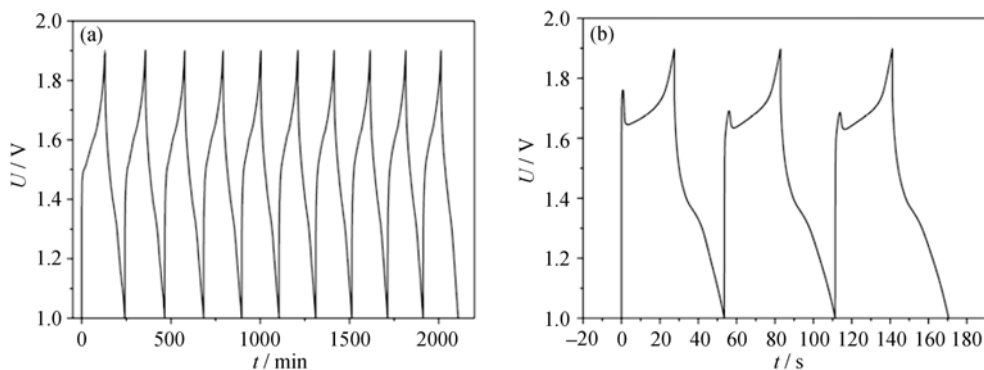


图3 锌离子电池在0.1 A/g (a)和8 A/g (b)恒电流下的充放电循环曲线^[9]

Fig. 3 Charge and discharge curves of zinc ion batteries at current density of 0.1 A/g (a) and 8 A/g (b)^[9]

而铜、铁、镍的电阻率分别为 1.67、9.71 和 6.84 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，可见锌的电阻率虽高于铜，但低于一般金属。

(3) 平衡电位低，氢过电位高。锌的标准电极电位是 -0.763 V ，使得它与正极组成电池后的开路电压比较高^[42]。析氢电位在 1.2 V 左右，跟锡、铋等一样，属于析氢电位较高的金属，可以最大限度降低水的电解，减少氢的析出，这对于电池的循环寿命和性能稳定性非常重要^[43]。

(4) 在水中的稳定性好，能量密度高。如图 4 所示，蓝色区域的金属元素在水中不能够稳定存在，白色区域的金属元素在水溶液中稳定存在，可以看出金属锌在水溶液中能够稳定存在。同时，在金属-空气电池体系中，锌的比能量最高。金属铝、镁等虽然能量很高，但在水溶液中极不稳定，易被腐蚀^[40]。

2.2 金属锌负极的制备

锌电极主要有以下三种：纯锌片电极、粉末多孔锌电极和锌镍合金电极^[42]。粉末多孔锌电极相比于纯锌片电极具有更高的比表面积，能够与电解液充分接触，更容易发生反应，从而提高锌的利用率。

纯锌片电极^[44]的制备比较简单：纯度为 99.9% 的金属锌，经金相砂纸打磨后，用乙醇或去离子水冲洗干净，置于乙醇和丙酮 1:1 混合的溶液中超声清洗，再用去离子水或乙醇清洗，最后放入真空烘箱中烘干的制备。

粉末多孔锌电极^[45]是将锌粉、导电剂(如活性炭、乙炔黑和碳纳米管等)以及粘结剂(聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯)按照一定的比例混合，制备成厚度均一的电极片。主要有涂布法和研磨法两种。

锌镍合金电极^[46]是采用直流脉冲电镀的方法，在金属锌表面镀一层金属镍，降低金属锌表面的孔隙率和内应力，从而提高锌电极的抗腐蚀性。

2.3 锌电极存在的问题及解决办法

锌的热力学性质活泼^[47]，锌电极有枝晶、自腐

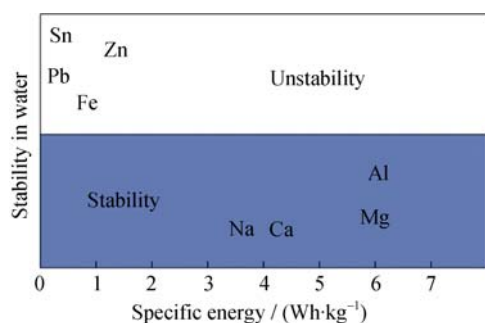


图 4 锌与其他金属作空气电池的比能量和在水中的稳定性^[40]
Fig. 4 Specific capacity metal-air battery and stability in water of zinc and other metals^[40]

蚀和钝化等缺点，易导致电极失效或循环寿命降低。

(1) 在电池充放电过程中，锌离子在金属锌表面反复溶解和沉积，易形成树枝状沉积物。随着循环次数增加，这些沉积物继续长大，形成锌枝晶^[41, 48]。但这些锌枝晶极易刺穿隔膜引起电池短路，同时会造成锌电极的厚度分布不均匀而引起电极形变，导致锌离子电池的容量下降。

(2) 锌电极自腐蚀的微观实质是表面不均匀的锌电极不同区域电位不同，构成无数个共同作用的腐蚀微电池^[40]。腐蚀使电池自放电，降低了锌的利用率和电池容量。而且在电池的密封环境中，腐蚀过程产生的氢气，造成电池内压增加，累计到一定程度，会引发电解液的泄漏^[49]。

(3) 锌电极的钝化是由于放电直接生成了难溶性 ZnO 或 Zn(OH)₂ 等阳极产物覆盖在电极表面，影响了锌的正常溶解，使锌电极反应表面积减少，电极失去活性变为“钝态”^[41]。电极比表面积下降，相对来说，电极密度就会升高，造成电池的极化，使电池的循环性能下降^[50, 51]。

改善锌电池循环性能的方法主要有加入电极添加剂和电解液添加剂等^[52]。

电极添加剂主要针对锌电极性能进行改善，包括电极结构添加剂和金属添加剂等^[53]。(1) 电极结构添加剂通常为石墨、乙炔黑和活性炭等^[54-55]，康飞宇课题组^[45]将锌粉、乙炔黑、聚偏氟乙烯按照 7:2:1 的比例制成锌电极(ZnAB)，然后加入不同重量比例的活性炭(AC)，改性后的锌电极能明显提高锌离子电池的循环性能。如图 5(a)所示，200 mA/h/g 的电流密度下，循环 80 圈后，当以 ZnAB+5%AC、ZnAB+8%AC 和 ZnAB+12%AC 为锌负极时，容量保持率分别为 62.5%(107.2 mA h/g)、77.9%(133.3 mA h/g) 和 85.6%(146.1 mA h/g)。图 5(b)是在 0.1 mV/s 扫速下，未改性锌电极和活性炭改性锌电极的电池的循环伏安曲线，可以看出采用重量比例为 12%AC 改性的 ZnAB 作为锌离子电池负极时，最大电流密度可达 0.53 A/g，比未改性锌电极做负极时的电流密度大。这说明活性炭改性锌负极后，锌离子电池具有更快的电化学反应动力，这是由于活性炭不仅能够增强导电性，而且能在电极中形成三维骨架结构，将锌电极放电过程中的产物保留在电极内，而不是沉积在锌负极表面，能够有效抑制锌电极表面的钝化。(2) 金属添加剂是在锌表面镀一层金属镍，发挥基底效应，降低锌电极表面孔隙率，提高电流均匀性，从而有效阻止锌电极的自腐蚀，减小电极极化，有效抑制锌枝晶和电极的内力形变。

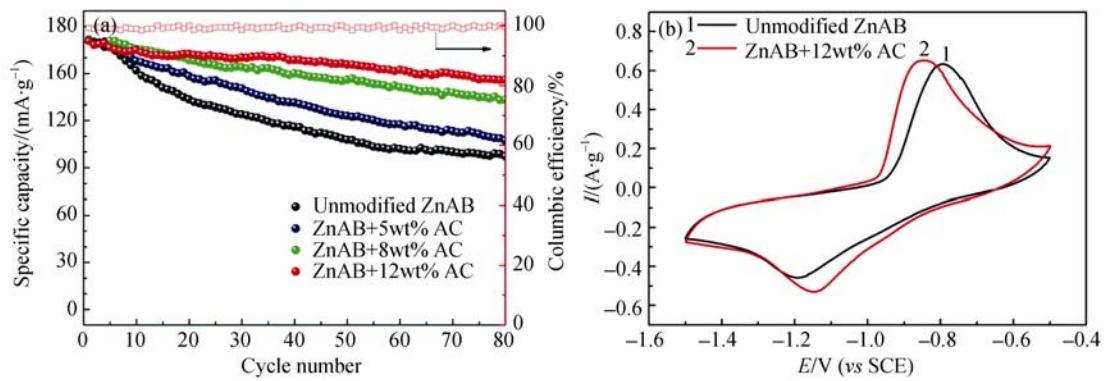


图5 (a) 200 mA h/g 的电流密度下未改性及加入不同比例活性炭改性的锌负极后锌离子电池的循环性能; (b) 0.1 mV/s 扫描速度下未改性和活性炭改性锌负极的锌离子电池的循环伏安曲线^[45]

Fig. 5 (a) Cycling performance of rechargeable zinc ion batteries with the unmodified ZnAB and ZnAB+AC (charge/discharge at 200 mA h/g); (b) CV curves of the unmodified ZnAB and ZnAB+12wt%AC at scanning rate of 0.1 mV/s^[45]

电解液添加剂的主要作用是控制在水系电解液中正极材料的溶解^[44, 56]。使用 V_2O_5 作为锌离子电池正极材料时, 钒的溶解及物相结构的变化是容量衰减的主要因素。陶斌武等^[44]在电解液中加入过量 V_2O_5 粉末, 得到 V_2O_5 饱和的 $Zn(ClO_4)_2$ 溶液作电解液, 主要作用是缓解钒在水溶液中的溶解, 维持正极材料的结晶度和晶体结构^[57]。

3 锌离子电池正极材料

二次锌离子电池的研究还处于起步阶段, 目前, 报道的锌离子电池正极材料主要有二氧化锰、五氧化二钒和金属铁氰化物。

3.1 二氧化锰

二氧化锰具有价格低廉和环境友好的优点。同时, 二氧化锰有锰的可变价态和突出的离子存储性能^[58-60], 近来作为电极材料在新型锌离子电池等化学电源上有突出的性能^[61-63]。

α - MnO_2 具有双链结构, 属于四方晶系, 每个晶

胞含有 8 个 MnO_2 分子, 具有(1×1)和(2×2)的隧道结构, Zn^{2+} 可在其(2×2)的隧道内有快速可逆的嵌入和脱出行为^[64-67]。徐成俊等^[9]提出了锌离子电池的概念, 采用 α - MnO_2 为锌离子电池的正极, 0.1 mol/L $Zn(NO_3)_2$ 溶液为电解液, 如图 6(a)所示, 在不同电流密度下的放电曲线, 表明锌离子电池有良好的倍率性能。同时, 在 0.5 C 倍率下, 锌-二氧化锰水系电池第一圈的放电容量为 210 mA h/g, 高于一次碱性锌锰电池(125 mA h/g)。在图 6(b)中, 在 6 C 倍率下, 循环 100 圈后, 容量约为 70 mA h/g, 容量保持率接近 100%。

Lee 等^[68]对锌-二氧化锰水系电池容量衰减快的原因进行进一步研究, 采用 α - MnO_2 为锌离子电池的正极, 1 mol/L $ZnSO_4$ 溶液为电解液, 如图 7(a)所示, 在 C/20 倍率下循环 30 圈, 第一圈放电容量 194 mA h/g, 第二圈的放电容量为 205 mA h/g。在 CV 循环曲线图中, 在 1.3 V 处有一个明显的平台。图 7(b)为锌离子电池充放电过程中锌负极的非原位 XRD 图谱, 放电到 0.7 V, α - MnO_2 相消失。充电到 1.9 V 后, α - MnO_2 重新出现, 这说明该过程是可逆的。

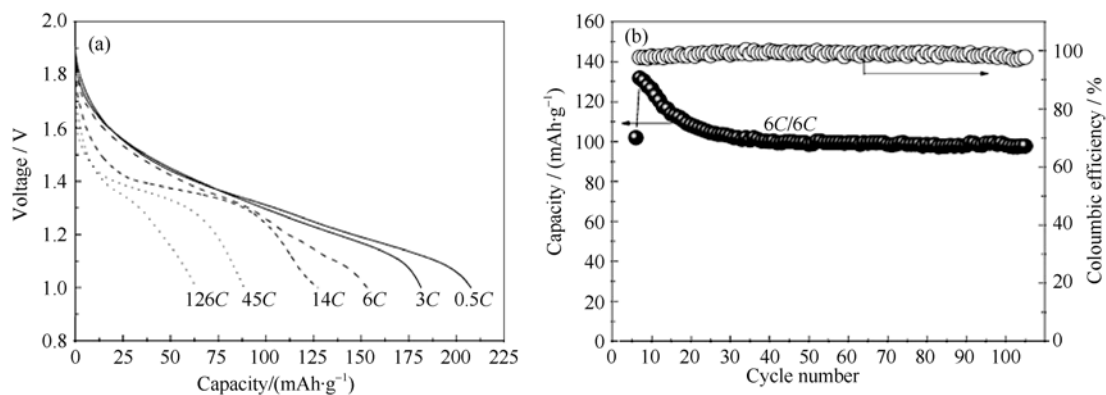


图6 (a) 不同倍率下锌离子电池的放电曲线; (b) 6C 倍率下锌离子电池的循环性能^[9]

Fig. 6 (a) Discharge curves of the zinc ion battery at various rates and (b) cycle life performance of the zinc ion battery at a continuous cycling 6C/6C charge/discharge test^[9]

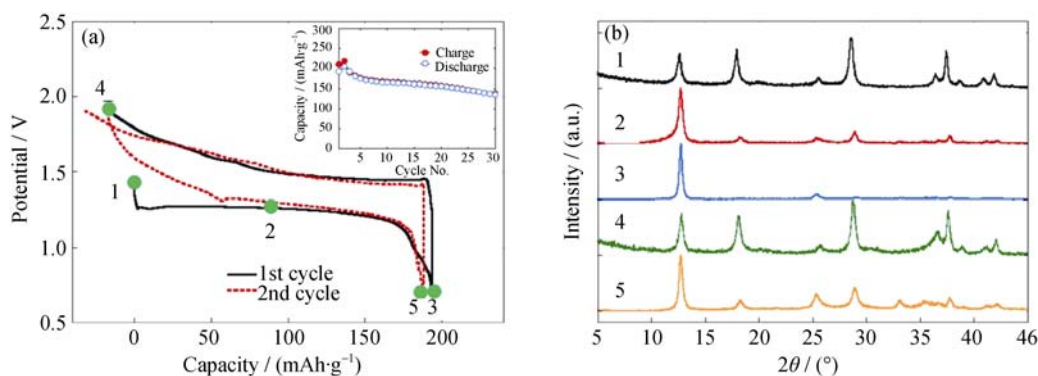
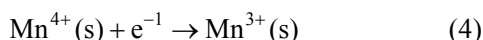


图 7 (a) 锌离子电池第 1 圈(黑)、第 2 圈(红)的循环伏安曲线和循环性能曲线; (b) 充放电不同阶段时锌负极的 XRD 图谱: 原电极(1), 半放电(2), 完全放电(3), 完全充电(4), 重新放电(5), 与图(a)中表示对应^[68]

Fig. 7 Potential profiles of the zinc/ α - MnO_2 Zn-ion battery during the first (black line) and the second (red line) cycles, and their cycling performance up to 30 cycles (inset). (b) Ex-situ X-ray diffraction patterns of the electrodes at various charge and discharge stages: original electrode (1), half-discharged electrode (2), fully discharged electrode (3), fully recharged electrode (4), and fully re-discharged electrode (5), as indicated in Figure (a)^[68]

在放电过程中, 正极材料 α - MnO_2 转变为三斜晶系锌锰矿, 当放电电压继续降低, 锰的平均价态基本保持不变, 一些 Mn^{2+} 进入电解质中, α - MnO_2 电极中产生 Mn 空位, α - MnO_2 中的 Mn^{4+} 失去电子变为 Mn^{3+} , 然后 Mn^{3+} 发生歧化反应变为 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 。

反应方程式为:



γ - MnO_2 属于斜方晶系, 每个晶胞有 4 个 MnO_2 分子。 γ - MnO_2 中软锰矿(1x1)隧道与斜方锰矿(1x2)隧道, 晶胞不规则交替生长, 使晶体中具有大量的缺陷(如堆垛层错、非理想配比、空位等), 因此 γ - MnO_2 在水系电池中具有良好的性能^[63, 65]。Alfaruqi 等^[63]采用 γ - MnO_2 为锌离子电池正极, 研究了 γ - MnO_2 在锌离子电池电化学反应过程中的结构转变。如图 8 所示, Zn^{2+} 嵌入 γ - MnO_2 中, 尖晶石型 $\text{Mn}(\text{III})$ 相 ZnMn_2O_4 转变为两个新的 $\text{Mn}(\text{II})$ 相, 即隧道式 γ - Zn_xMnO_2 和分层型 $\text{L-Zn}_y\text{MnO}_2$, 并且这些相在

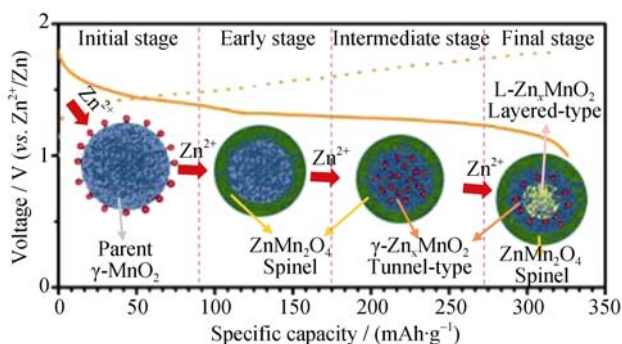


图 8 锌离子嵌入 γ - MnO_2 结构的示意图^[63]

Fig. 8 Schematic illustration of the reaction pathway of Zn-insertion in the prepared γ - MnO_2 cathode^[63]

γ - MnO_2 结构中共存。在 Zn^{2+} 脱出时, 不同锰氧化物相又恢复为 γ - MnO_2 。

3.2 五氧化二钒

V_2O_5 是一种层状结构的金属氧化物, 近年来已成为二次电池的研究热点之一, 尤其是以 V_2O_5 制备的锂离子二次电池正极材料^[44]。由于锌离子半径(0.074 nm)只比锂离子半径(0.068 nm)稍大, 且外层 3d 电子使它具有较大的变形性, 因此锌离子可以在 V_2O_5 晶格中脱嵌。

陶斌武等^[44]以 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ 为正极, 锌片为负极, 2 mol/L $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液为电解质组成水系锌二次电池。从图 9(a)中可以看出, 当 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{C}$ 为 1 : 1 时, 锌离子电池具有最好的电化学性能。从图 9(b)中可以看出, 电池开路电压为 1.64 V, Zn^{2+} 可在 1.01 V 和 1.26 V 处分步嵌入 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ 结构中, 其嵌入电流密度峰值最高可达 70 mA/g, 并且具有较好的循环充放电性能。

3.3 金属铁氰化物

近年来, 普鲁士蓝衍生物 (PBAs) 作为电极材料被广泛研究^[69-70]。普鲁士蓝衍生物(PBAs)的框架结构不仅能承受 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 等一价碱金属离子的脱嵌^[71], 而且能承受二价或三价金属离子如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的脱嵌^[72]。其中, 将金属铁氰化物作为锌离子电池正极材料已取得了一系列较好的成果。

Trocoli 等^[73]以铁氰化铜(CuHCF)为正极, 20 mmol/L ZnSO_4 水溶液为电解液, 锌片为负极, 组装成锌离子电池, 研究锌离子嵌入与脱出对铁氰化铜层间的影响及锌电极表面析氢反应情况。当 Zn^{2+} 被嵌入到 CuHCF 中, 两个低自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 同时转换成低自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ ^[74]。如图 10(a)所示, 电流密度为 60 mA/g 时,

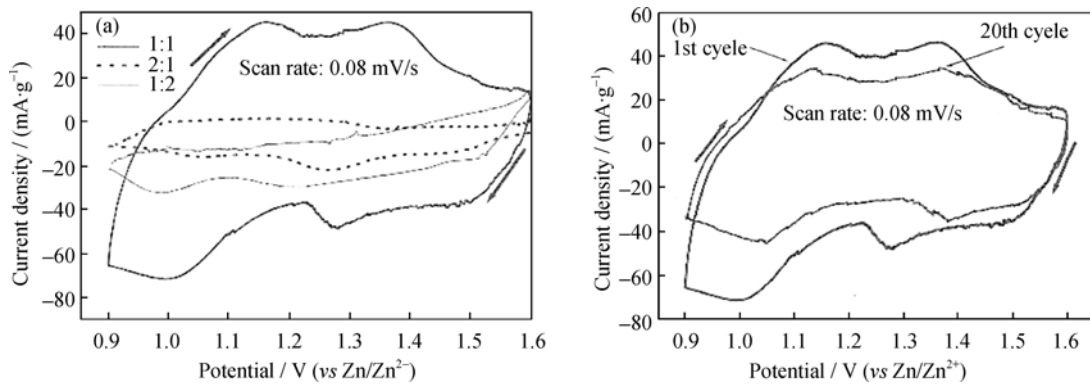


图 9 (a)不同比例 V_2O_5/C 做电极时电池的循环伏安曲线; (b) V_2O_5/C 做电极时电池循环第 1 圈和第 20 圈的循环伏安曲线^[44]
 Fig. 9 (a) Cycle voltammograms of composite electrodes with different mass ratios of V_2O_5/C and (b) cycle performance of composite electrodes^[44]

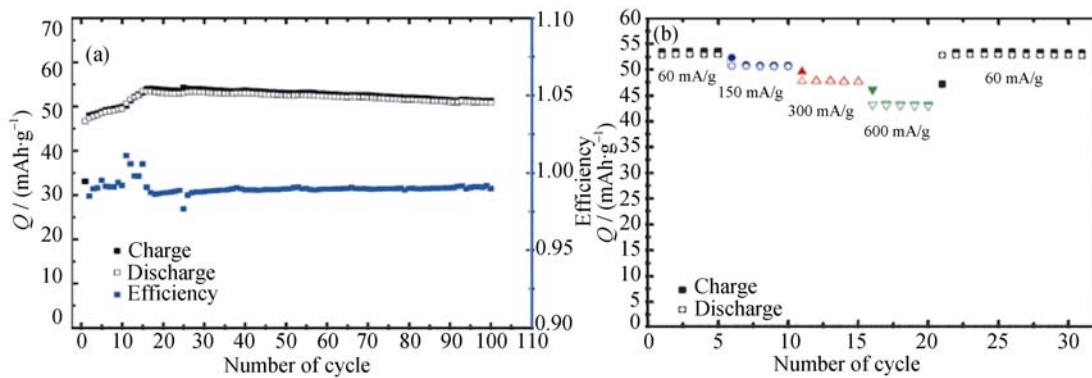


图 10 (a)电流密度为 60 mA/g 时电池的循环性能曲线; (b)不同倍率情况下电池的循环性能曲线^[73]
 Fig. 10 (a) Capacity versus number of cycles of the full cell at the current density of 60 mA/g ; (b) Capacity versus number of cycles of the full cell at different current densities^[73]

循环 100 圈后, 容量的保持率为 96.3%。图 10(b)为 CuHCF 为正极时锌离子电池不同倍率下的循环性能曲线, 当电流密度为 150、300 和 600 mA/g 中, 容量保持率分别为 96.1%、90%和 81%; 快速循环后, 电流密度再次降为 60 mA/g, 容量保持率依旧为 100%。这表明, 所述水性二次锌离子电池在不影响

电极材料的稳定性的前提下可以迅速充放电。

Gupta 等^[74]以铁氰化铜(CuHCF)为正极, 双离子水溶液(1 mol/L $ZnSO_4$ 和 0.01 mol/L H_2SO_4)为电解质, 分别采用普通 Zn 片和 HD-Zn(hyper-dendritic zinc)为电池负极组装成锌离子电池, 进行了电化学性能的对比如图 11(a) 使用 HD-Zn 和普通 Zn

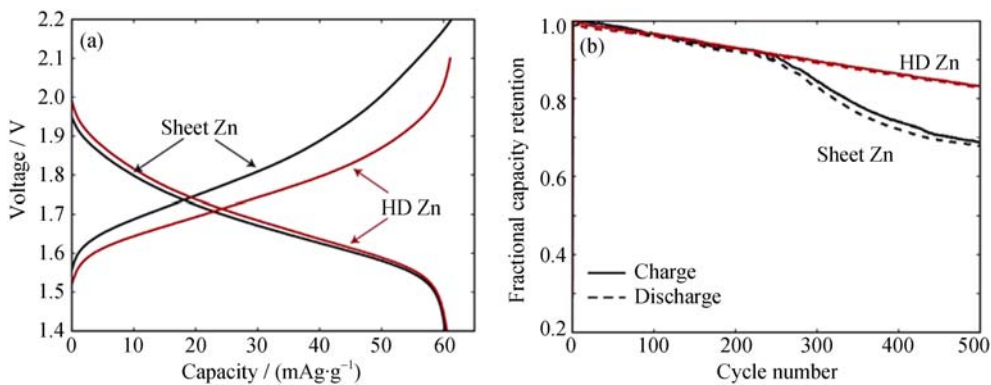


图 11 (a)使用 HD-Zn 和普通 Zn 片在 5C 倍率循环 2 圈后的循环伏安曲线和(b)5C 倍率下 HD-Zn 和普通 Zn 片做负极时电池循环过程中的容量保持率^[74]
 Fig. 11 (a) Effect of HD Zn compared to Zn sheet as an anode on charge and discharge profiles of cycle 2 at 5C rate and (b) fractional capacity vs. cycle number compared for sheet Zn and HD Zn at 5C rate^[74]

片在 5C(1C=60 mA/g)倍率下循环 2 圈后的循环伏安曲线, 使用 HD-Zn 为锌离子电池的负极, 可降低充电过程中的电位。这是由于 HD-Zn 有更大的比表面积, 有利于 Zn2p 的还原, 从而锌离子能够更快速嵌入到 CuHCF 晶体结构中, 而不改变放电电位。图 11(b)为 5 C 倍率下 HD-Zn 和普通 Zn 片做负极时电池循环过程中的容量保持率, 从图中可以看出随着循环次数的增加, HD-Zn 比普通 Zn 片做负极时电池的循环性能更好。

刘兆平等^[75]以亚铁氰化锌(ZnHCF)为锌离子电池正极, 以 0.5 mol/L Na₂SO₄、0.5 mol/L K₂SO₄ 和 1 mol/L ZnSO₄ 为电解液, 图 12(a)给出了在 2 mV/s 扫描下采用不同电解液的锌离子电池的循环伏安曲线。两个氧化还原峰是由于在充放电过程, Na⁺或 K⁺的脱嵌时 Fe(II)和 Fe(III)的可逆转换。当以 ZnSO₄ 为电解质时, 氧化还原峰在 0.58 V 和 0.94 V, 均低于以 Na₂SO₄ 或 K₂SO₄ 为电解质时的电压。这说明由于电解液中离子半径的不同, 会导致锌离子电池的平台的不同。图 12(b)是以 1 mol/L 的 ZnSO₄ 作电解液时电池的循环性能曲线, 说明以金属铁氰化物为电极材料的锌离子电池, 具有高工作电压, 有望替代商业含水电池进行大型能量存储。

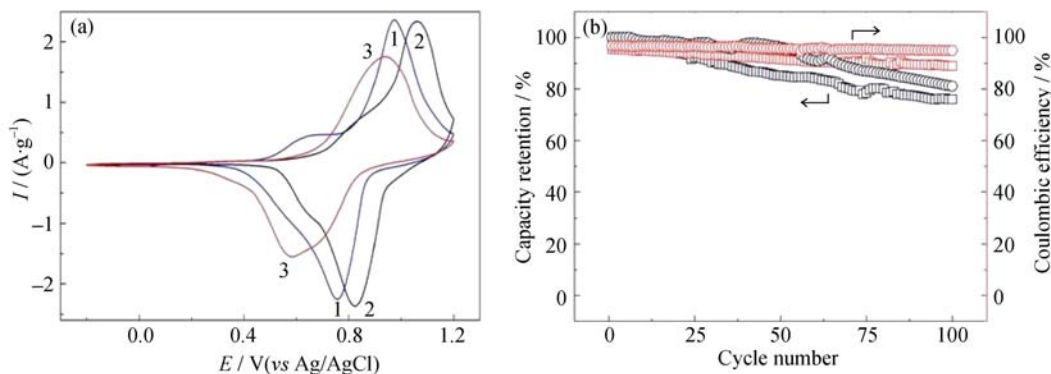


图 12 (a) 在 2 mV/s 扫描速度下以 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄(1), 0.5 mol/L 的 K₂SO₄(2) 和 1 mol/L 的 ZnSO₄(3) 为电解液时锌离子电池的循环伏安曲线, (b) 不同倍率下锌离子电池的循环性能曲线^[75]

Fig. 12 (a) CVs of ZnHCF in 0.5 mol/L Na₂SO₄ (1), 0.5 mol/L K₂SO₄ (2), and 1 mol/L ZnSO₄ (3) at scan rate of 2 mV/s; (b) Cycle life tests at a rate of 1 C (square) and 5C (circle), 1C = 60 mA/g^[75]

表 1 单价离子和多价离子的电化学信息

Table 1 Detailed information of univalent and multivalent ions

Species	Diameter/nm	$D/(\times 10^{-4}, \text{m}^2 \cdot \text{s})$	$\Delta E/\text{eV}$	Storage capacity / (mA h·g ⁻¹)
Li ⁺	0.069	13.8	-5.006	63
Na ⁺	0.102	11.6	-4.493	68
K ⁺	0.138	7.3	-5.601	53
Mg ²⁺	0.066	22.8	-7.282	97
Ca ²⁺	0.099	19.6	-2.092	99
Zn ²⁺	0.074	8.6	-5.540	220
La ³⁺	0.106	11.1	-10.019	101

3.4 锌离子正极材料的发展展望

目前锌离子电池的研究受到一定的局限性, 主要受限于锌离子电池的正极材料的选择。二价锌离子的嵌入和脱出对电极材料的要求不同于一价碱性金属离子^[76-78]。表 1 中, D 代表离子扩散系数, ΔE 代表嵌入离子嵌入材料晶体结构中所需要的最低结合能。从表 1 中可以看出多价离子的扩散系数一般比单价离子大, 说明多价离子的电荷迁移速率通常比单价离子快^[66, 77, 79-81]。与单价离子相比, 大多数多价离子嵌入正极材料的晶体结构中需要的结合能更低, 因此能够进行快速充电, 这符合文献^[74, 82-83]的实验结果。

综合多价离子的脱嵌特性, 结合目前已报导的锌离子电池正极材料(二氧化锰、五氧化二钒和金属铁氰化物)的晶体结构特点等, 可以认为锌离子电池正极材料需要有隧道结构或层间距较大的电极材料, 如过渡金属氧化物中的层状钒氧化物、钼氧化物和锰氧化物等。

4 结束语

随着石油资源的不断消耗和环境污染的日益严

重,太阳能、风能、水能等再生清洁能源的发展越来越重要^[2]。在这些清洁能源的使用过程中,需要高功率和高能量的二次电池作为大型储能工具有效地储存和分配能量。二次水系锌离子电池是近年来提出的一种新型绿色环保电池体系,负极材料使用的是资源丰富且价格低廉的金属锌,电解液采用的是pH在5~7之间的水溶液,其电极材料和电解液均无污染性,电池在空气中即可组装。因此,电池的制备过程工艺简单,成本低廉。锌离子电池不仅具有高功率密度,能够实现快速充放电,而且还具有高能量密度。在大型储能中,锌离子电池将会有很好的应用价值和前景。

二次水系锌离子电池的研究还处于起步阶段,负极金属锌电极主要存在枝晶、自腐蚀、钝化等问题,可采用加入电极添加剂、电解液添加剂和金属表面改性等方法解决。目前,关于锌离子电池的正极材料的研究不多,因此,高性能电极材料的选择也是实现二次锌离子电池推广应用的技术关键。

参考文献:

- [1] LUND H. Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy*, 2007, **32(6)**: 912–919.
- [2] DINCER I, ROSEN M A, Exergy: energy, environment and sustainable development, Newnes, 2012.
- [3] ESPINOSA D C R, BERNARDES A M, TEN RIO J A S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 2004, **135(1)**: 311–319.
- [4] ALIAS N, MOHAMAD A A. Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: a review. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 237–251.
- [5] OHMORI, SHIGEKAZU, YAMAMOTO, *et al.* Sodium Ion Battery. U.S. Patent Application. 2010: 3–23.
- [6] SUO L, BORODIN O, GAO T, *et al.* “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 2015, **350(6263)**: 938–943.
- [7] YAN J, WANG J, LIU H, *et al.* Rechargeable hybrid aqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **216**: 222–226.
- [8] LUO J Y, CUI W J, HE P, *et al.* Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nat. Chem.*, 2010, **2(9)**: 760–765.
- [9] XU C J, LI B, DU H, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, **51(4)**: 933–935.
- [10] [LEE B, LEE H R, KIM H, *et al.* Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into alpha-MnO₂ for rechargeable zinc batteries. *Chem. Commun. (Camb)*, 2015, **51(45)**: 9265–9268.
- [11] MCBREEN J. Nickel/zinc batteries. *Journal of Power Sources*, 1994, **51(1/2)**: 37–44.
- [12] LIU Y, YANG Z, XIE X, *et al.* Layered double oxides nano-flakes derived from layered double hydroxides: preparation, properties and application in zinc/nickel secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **185**: 190–197.
- [13] SMITH D F, GUCINSKI J A. Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver–zinc reserve batteries. *Journal of Power Sources*, 1999, **80(1)**: 66–71.
- [14] MOJTAHEDI M, GOODARZI M, SHARIFI B, *et al.* Effect of electrolysis condition of zinc powder production on zinc–silver oxide battery operation. *Energy Conversion And Management*, 2011, **52(4)**: 1876–1880.
- [15] LIANG H W, WU Z Y, CHEN L F, *et al.* Bacterial cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel: an efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery. *Nano Energy*, 2015, **11**: 366–376.
- [16] LI Y, GONG M, LIANG Y, *et al.* Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. *Nature communications*, 2013, **4**: 1805.
- [17] R MAINAR A, LEONET O, BENGOCHEA M, *et al.* Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview. *International Journal of Energy Research*, 2016.
- [18] KANG F Y, CHENG J X, LI B, *et al.* Rechargeable Zinc Ion Battery. U.S., Patent 8663844. 2014.03.04.
- [19] FORMANEK J, JANDOVA J, CAPEK J. Iron removal from zinc liquors originating from hydrometallurgical processing of spent Zn/MnO₂ batteries. *Hydrometallurgy*, 2013, **138**: 100–105.
- [20] 杨敬东. 二次锌离子电池的制备及其性能研究. 江苏: 南京工业大学硕士学位论文, 2013.
- [21] MCLARNON F R, CAIRNS E J. The secondary alkaline zinc electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, **138(2)**: 645–656.
- [22] LEE J, JU J B, CHO W I, *et al.* Todorokite-type MnO₂ as a zinc-ion intercalating material. *Electrochimica Acta*, 2013, **112**: 138–143.
- [23] XU D, LI B, WEI C, *et al.* Preparation and characterization of MnO₂/acid-treated CNT nanocomposites for energy storage with zinc ions. *Electrochimica Acta*, 2014, **133**: 254–261.
- [24] ALFARUQI M H, GIM J, SONG J, *et al.* Electrochemical reaction mechanism in a high capacity zinc-ion battery system. *The Electrochemical Society*, 2015(3): 285.
- [25] TAFUR J P, ABAD J, ROM N E, *et al.* Charge storage mechanism of MnO₂ cathodes in Zn/MnO₂ batteries using ionic liquid-based gel polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 190–194.
- [26] FENG F, GENG M, NORTHWOOD D. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26(7)**: 725–734.
- [27] FETCENKO M, OVSHINSKY S, REICHMAN B, *et al.* Recent advances in NiMH battery technology. *Journal of Power Sources*, 2007, **165(2)**: 544–551.
- [28] LI M, LIU J, HAN W. Recycling and management of waste lead-acid batteries: a mini-review. *Waste Management & Research*, 2016: 0734242X16633773.
- [29] Y YAMAGUCHI, Lead Acid Batteries. Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer New York, 2014: 1161–1165.
- [30] MAI L, WEI Q, TIAN X, *et al.* Electrochemical nanowire devices for energy storage. *Nanotechnology*, 2014, **13(1)**: 10–15.
- [31] AN Q, WEI Q, ZHANG P, *et al.* Three-dimensional interconnected vanadium pentoxide nanonetwork cathode for high-rate long-life lithium batteries. *Small*, 2015, **11(22)**: 2654–2660.
- [32] ZHAO Y, FENG J, LIU X, *et al.* Self-adaptive strain-relaxation optimization for high-energy lithium storage material through crumpling of graphene. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 4565.
- [33] ZHANG L, LIU Y, CHEN C, *et al.* Research on electrode materials for sodium-ion batteries. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **31(9)**: 1739–1750.
- [34] JUNG J W, LEE C L, YU S, *et al.* Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: a comprehensive review. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(3)**: 703–750.
- [35] LUO W, SHEN F, BOMMIER C, *et al.* Na-ion battery anodes: materials and electrochemistry. *Acc Chem Res*, 2016, **49(2)**: 231–240.
- [36] BERTIN F C H, ESPINOSA D C R, TEN RIO J A S. 10.1 Nickel-Cadmium (NiCd) Batteries. *Electronic Waste: Recycling Techniques*, 2015: 129.
- [37] GALUSHKIN N, YAZVINSKAYA N, GALUSHKIN D. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity. *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, **2(1)**: A1–A2.
- [38] MAI L, TIAN X, XU X, *et al.* Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices. *Chemical Reviews*, 2014, **114(23)**: 11828–11862.
- [39] TAFUR J P, ABAD J, ROM N E, *et al.* Charge storage mechanism of MnO₂ cathodes in Zn/MnO₂ batteries using ionic liquid-based gel polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 190–194.
- [40] 章小鸽, 仲海峰, 程东妹, 等. 锌的腐蚀与电化学. 冶金工业出

- 版社, 2008: 3–6 441–443.
- [41] LASKA C A, AUINGER M, BIEDERMANN P U, *et al.* Effect of hydrogen carbonate and chloride on zinc corrosion investigated by a scanning flow cell system. *Electrochimica Acta*, 2015, **159**: 198–209.
- [42] 李洪飞. 锂离子电池锌负极材料的制备及性能研究. 北京: 清华大学硕士学位论文, 2012.
- [43] ZHU X, DOAN T N L, YU Y, *et al.* Enhancing rate performance of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable hybrid aqueous battery by hierarchical carbon nanotube/acetylene black conductive pathways. *Ionics*, 2015, **22(1)**: 71–76.
- [44] TAO B W, LIU J, LI S, *et al.* Electrochemical properties of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ composite in aqueous solution used for zinc secondary battery. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, **21(3)**: 338–342.
- [45] LI H, XU C, HAN C, *et al.* Enhancement on cycle performance of Zn anodes by activated carbon modification for neutral rechargeable zinc ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162(8)**: A1439–A1444.
- [46] 屠振密, 李 宁, 胡会利, 等. 电沉积纳米晶材料技术. 国防工业出版社, 2008: 24–36.
- [47] LANG J, FU Q. Development of zinc electrodes for secondary alkaline batteries. *Marine Electric & Electronic Engineering*, 2010, **30(7)**: 47–50.
- [48] 崔存仓. 锌-空气电池空气电极的制备及研究. 黑龙江: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013.
- [49] NEBURCHILOV V, WANG H, MARTIN J J, *et al.* A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(5)**: 1271–1291.
- [50] YANG H, CAO Y, AI X, *et al.* Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives. *Journal of Power Sources*, 2004, **128(1)**: 97–101.
- [51] XU M, IVEY D, QU W, *et al.* Study of the mechanism for electrodeposition of dendrite-free zinc in an alkaline electrolyte modified with 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 1249–1253.
- [52] 蒋 巍. 空气电池锌电极的制备与研究. 河北: 河北工业大学硕士学位论文, 2005.
- [53] DEMIRKIRAN N. Copper cementation with zinc recovered from spent zinc-carbon batteries and dissolution of cement copper in hydrochloric acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52(24)**: 8157–8166.
- [54] NINDHIA T G T, SURATA I W, SWASTIKA I D G P, *et al.* Reuse of carbon paste from used zinc-carbon battery for biogas desulfurizer with clay as a binder. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2016, **7(3)**: 203–206.
- [55] XIA Y, ZHU D, SI S, *et al.* Nickel foam-supported polyaniline cathode prepared with electrophoresis for improvement of rechargeable Zn battery performance. *Journal of Power Sources*, 2015, **283**: 125–131.
- [56] ZHOU J, XUE K, PAN G. AC impedance study of the aqueous $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ secondary battery. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, **16(5)**: 454–458.
- [57] GUI SAO J P T, ROMERO A J F. Interaction between Zn^{2+} cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based gel polymer electrolytes for Zn batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **176**: 1447–1453.
- [58] WANG K, GAO S, DU Z, *et al.* MnO_2 -Carbon nanotube composite for high-areal-density supercapacitors with high rate performance. *Journal of Power Sources*, 2016, **305**: 30–36.
- [59] 魏春光. 二氧化锰的隧道调控和电化学离子存储性能研究. 北京: 清华大学博士学位论文, 2013.
- [60] INGALE N D, GALLAWAY J W, NYCE M, *et al.* Rechargeability and economic aspects of alkaline zinc-manganese dioxide cells for electrical storage and load leveling. *Journal of Power Sources*, 2015, **276**: 7–18.
- [61] CHEN Y, XU C, SHI S. Manganese dioxides nanosheets/graphene as the zinc-ion intercalating materials for high capacity zinc ion battery. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, **44(6)**: 1197–1199.
- [62] YIN Y, LIU C, FAN S. A new type of secondary hybrid battery showing excellent performances. *Nano Energy*, 2015, **12**: 486–493.
- [63] ALFARUQI M H, MATHEW V, GIM J, *et al.* Electrochemically induced structural transformation in a $\gamma\text{-MnO}_2$ cathode of a high capacity zinc-ion battery system. *Chemistry of Materials*, 2015, **27(10)**: 3609–3620.
- [64] STANI A, TAUCHER-MAUTNER W, KORDESCH K, *et al.* Development of flat plate rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **153(2)**: 405–412.
- [65] CHENG F Y, CHEN J, GOU X L, *et al.* High-power alkaline Zn-MnO_2 batteries using $\gamma\text{-MnO}_2$ nanowires/nanotubes and electrolytic Zinc powder. *Advanced Materials*, 2005, **17(22)**: 2753–2756.
- [66] XU C, CHEN Y, SHI S, *et al.* Secondary batteries with multivalent ions for energy storage. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 14120.
- [67] XU C, CHIANG S W, MA J, *et al.* Investigation on zinc ion storage in alpha manganese dioxide for zinc ion battery by electrochemical impedance spectrum. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160(1)**: A93–A97.
- [68] LEE B, YOON C S, LEE H R, *et al.* Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide. *Sci Rep*, 2014, **4**: 6066.
- [69] JIA Z, WANG B, WANG Y. Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries. *Materials Chemistry And Physics*, 2015, **149–150**: 601–606.
- [70] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, *et al.* Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 18263.
- [71] PASTA M, WESSELLS C D, LIU N, *et al.* Full open-framework batteries for stationary energy storage. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 3007.
- [72] WESSELLS C D, HUGGINS R A, CUI Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nature communications*, 2011, **2**: 550.
- [73] TROCOLI R, LA MANTIA F. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate. *ChemSusChem*, 2015, **8(3)**: 481–485.
- [74] GUPTA T, KIM A, PHADKE S, *et al.* Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual-ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate. *Journal of Power Sources*, 2016, **305**: 22–29.
- [75] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: The zinc/zinc hexacyanoferrate system. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(2)**: 1614–6840.
- [76] PAN J, WEN Y, CHENG J, *et al.* Zinc deposition and dissolution in sulfuric acid onto a graphite-resin composite electrode as the negative electrode reactions in acidic zinc-based redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43(5)**: 541–551.
- [77] PADIGI P, THIEBES J, SWAN M, *et al.* Prussian green: a high rate capacity cathode for potassium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **166**: 32–39.
- [78] MULDOON J, BUCUR C B, GREGORY T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114(23)**: 11683–11720.
- [79] LIN M C, GONG M, LU B, *et al.* An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, 2015, **520(7547)**: 325–328.
- [80] PADIGI P, GONCHER G, EVANS D, *et al.* Potassium barium hexacyanoferrate -a potential cathode material for rechargeable calcium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**: 460–464.
- [81] KOMABA S, HASEGAWA T, DAHBI M, *et al.* Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 172–175.
- [82] XU C, WEI C, LI B, *et al.* Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(18)**: 7854–7859.
- [83] NAYAK P K, MUNICHANDRAIAH N. Reversible insertion of a trivalent cation onto MnO_2 leading to enhanced capacitance. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158(5)**: A585–A591.