

بررسی الکترولیت هیبریدی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-ACN}$ برای استفاده در باتری روی-یون

فرزاد سلیمانی¹

چکیده الکترولیت‌های "آب در نمک" به دلیل پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده، گامی مهم در پیشرفت باتری‌ها و ابرخازن‌های آبی به شمار می‌آیند. با این حال، کارایی این الکترولیت‌ها به دلیل سینتیک پایین نفوذ یون‌های فلزی مانند لیتیم یا روی بسیار محدود شده است. برای حل این چالش، می‌توان با اضافه کردن یک کمک‌حلال آلی به الکترولیت آبی، یک الکترولیت هیبریدی آب/غیرآبی تولید کرد. این رویکرد باعث افزایش سرعت نفوذ یون‌های فلزی و غلبه بر مشکلات سینتیکی آن‌ها می‌شود. در این پژوهش، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیستم الکترولیت هیبریدی $(1-x) 12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-xACN}$ بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن 10 درصد وزنی استونیتریل به الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، ساختار حل‌شوندگی را بهبود می‌بخشد، پیوندهای O-H را محدود کرده، تعداد پیوندهای Free O-H را کاهش داده و یون Zn^{2+} را به شدت هیدراته می‌کند. این تغییرات منجر به افزایش رسانایی الکتریکی شده است. آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود شناخته شده CuHCF انجام گرفت. این ارزیابی‌ها نشان دهنده بازگشت‌پذیری بالا با ظرفیت اولیه 91 mAh/g و حفظ بیش از 90٪ ظرفیت پس از 100 چرخه بود. بررسی‌های قابلیت نرخ پذیری نیز بهبود چشمگیر در سینتیک واکنش‌ها و حفظ ظرفیت 80٪ پس از افزایش 20 برابری نرخ شارژ را در الکترولیت‌های حاوی 10 درصد وزنی استونیتریل نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از افزایش 20 برابری ضریب نفوذ یون Zn^{2+} در مقایسه با الکترولیت آبی بود.

کلمات کلیدی: باتری روی-یون، الکترولیت هیبریدی، ساختار حل‌شوندگی، سینتیک واکنش الکتروشیمیایی

Investigation of the Hybrid Electrolyte $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-ACN}$ for Use in Zinc-Ion Batteries

Farzad Soleymani

Abstract "Water-in-salt" electrolytes, with their wide electrochemical stability window, are a significant advancement in aqueous batteries and supercapacitors. However, their efficiency is often hindered by the slow diffusion kinetics of metal ions like lithium or zinc. To overcome this limitation, a hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte can be formed by introducing an organic co-solvent into the aqueous solution. This approach accelerates the diffusion of metal ions and resolves kinetic challenges. In this study, the physicochemical characteristics of the hybrid electrolyte system $(1-x) 12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-xACN}$ were examined. The addition of 10 wt% acetonitrile to the aqueous $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ improved the solvation structure, restricted O-H bonding, reduced the number of free O-H bonds, and strongly hydrated Zn^{2+} ions, leading to enhanced electrical conductivity. Electrochemical tests with CuHCF electrodes showed high reversibility, an initial capacity of 91 mAh/g , and over 90% capacity retention after 100 cycles. Rate capability analysis revealed significant kinetic improvements, with 80% capacity retention even after a 20-fold charge rate increase in the presence of 10 wt% acetonitrile. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed a 20-fold increase in the Zn^{2+} ion diffusion coefficient compared to the aqueous electrolyte.

Keywords: Zinc-Ion Battery, Hybrid Electrolyte, Solvation Structure, Electrochemical Reaction Kineti

مقدمه

نوآوری‌های اخیر در تلاش‌اند تا بر این محدودیت‌ها فائق آیند. به عنوان مثال، سو و همکارانش [6] الکتrolیت‌های "آب در نمک" را معرفی کردند که در آن غلظت نمک بیشتر از حلال است؛ این حالت موجب کاهش فعالیت آب و گسترش پنجره پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. برای نمونه، یک الکتrolیت آبی حاوی M LiTFSI 21 پنجره پایداری الکتروشیمیایی وسیع نزدیک به 3 V را از خود نشان می‌دهد. همچنین، کاهش محتوای آب در الکتrolیت‌های آب در نمک به عنوان روشی مؤثر برای کاهش فعالیت مولکول‌های آب و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی مطرح شده است [7]. با این حال، هزینه بالای نمک‌های روی و کمبود دسترسی به آن‌ها، به همراه سینتیک پایین انتقال یون‌ها در این الکتrolیت‌ها، مانع استفاده گسترده از آن‌ها شده است.

در سال‌های اخیر، الکتrolیت‌های هیبریدی، که ترکیبی از اجزای آبی و آلی هستند، به عنوان یک راه‌حل امیدوارکننده مطرح شده‌اند. با افزودن یک حلال آلی، این الکتrolیت‌ها می‌توانند باعث افزایش هدایت یونی، کاهش ویسکوزیته و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی شوند؛ این عوامل به نوبه خود موجب بهبود عملکرد باتری‌ها می‌شود [8]. به عنوان مثال، حلال‌های آلی دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) به عنوان حلال‌های کمکی گزارش شده‌اند [9-11] تا ویژگی‌های الکتrolیت‌ها را بهبود بخشند و دامنه دمای قابل استفاده آن‌ها را بیشتر گسترش دهند. علاوه بر این، برخی از محققان روی الکتrolیت‌های با غلظت بالا [12, 13] و الکتrolیت‌های هیدروژلی [14-16] تمرکز داشته‌اند. همچنین، حلال‌های پروتیک با گروه‌های هیدروکسیل نیز می‌توانند به الکتrolیت آبی اضافه شوند تا تعامل پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب را تنظیم کند. در این راستا، اتیلن گلیکول (EG) که در هر مولکول دارای دو گروه هیدروکسیل است، به عنوان یک حلال کمکی برای الکتrolیت هیبریدی استفاده شده است. EG دارای مزایایی از جمله هزینه پایین، فراریت کم، نقطه اشتعال بالا و قابلیت انحلال عالی برای یون‌های روی (Zn) نیز می‌باشد [10].

برخی پلیمرها و مولکول‌های آلی می‌توانند بر سطح آند روی جذب شوند تا جریان الکترو را یکنواخت کنند و در نتیجه رسوب روی را منظم‌تر سازند [17-20]. علاوه بر این، افزودنی‌ها ترجیحاً به نوک برجستگی‌ها، یعنی نقاط فعال رشد دندریت، جذب می‌شوند و یون‌های روی را مجبور می‌کنند در مناطق غیر

کشورهای جهان با هدف کاهش اثرات گازهای گلخانه‌ای بر تغییرات اقلیمی، به بهره‌گیری از فناوری‌هایی همچون انرژی خورشیدی و بادی و خودروهای الکتریکی با استفاده از تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی روی آورده‌اند. این رویکرد باعث افزایش چشمگیر تقاضا برای باتری‌های قابل شارژ شده است. هرچند پیشرفت‌های اخیر بر بهبود عملکرد این باتری‌ها متمرکز بوده است، اهداف اصلی پژوهشگران شامل کاهش ابعاد باتری، افزایش طول عمر چرخه‌ای، اطمینان از ایمنی و کاهش هزینه‌ها همچنان ثابت است [1].

باتری‌های لیتیوم-یونی به دلیل چگالی انرژی بالا و پایداری شیمیایی، در بسیاری از وسایل از گوشی‌های هوشمند گرفته تا خودروها به کار می‌روند. با این وجود، به خاطر هزینه زیاد، محدودیت منابع لیتیوم و برخی نگرانی‌های ایمنی، پژوهشگران به دنبال گزینه‌های جایگزین هستند [2]. در این میان، باتری‌های مبتنی بر یون‌های چند ظرفیتی به‌ویژه باتری‌های روی-یونی توجه بیشتری جلب کرده‌اند. این باتری‌ها به دلیل فراوانی و هزینه پایین روی نسبت به لیتیوم و استفاده از الکتrolیت‌های ارزان و غیرسمی، گزینه‌ی مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ به نظر می‌رسند. با این حال، بهره‌برداری کامل از ظرفیت و کاربردپذیری این نوع باتری‌ها همچنان نیازمند بررسی‌های بیشتری است [3, 4].

از میان اجزا باتری، انتخاب الکتrolیت تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی-یونی دارد، اما سایر عوامل نیز بر عملکرد این باتری‌ها مؤثرند. به‌طور کلی، الکتrolیت‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: آبی و غیرآبی (که شامل الکتrolیت‌های آلی و مایعات یونی است). الکتrolیت‌های غیرآبی با اینکه پایداری الکتروشیمیایی بیشتری را فراهم می‌کنند، ولی از نظر ایمنی چالش‌هایی مانند اشتعال‌پذیری، سمیت و ناپایداری دارند. در مقابل، الکتrolیت‌های آبی گزینه‌ای ایمن‌تر و سازگار با محیط زیست با رسانایی بهتر هستند. با این حال، این الکتrolیت‌ها نیز با محدودیت‌هایی مانند پنجره پایداری الکتروشیمیایی پایین (حدود 1/23 V) دارند که این محدودیت، میزان انرژی ذخیره‌شده را کاهش می‌دهد و مانعی برای افزایش چگالی انرژی به شمار می‌آید [3, 5].

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12 M با 0، 3، 7، 10، 14، 17 و 20 wt% ACN تهیه شد. تمامی الکترولیت‌ها به منظور دستیابی به محلول یکنواخت به مدت 5 h به هم زده شدند.

مطابق با مطالعات پیشین [4] برای سنتز الکتروکاتالیزور CuHCF از روش هم‌رسوبی استفاده شد. ابتدا، 0/65 gr نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ در 27 mL آب و به‌طور جداگانه، 0/45 gr هگزاسیانوفریت پتاسیم $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ نیز در 27 mL آب حل گردید. پس از هم زدن هر دو محلول در دمای محیط، با سرعت 0/1 میلی‌لیتر در دقیقه به‌طور هم‌زمان به 100 mL آب دیونیزه اضافه شدند. رسوب قهوه‌ای به‌دست‌آمده فیلتر، با آب شست‌وشو داده شده و به مدت 48 h در دمای محیط خشک شد.

به منظور ساخت الکتروکاتالیزور از روش دوغابی برای پوشش‌دهی CuHCF روی فویل مسی استفاده شد. ابتدا، دوغابی با نسبت وزنی 8:1 از بایندر پلی‌وینیلیدن فلوئوراید (PVDF)، کربن بلک رسانا و ماده فعال CuHCF تهیه گردید که در این ترکیب، از N-متیل-2-پیرولیدون (NMP) به‌عنوان حلال استفاده شد. این ترکیب وزنی به‌طور گسترده در تهیه الکتروکاتالیزور مبتنی بر Prussian Blue Analogue از جمله (CuHCF) به کار رفته است و تعادل مناسبی میان ظرفیت، رسانایی و استحکام فیزیکی ایجاد می‌کند [27-30]. سهم بالای ماده فعال در این دوغاب باعث افزایش ظرفیت ویژه و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور می‌شود. همچنین، اضافه کردن کربن بلک به منظور تأمین رسانایی الکتریکی کافی در شبکه الکتروکاتالیزور است و مقدار 10٪ معمولاً برای ایجاد مسیرهای مؤثر انتقال الکترون بدون کاهش قابل توجه ظرفیت بهینه در نظر گرفته می‌شود [31]. در ادامه، دوغاب با استفاده از تیغه دکتر بلیید روی فویل مس پوشش داده شد. فویل مس پوشش‌داده‌شده، به مدت 12 h در دمای 60 °C خشک گردید. در نهایت، الکتروکاتالیزورها به شکل ویفرهایی با مساحت تقریبی 1 cm² پانچ شدند.

به منظور مشخصه‌یابی الکترولیت‌ها، آزمایش‌های مختلفی انجام شد. برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه Metrohm (مدل 912) استفاده گردید. ویسکومتر Petrotest (مدل N22) نیز برای سنجش ویسکوزیته جنبشی الکترولیت‌ها به کار رفت. طیف‌سنجی رامان با دستگاه Thermo Scientific Nicolet در محدوده 400 تا 4000 cm⁻¹ برای بررسی پیوند کششی O-H در الکترولیت‌های هیبریدی انجام شد. همچنین، به

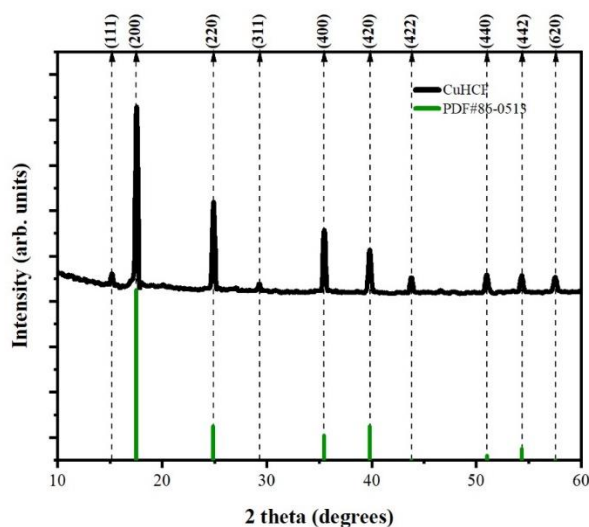
فعال هسته‌زایی کنند [21، 22]. افزودنی‌های جذبی نه تنها پخش یون‌های روی را در فصل مشترک جامد-مایع تنظیم می‌کنند، بلکه واکنش بین آب و آند روی را نیز جلوگیری می‌کنند [23]. افزودن بر این، معرفی حلال‌های مختلف مانند اتیلن گلیکول و دی‌متیل سولفوکساید به الکترولیت سبب وابستگی Zn^{2+} و H_2O در ساختار حل‌شوندگی می‌شود و فعالیت آب را محدود می‌کند. در نتیجه مانع تولید گاز H_2 می‌شود [24، 25]. با این حال، این الکترولیت‌های ویسکوز به‌طور اجتناب‌ناپذیری باعث کاهش چگالی توان می‌شوند.

شیاء و همکارانش به بررسی ویژگی‌های الکترولیت‌های هیبریدی پرداخته و دریافتند که استونیتریل (ACN) به دلیل قابلیت ترکندگی بالا، پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده و هدایت یونی بالا به‌عنوان حلال آلی بهینه برای الکترولیت‌های آبی/غیرآبی شناخته می‌شود. این تحقیق تأیید کرد که نوع و مقدار حلال‌های آلی تأثیر قابل‌توجهی بر ویژگی‌های الکترولیت‌های "آب در نمک" دارند [26].

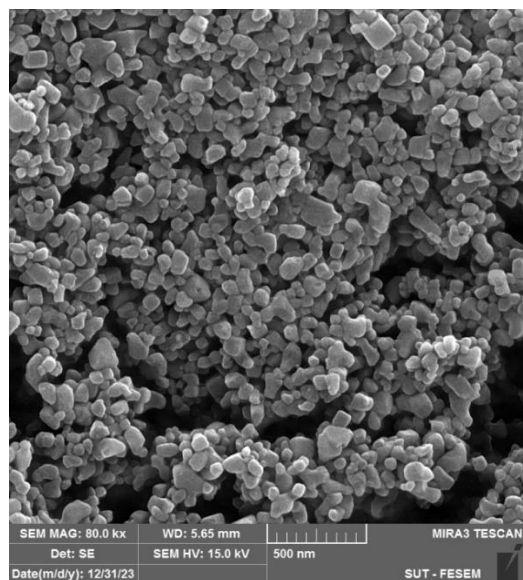
از این رو، این مقاله به بررسی و شناسایی عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌های هیبریدی آبی/غیرآبی در باتری‌های روی-یونی می‌پردازد. در این راستا برای اولین بار از استونیتریل (ACN) به عنوان حلال آلی و از نمک نیترات روی هیدراته $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به عنوان حل‌شونده استفاده شده است. الکترولیت در غلظت‌های مختلف تهیه‌شده و خواص آن از جمله هدایت الکتریکی، هدایت یونی، ویسکوزیته، وضعیت پیوند O-H در الکترولیت مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین، ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها با استفاده از الکتروکاتالیزور پلاتین، Ag/AgCl و الکتروکاتالیزور هگزا سیانوفریت مس (CuHCF) به‌ترتیب به‌عنوان الکتروکاتالیزورهای شمارنده، مرجع و کاری بررسی شده است.

روش تحقیق

مطالعات	نشان	می‌دهند	که
ترکیب $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O} / \text{ACN}$ در هر نسبتی به‌طور قابل انحلال نمی‌باشند و با افزایش غلظت ACN به بالای 20 wt%، محلول به حالت ابری یا دو فاز می‌آید. از این رو، در این پژوهش 6 الکترولیت آبی/آلی از طریق انحلال الکترولیت مرسوم			



شکل 1: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) الکتروکاتود CuHCF سنتز شده.



شکل 2: تصویر SEM الکتروکاتود CuHCF سنتز شده در مقیاس 500 nm.

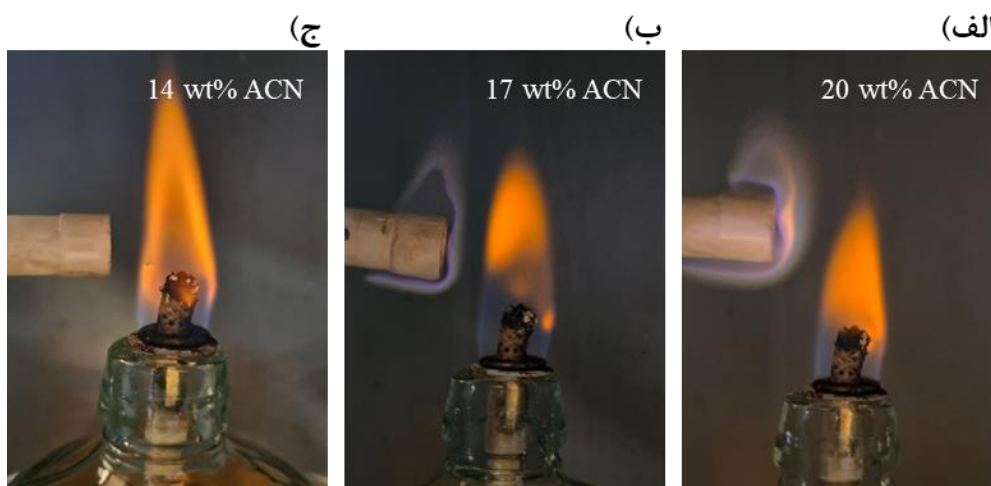
مقدار آب و ACN نقش مهمی در میزان اشتعال پذیری الکترولیت ایفا می کنند. الکترولیت های هیبریدی مایع از نظر اشتعال پذیری به دو گروه قابل اشتعال و غیر قابل اشتعال تقسیم بندی می شوند. با توجه به اشتعال پذیری بالای ACN، با افزایش درصد وزنی آن، شدت و سرعت شعله ور شدن الکترولیت نیز افزایش می یابد. مطابق با تصاویر ارائه شده در شکل 3، افزودن بیش از 14 wt% ACN منجر به اشتعال پذیری چشمگیری الکترولیت می شود. بنابراین، برای انجام آزمایش های مشخصه یابی و الکتروشیمیایی، الکترولیت هایی با کمتر از 14 wt% ACN انتخاب شدند تا ایمنی باتری تضمین شود.

منظور ارزیابی ایمنی الکترولیت ها از نظر اشتعال پذیری، تست اشتعال پذیری با قرار دادن قطعه ی سرامیکی آغشته به الکترولیت در معرض شعله و تصویربرداری از آن صورت گرفت. در نهایت، عدد انتقال و هدایت یونی نیز با بهره گیری از تکنیک پلاریزاسیون پتانسیو استاتیک طبق روش مائورو و همکاران [32] تعیین گردید.

برای تعیین پنجره ی پایداری الکتروشیمیایی (ESW) الکترولیت های هیبریدی از تست ولتاژمتری روبشی خطی (LSV) استفاده گردید. این اندازه گیری در محدوده ی ولتاژی بین 2 V- تا 3 با نرخ اسکن 10 mV/s و در سیستم سه الکترودی شامل الکتروکد کربن شیشه ای 2 mm (GC CS920) به عنوان الکتروکد کاری، الکتروکد نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروکد مرجع، و الکتروکد پلاتین 2 mm (CS922) به عنوان الکتروکد شمارنده انجام شد. همچنین، برای بررسی عملکرد چرخه ای و بازگشت پذیری باتری، آزمون ولتاژمتری چرخه ای (CV) با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) انجام شد. این آزمایش، با نرخ اسکن 1 mV/s و با استفاده از الکتروکد CuHCF به عنوان الکتروکد کاری، الکتروکد نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروکد مرجع و مش پلاتین به عنوان الکتروکد شمارنده انجام شد. آزمایش های شارژ-دشارژ گالوانو استاتیک نیز به منظور ارزیابی عملکرد چرخه ای و قابلیت نرخ پذیری کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی انجام شد. این آزمایش ها با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) و در نرخ های مختلف جریان از 0/2 A/gr تا 5 با به کارگیری الکتروکد نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروکد مرجع و توری پلاتین به عنوان الکتروکد مقابل انجام گرفتند.

نتایج و بحث

شکل 1 و 2 به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر SEM الکتروکاتود CuHCF سنتز شده را نمایش می دهد. پیک های XRD به خوبی با استاندارد JCPDS (PDF#86-0513) همخوانی داشته اند.

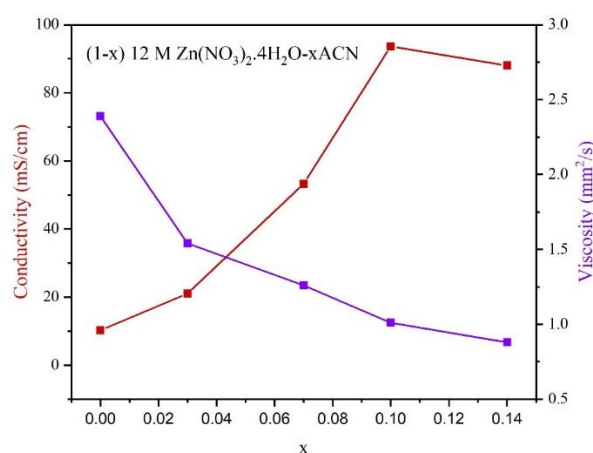


شکل 3: اشتعال‌پذیری الکترولیت‌های هیبریدی در غلظت‌های استونیتریل متفاوت.

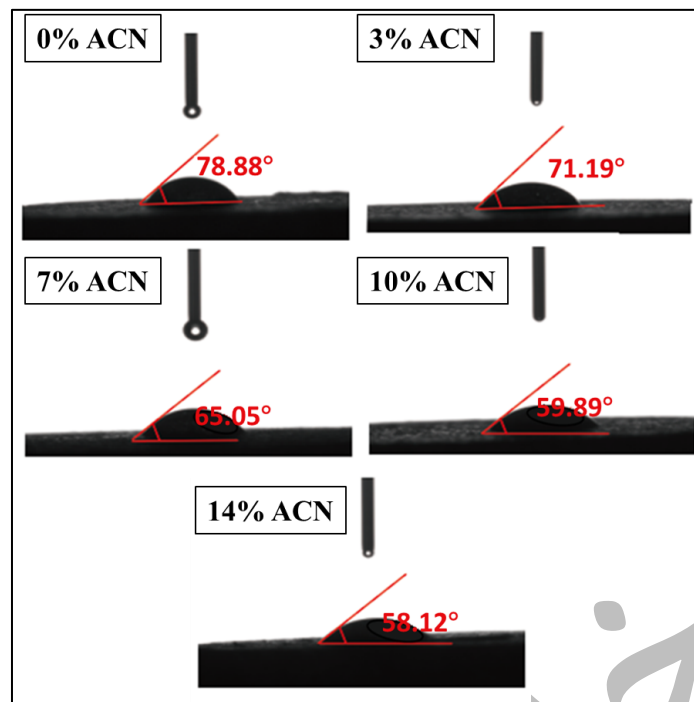
طبق نتایج نشان داده شده در شکل 4، افزایش درصد وزنی استونیتریل موجب کاهش تدریجی ویسکوزیته می‌شود و این کاهش تا رسیدن به حداقل مقدار $0.88 \text{ mm}^2/\text{s}$ ادامه می‌یابد. در مقابل، مطابق با پژوهش چانگ و همکاران استفاده از کمک حلال اتیلن گلیکول (EG) موجب افزایش ویسکوزیته الکترولیت شده و آن را به بیش $172 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (معادل حدود $5/1 \text{ mm}^2/\text{s}$) می‌رساند [10]. یکی از نقش‌های کلیدی الکترولیت در باتری، پر کردن منافذ و تخلخل‌های موجود در الکترودها و همچنین تر کردن جداکننده است. در صورتی که این فرآیندها به درستی انجام نشوند، عملکرد باتری و سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی به شدت افت خواهند کرد. از این رو، بررسی ویژگی ویسکوزیته الکترولیت که تأثیر مستقیمی بر توانایی آن در تر کردن جداکننده و الکترود دارد، برای بهینه‌سازی عملکرد باتری‌های آبی و هیبریدی ضروری است. کاهش ویسکوزیته منجر به کاهش زاویه تماس الکترولیت با سطح الکترود و جداکننده می‌شود و در نتیجه، کیفیت ترشوندگی و نفوذپذیری بهبود می‌یابد.

مطابق داده‌های جدول 1 و شکل 5، نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) برای کاتد CuHCF که بر روی فویل مس پوشش داده شده است، نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی استونیتریل در الکترولیت، زاویه تماس از 79° به 58° کاهش می‌یابد. این تغییر، نشانگر بهبود قابل‌توجه در خاصیت ترشوندگی و اثربخشی الکترولیت در پر کردن منافذ است.

با توجه به نقش مهم غلظت استونیتریل در تعیین میزان رسانایی الکتریکی الکترولیت هیبریدی، آزمایش رسانایی روی نمونه‌های غیرقابل اشتعال انجام شد و در شکل 4 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که افزودن استونیتریل باعث افزایش رسانایی شده و این افزایش تا غلظت $10 \text{ wt}\%$ ادامه دارد و به حداکثر مقدار $93/6 \text{ mS/cm}$ می‌رسد. پس از این نقطه، کاهش رسانایی مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به تعامل میان غلظت استونیتریل و ویژگی‌های یونی الکترولیت نسبت داد. به طور خاص، استونیتریل تا غلظت مشخصی با تضعیف پیوندهای O-H و افزایش تحرک یون‌ها، رسانایی را بهبود می‌دهد. اما در غلظت‌های بالاتر، پدیده‌هایی نظیر جدایش فازی یا کاهش غلظت یون‌های مؤثر می‌توانند عملکرد رسانایی را مختل کنند که در ادامه از طریق طیف‌سنجی رامان بیشتر توضیح داده خواهد شد.



شکل 4: تغییرات ویسکوزیته و هدایت الکتریکی بر حسب درصد وزنی استونیتریل.



شکل 5: نتایج تست زاویه تماس بر حسب تغییرات درصد وزنی استونیتریل.

پیوندهای هیدروژنی قوی حرکت مولکولهای آب و یونها را محدود می کنند، که این امر منجر به کاهش تحرک یونی و در نتیجه کاهش هدایت یونی می شود. با تضعیف این پیوندهای قوی، تحرک یونی به طور کلی افزایش می یابد. پیوندهای هیدروژنی قوی ساختاری منظم و شبکه ای محکم اطراف یونها ایجاد می کنند که حرکت آنها را محدود می سازد. با ضعیف تر شدن این پیوندها، ساختار حل شونده گسیخته می شود و یونها می توانند آزادانه تر در الکترولیت حرکت کنند. این کاهش در موانع ساختاری موجب بهبود تحرک یونی و در نتیجه افزایش هدایت یونی می شود. بنابراین، پیوندهای هیدروژنی ضعیف تر، معمولاً تحرک یونی بیشتر و هدایت یونی بهتری را فراهم می کنند.

برای بررسی تأثیر درصد وزنی ACN بر ساختار حل شونده گسیخته الکترولیت آبی/غیرآبی، طیف سنجی رامان در بازه 2700 تا 4000 cm^{-1} انجام شد (شکل 6). طیف رامان آب خالص سه پیک مشخص را نشان می دهد که به ترتیب در طول موج های 3283 ، 3430 و 3611 cm^{-1} مشاهده می شوند. پیک در 3283 cm^{-1} به کشش ارتعاشی متقارن پیوند (DDAA-OH) O-H مربوط است. طبق تحقیقات شرر و همکارانش [36]، پیک موجود در 3430 cm^{-1} به حالت کشش ارتعاشی متقارن مرتبط با پیوند نامتقارن مولکولهای آب (DA-OH) مربوط است، جایی که دو مولکول آب با مولکولهای همسایه پیوند هیدروژنی

جدول 1: نتایج تست زاویه تماس (Contact Angle) بر حسب

تغییرات درصد وزنی استونیتریل

درصد وزنی استونیتریل	0	3	7	10	14
زاویه تماس (°)	79	71	65	60	58

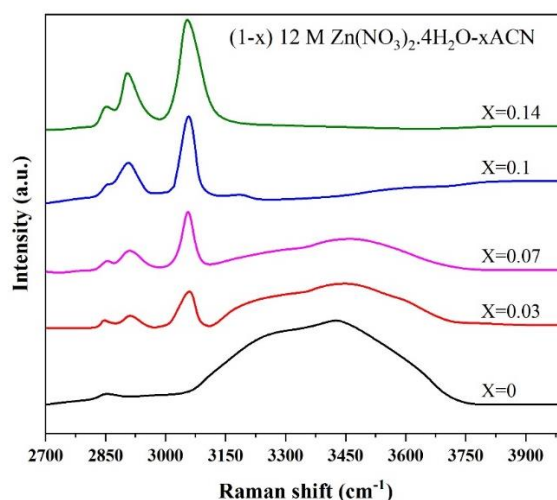
مطابق شکل 6، مولکولهای آب در حالت خالص، چهار ساختار متفاوت کششی ارتعاشی را نشان می دهند: DA-OH، DDA-OH، DAA-OH و DDAA-OH. در این ساختارها، نماد D نشان دهنده یک دهنده پروتون و A نشان دهنده یک گیرنده پروتون است. حالت های DA-OH (یک دهنده - یک گیرنده) و DDA-OH (یک دهنده - دو گیرنده) که به پیوندهای هیدروژنی ضعیف تر مربوط می شوند، شیفتهای رامان بالاتری را نشان می دهند. در مقابل، حالت های DAA-OH (دو دهنده - یک گیرنده) و DDAA-OH (دو دهنده - دو گیرنده) که نمایانگر پیوندهای هیدروژنی قوی تر هستند، شیفتهای رامان پایین تری دارند. از سوی دیگر، مولکولهای آبی که در حالت کشش ارتعاشی قرار ندارند به عنوان Free-OH شناخته می شوند [5، 33-35].

برقرار کرده‌اند. شدت این پیک همچنین نشان‌دهنده میزان بی‌نظمی پیوند در مولکول آب است [37]. پیک در 3611 cm^{-1} نیز به پیوند Free-OH مربوط می‌شود.

پیک‌های مرتبط با کشش ارتعاشی متقارن DAA-OH و DDA-OH به دلیل شدت کم آنها در طیف رامان آب قابل تشخیص نیستند [38]. شکل 6 طیف رامان الکترولیت هیبریدی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - x\text{ACN}$ را نشان می‌دهد. افزودن استونیتریل به الکترولیت آبی، شدت پیک کشش ارتعاشی پیوند O-H را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش قابل توجه قله مربوط به Free-OH در شانه راست طیف می‌شود. این تغییرات نشان‌دهنده تضعیف پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و کاهش تشکیل خوشه‌های آبی است.

با افزایش درصد وزنی استونیتریل، قله مربوط به پیوند-OH به طور کامل از طیف ناپدید می‌شود، صرف‌نظر از نسبت آب به نمک، این پدیده را می‌توان با کاهش حضور مولکول‌های آب، عدم همسایگی مولکول‌های آب و هیدراتاسیون قوی یون‌های کلسیم (Zn^{2+}) توضیح داد [39].

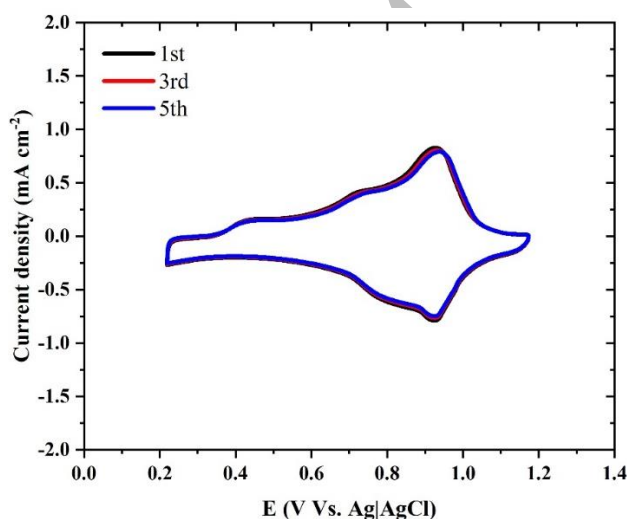
در مطالعه منگ و همکاران [40] که از کمک حلال AN در الکترولیت آبی حاوی Zn(OTf)_2 استفاده کردند، رفتار مشابه در طیف‌سنجی رامان زمانی مشاهده شده است که نسبت AN حدود 50٪ بوده است. این در حالی است که در پروژه حاضر، رفتار مشابه با همین ویژگی‌ها در نسبت بسیار پایین‌تر، یعنی حدود 10٪ مشاهده شده است.



شکل 6: طیف رامان الکترولیت هیبریدی $(1-x) 12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - x\text{ACN}$

بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهند که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از 10٪ تأثیر قابل‌توجهی بر بهبود ساختار ندارد. علاوه بر این، افزودن مقادیر بیشتر استونیتریل منجر به کاهش هدایت الکتریکی نیز می‌شود. بنابراین، ترکیب $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ به عنوان مناسب‌ترین گزینه برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی انتخاب شد.

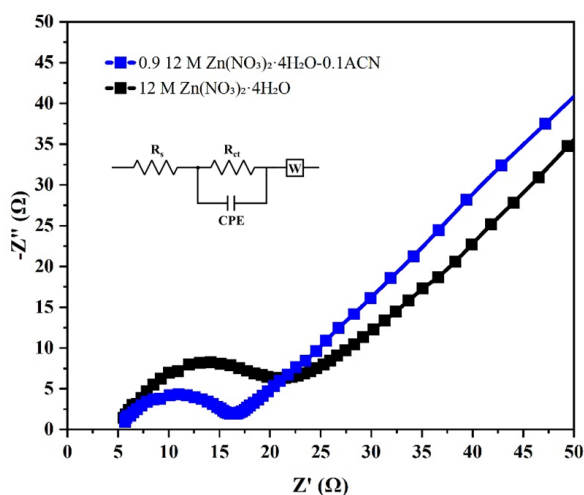
شکل 7 نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) را در الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ برای چرخه‌های اول، سوم و پنجم نشان می‌دهد. این آزمایش در بازه پتانسیلی $0/2\text{ V}$ تا $1/2\text{ V}$ ولت نسبت به الکترو مرجع Ag/AgCl و با نرخ اسکن 1 mV/s انجام شده است. همان‌طور که مشخص است، پروفایل‌های ولتامتری چرخه‌ای در هر سه چرخه از نظر ظاهر و موقعیت پیک‌ها تطابق قابل توجهی دارند، که بیانگر پایداری بالای ماده در فرآیند چرخه‌پذیری است. همچنین، نمودار CV نشان‌دهنده حضور پیک‌های متقارن اکسایش-کاهش است که پیک کاتدی در حدود $0/85\text{ V}$ و پیک آنودی در حدود $0/89\text{ V}$ مشاهده می‌شوند. این نتایج تأیید می‌کند که CuHCF از پایداری و بازده مناسب در واکنش‌های الکتروشیمیایی با الکترولیت $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ برخوردار است.



شکل 7: نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) در الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$

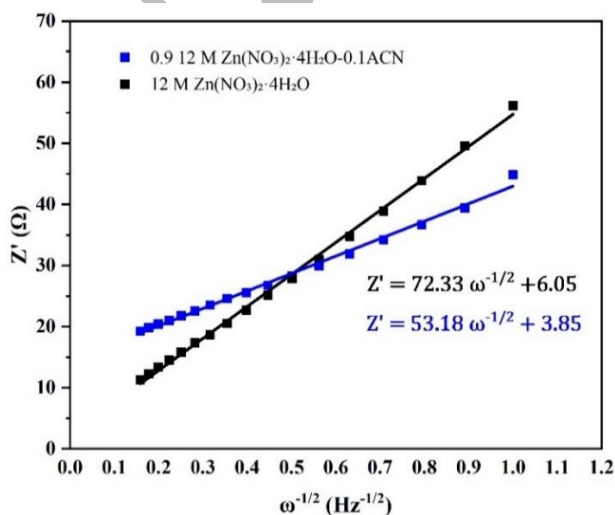
در منحنی ولتاژ چرخه‌ای مربوط به ترکیب CuHCF ، چندین واکنش الکتروشیمیایی مهم رخ می‌دهد که هر یک از آنها با

و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. این آزمایش در محدوده فرکانسی در بازه 100 kHz تا $0/1\text{ Hz}$ انجام گرفت که نتایج آن در شکل 8 ارائه شده است. در این تحلیل، مقاومت مجموع جداکننده، الکترولیت و الکتروده با R_s و مقاومت انتقال بار R_{ct} مشخص شد.



شکل 8: نمودار نایکوئیست الکترولیت هیبریدی M
12 M $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و الکترولیت آبی 0.1ACN
 $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در الکترولیت هیبریدی حدود $10/56\ \Omega$ بوده، در حالی که در الکترولیت آبی این مقدار $19/06\ \Omega$ اندازه‌گیری شد. این نتایج نشان‌دهنده انتقال بار سریع‌تر و سینتیک الکتروشیمیایی بهتر در الکترولیت هیبریدی است که بهبود قابل‌توجهی در عملکرد الکترولیت ایجاد می‌کند. شکل 9 نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه 40 Hz تا 1 Hz را نشان می‌دهد.



پیک‌های مشخصی در نمودار نمایان می‌شوند. پیک کاتدی در حدود $0/85$ ولت و پیک آنودی در حدود $0/89$ ولت عمدتاً به جفت واکنش‌های اکسایش و کاهش یون‌های $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ در ساختار CuHCF نسبت داده می‌شوند، که در آن یون مس با دریافت الکترون از حالت اکسایش 2^+ به 1^+ کاهش یافته و در پیک آنودی مجدداً به حالت 2^+ اکسایش می‌یابد. علاوه بر این، حضور پیک‌های کاتدی دیگر در حدود $0/42$ ولت و $0/73$ ولت به واکنش‌های جانبی یا واکنش‌های مرتبط با یون‌های دیگر موجود در ساختار و محیط الکترولیت مربوط است. معمولاً پیک حوالی $0/42$ ولت به فرایند کاهش یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} نسبت داده می‌شود که در ساختار Prussian Blue رخ می‌دهد. پیک مشاهده شده در ناحیه $0/73$ ولت نیز می‌تواند به عوامل دیگری نظیر واکنش‌های سطحی، جذب یا دفع یون H^+ ، یا تغییرات ساختاری موضعی در شبکه CuHCF وابسته باشد.

پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-0.1\text{ACN}$ حدود $0/87\text{ V}$ اندازه‌گیری شده که در مقایسه با پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت‌های آب در نمک (WIS) با غلظت 12 M روی نیترات مقدار بیشتری را نشان می‌دهد [41]. همچنین در مطالعه لیو و همکاران مقدار پتانسیل فرمال برابر با $1/1\text{ V}$ اندازه‌گیری شده است [42]. این افزایش پتانسیل اکسایش/کاهش در الکترولیت هیبریدی حاکی از آن است که یون Zn^{2+} ، به دلیل شعاع کوچک‌تر و عدد هیدراسیون کمتر، به آسانی به ساختار CuHCF نفوذ می‌کند. بر اساس رابطه نرنست (معادله 1)، این افزایش پتانسیل بیانگر تأثیر فعالیت بالاتر کاتیون در ورود و خروج آن به ساختار است، که خود نقشی کلیدی در بهبود عملکرد این ماده در چنین سیستم‌های هیبریدی ایفا می‌کند.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF \ln a_{[\text{cation}]}} \quad (1)$$

$$= E^\circ + RT/nF \ln (c_{[\text{cation}]} \gamma_{[\text{cation}]})$$

همانطور که در معادله 1 مشاهده می‌شود، افزایش ضریب و غلظت باعث افزایش پتانسیل اکسایش/کاهش خواهند شد.

برای ارزیابی تأثیر افزودن استونیتریل بر عملکرد الکتروشیمیایی و نفوذ یون‌های Zn^{2+} ، آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر روی دو نوع الکترولیت انجام شد: الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-0.1\text{ACN}$

شکل 9: نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه 40 Hz تا 1 الکترولیت هیبریدی $M Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ و الکترولیت آبی 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

جدول 2: نتایج نهایی تست EIS الکترولیت هیبریدی $M Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ و الکترولیت آبی 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

پارامتر	نمونه	0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$	12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
$R_s (\Omega)$		5/53	5/28
$R_{ct} (\Omega)$		10/56	19/06
شیب نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$		53/18	72/33
$D_{Zn^{2+}} (cm^2 s^{-1}, \times 10^{-14})$		138/51	7/01

رامان نیز تأیید می‌کند، افزودن 10 wt% استونیتریل به الکترولیت آبی تأثیر چشمگیری بر بهبود سینتیک و عملکرد باتری دارد.

آزمون شارژ/دشارژ قابلیت نرخ‌پذیری الکتروکاتود CuHCF در الکترولیت 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ به عنوان یکی از آزمایش‌های کلیدی در این پژوهش در نرخ‌های شارژ مختلف از 0/1 A/g تا 2 انجام شده است و نتایج آن در شکل 10 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش 20 برابری نرخ شارژ، ظرفیت باتری از 91 mAh/g به 48 mAh/g کاهش یافته است. در ادامه با بازگشت نرخ شارژ به 0/1 A/g ظرفیت 73 mAh/g حاصل شده است که نشان‌دهنده حفظ ظرفیت حدود 80 % است. این حفظ ظرفیت، بیانگر قابلیت نرخ‌پذیری بسیار خوب این باتری است. همچنین، شکل 10-ب پروفایل شارژ-دشارژ متناظر با نمودار نرخ‌پذیری را نشان می‌دهد.

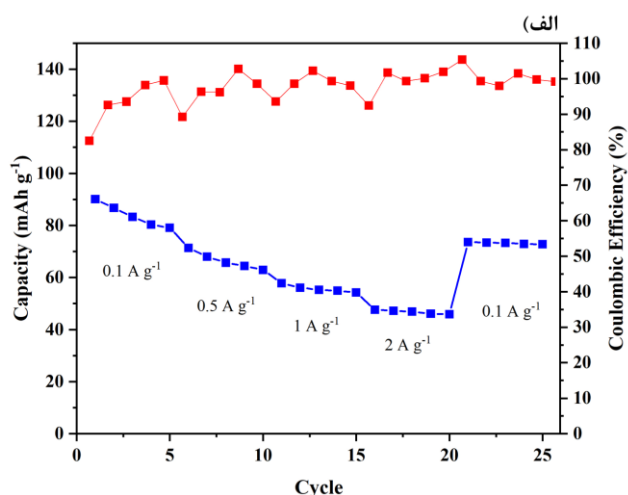
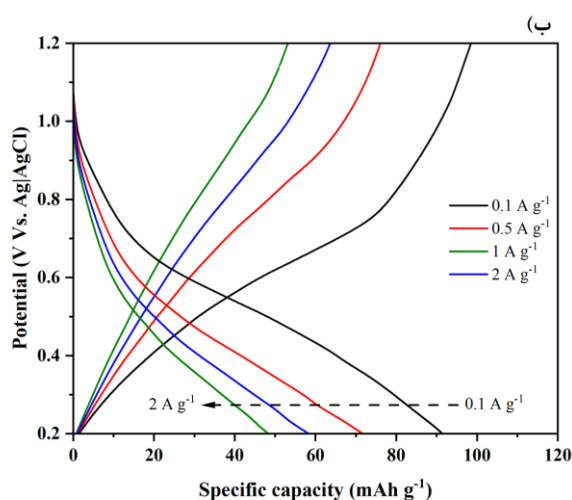
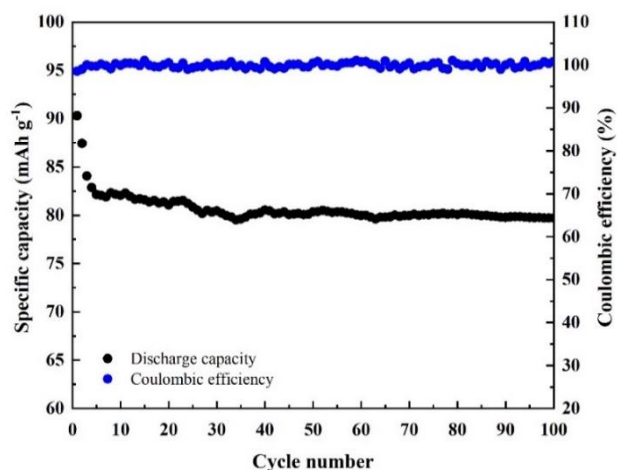
ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) را می‌توان با استفاده از شیب نمودار ارائه‌شده در شکل 9 و استفاده از معادله 2 محاسبه کرد. این محاسبه بر اساس داده‌های بدست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام می‌شود، که اطلاعات دقیقی در مورد انتقال یون‌ها در محیط الکترولیت فراهم می‌کند [43]. این روش نشان‌دهنده ارتباط مستقیم بین خواص الکترولیت و سرعت نفوذ یون‌ها در سیستم است و نقش کلیدی در بهینه‌سازی عملکرد الکتروشیمیایی دارد [44].

$$D_{Zn^{2+}} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_o^2} \quad (2)$$

در معادله 2، $D_{Zn^{2+}}$ برابر با ضریب نفوذ کلسیم، R برابر با ثابت گازها، T برابر با دمای مطلق، F برابر با ثابت فارادی (C 96485 mol^{-1})، n برابر با تعداد الکترون انتقال یافته به ازن هر مولکول (n = 2)، A برابر با سطح مقطع الکتروکاتود و C برابر با غلظت یون روی است. جدول 2 نتایج نهایی تست EIS را نشان می‌دهد.

جدول 2 به‌وضوح نشان‌دهنده بهبود قابل توجه سینتیک در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ مقایسه با الکترولیت آبی 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ است. به طوری که ضریب نفوذ یون روی در الکترولیت هیبریدی، بیش از 19/76 برابر بیشتر شده است. بنابراین، همان‌طور که نتایج آزمون‌های

شکل 11: نمودار تست شارژ-دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF در 100 چرخه اولیه با نرخ شارژ 0/1 A/g در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$



شکل 10: الف) نمودار قابلیت نرخ‌پذیری و ب) پروفایل شارژ-دشارژ متناظر با آن مربوط به کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$

مختلف استونیتریل در محدوده 3 wt% تا 18 wt% وزنی انتخاب شدند. نتایج تست اشتعال نشان داده که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از 14 % باعث افزایش چشم‌گیر اشتعال‌پذیری الکترولیت می‌شود. با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی، الکترولیت بهینه و غیرقابل اشتعال حاوی 10 wt% استونیتریل با هدایت الکتریکی 93/6 mS/cm، ویسکوزیته 0/98 mm²/s و ساختار حل‌شوندگی بهبود یافته شناسایی شد. در ادامه عملکرد الکتروشیمیایی این الکترولیت با استفاده از الکتروکود CuHCF ارزیابی شد. نتایج به دست آمده از تست‌های الکتروشیمیایی الکترولیت 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ ، قابلیت نرخ‌پذیری فوق‌العاده، نرخ شارژ-دشارژ مطلوب با حفظ بیش از 80 % ظرفیت اولیه، پایداری چرخه‌ای بالا با ظرفیت اولیه 91 mAh/g و بهبود سینتیک واکنش‌ها را نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از

شکل 11 نمودار مربوط به تست شارژ-دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF را در 100 چرخه اولیه با نرخ شارژ 0/1 A/g را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ با ظرفیت بازگشت‌پذیر اولیه 91 mAh/g از پایداری قابل توجهی برخوردار است و توانسته در طول 100 چرخه ابتدایی، حدود 90 % ظرفیت اولیه خود را حفظ کند. این عملکرد پایدار، بیانگر مناسب بودن این الکترولیت برای استفاده در سامانه‌های ذخیره انرژی است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، الکترولیت هیبریدی آب/غیرآبی 12 (1-x) M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - xACN$ برای باتری‌های یون روی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور، الکترولیت‌هایی با غلظت‌های

Transference number:

عدد انتقال

افزایش تقریباً 20 برابری ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) در

Solvation structure:

ساختار حل شونده

الکترولیت هیبریدی در مقایسه با الکترولیت آبی است. جدول 3

خلاصه نتایج حاصل از پژوهش را نشان می‌دهد.

تقدیر و تشکر

واژه نامه

Doctor Blade:

دکتر بلیید

نسخه پیش انتشار

جدول 3: خلاصه نتایج تاثیر کمک حلال ACN بر خواص الکترولیت هیبریدی (مقادیر نشان داده شده در پرانتز مقدار افزایش نسبت به نمونه اولیه - بدون کمک حلال - را نشان می دهد).

پارامتر ACN محتوی	قابلیت اشتعال پذیری	ویسکوزیته (mm ² /s)	هدایت الکتریکی (mS/cm)	زاویه تماس (°)	تاثیر بر ساختار حل شونده	ضریب نفوذ یون Zn ²⁺ (cm ² s ⁻¹ , ×10 ⁻¹⁴)
0%	×	2/4 (0%)	10/2 (0%)	79 (0%)	✓	7/01 (0%)
3%	×	(-37%) 1/5	(106%) 21/1	71 (-10%)	✓	-
7%	×	(-46%) 1/3	(422%) 53/3	65 (-18%)	✓	-
10%	×	(-58%) 1/0	(817%) 93/6	60 (-24%)	✓	138/51 (1800%)
14%	×	(-62%) 0/9	(762%) 88/0	58 (-27%)	×	-
17%	✓	-	-	-	-	-
20%	✓	-	-	-	-	-

منابع

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium - ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018.
- [2] H. Li *et al.*, "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 550-587, 2019.
- [3] M. Adil, A. Sarkar, A. Roy, M. R. Panda, A. Nagendra, and S. Mitra, "Practical aqueous calcium-ion battery full-cells for future stationary storage," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11489-11503, 2020.
- [4] S. Gheyhani *et al.*, "An aqueous Ca - ion battery," *Advanced Science*, vol. 4, no. 12, p. 1700465, 2017.
- [5] X. Liu *et al.*, "Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review ", *Nano Energy*, vol. 86, p. 106070, 2021.
- [6] L. Suo *et al.*, "“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries," *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 938-943, 2015.
- [7] L. Suo *et al.*, " “Water - in - salt” electrolyte makes aqueous sodium - ion battery safe, green, and long - lasting," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 21, p. 1701189, 2017.

- [8] F. Wang *et al.*, "Hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte for safe and high-energy Li-ion batteries," *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 927-937, 2018.
- [9] Q. Dou *et al.*, "Safe and high-rate supercapacitors based on an "acetonitrile/water in salt" hybrid electrolyte," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 11, pp. 3212-3219, 2018.
- [10] N. Chang *et al.*, "An aqueous hybrid electrolyte for low-temperature zinc-based energy storage devices," *Energy & Environmental Science*, vol. 13, no. 10, pp. 3527-3535, 2020.
- [11] J. Chen *et al.*, "Improving electrochemical stability and low - temperature performance with water/acetonitrile hybrid electrolytes," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 3, p. 1902654, 2020.
- [12] X. Dong *et al.*, "All - organic rechargeable battery with reversibility supported by "water - in - salt" electrolyte," *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 11, pp. 2560-2565, 2017.
- [13] T. Deng, W. Zhang, H. Zhang, and W. Zheng, "Anti - Freezing Aqueous Electrolyte for High - Performance Co (OH) 2 Supercapacitors at - 30° C," *Energy Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 605-612, 2018.
- [14] Q. Rong, W. Lei, L. Chen, Y. Yin, J. Zhou, and M. Liu, "Anti - freezing, conductive self - healing organohydrogels with stable strain - sensitivity at subzero temperatures," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 45, pp. 14159-14163, 2017.
- [15] F. Mo *et al.*, "A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at - 20° C," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 2, pp. 706-715, 2019.
- [16] X. Jin *et al.*, "A cross-linked polyacrylamide electrolyte with high ionic conductivity for compressible supercapacitors with wide temperature tolerance," *Nano Research*, vol. 12, pp. 1199-1206, 2019.
- [17] A. Naveed, H. Yang, J. Yang, Y. Nuli, and J. Wang, "Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 9, pp. 2760-2764, 2019.
- [18] Z. Yi, G. Chen, F. Hou, L. Wang, and J. Liang, "Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn - ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 1, p. 2003065, 2021.
- [19] S. Guo *et al.*, "Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 34, pp. 545-562, 2021.
- [20] Q. Han *et al.*, "An inorganic salt reinforced Zn²⁺-conducting solid-state electrolyte for ultra-stable Zn metal batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 39, pp. 22287-22295, 2019.
- [21] Y. Li *et al.*, "A progressive nucleation mechanism enables stable zinc stripping-plating behavior," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 10, pp. 5563-5571, 2021.
- [22] W. Xu *et al.*, "Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 275-281, 2019.
- [23] M. Wu *et al.*, "Aqueous Zn - based rechargeable batteries: recent progress and future perspectives," *InfoMat*, vol. 4, no. 5, p. e12265, 2022.
- [24] L. Cao *et al.*, "Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 51, pp. 21404-21409, 2020.
- [25] H. Dai *et al.*, "Cobalt - phthalocyanine - derived molecular isolation layer for highly stable lithium anode," *Angewandte Chemie*, vol. 133, no. 36, pp. 20005-20012, 2021.
- [26] D. Xiao *et al.*, "Optimization of organic/water hybrid electrolytes for high - rate carbon - based supercapacitor," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 42, p. 1904136, 2019.
- [27] T. Yuan *et al.*, "Research Progress of Prussian Blue and Its Analogs as High - Performance Cathode Nanomaterials for Sodium - Ion Batteries," *Small Methods*, vol. 8, no. 8, p. 2301372, 2024.
- [28] B. Wang *et al.*, "Intercalation pseudocapacitance boosting ultrafast sodium storage in Prussian blue analogs," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 11, pp. 2415-2420, 2019.
- [29] M. Choi, H. Shin, D. Kim, and W. Choi, "Compensating effect of self-assembled capsule towards enhanced structural stability of prussian blue cathodes for sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 615, p. 235066, 2024.

- [30] L. Shi *et al.*, "Co-precipitation synthesis control for sodium ion adsorption capacity and cycle life of copper hexacyanoferrate electrodes in battery electrode deionization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 135001, 2022.
- [31] C. Liang, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang, H. Wang, and Z. Wang, "Light and strong hierarchical porous SiC foam for efficient electromagnetic interference shielding and thermal insulation at elevated temperatures," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29950-29957, 2017.
- [32] V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, and M. Salomon, "Direct determination of transference numbers of LiClO₄ solutions in propylene carbonate and acetonitrile," *Journal of power sources*, vol. 141, no. 1, pp. 167-170, 2005.
- [33] K. A. See, J. A. Gerbec, Y. S. Jun, F. Wudl, G. D. Stucky, and R. Seshadri, "A high capacity calcium primary cell based on the Ca-S system," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 1056-1061, 2013.
- [34] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, and M. R. Palacín, "Towards a calcium-based rechargeable battery," *Nature materials*, vol. 15, no. 2, pp. 169-172, 2016.
- [35] S. Noorsina, M. R. Esmaili, and S. K. Sadrnezhad, "Advancements in aqueous/nonaqueous hybrid electrolytes for next-generation Ca-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113958, 2024.
- [36] G. J. Kearley, L. Oxtan, R. Clark, and R. Hesters, "Recent advances in the vibrational spectroscopy of ammonium ion in crystal," *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 10, no. 2, 1983.
- [37] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 2, p. 238, 1994.
- [38] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li, and C. Sun, "Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 621-624, 2018.
- [39] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, and Y.-Y. Park, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 45048, 2017.
- [40] C. Meng *et al.*, "Multifunctional water-organic hybrid electrolyte for rechargeable zinc ions batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 138265, 2022.
- [41] Z. Khan, D. Kumar, and X. Crispin, "Does water - in - salt electrolyte subdue issues of Zn batteries?," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 36, p. 2300369, 2023.
- [42] Y. Liu *et al.*, "Copper hexacyanoferrate solid - state electrolyte protection layer on Zn metal anode for high - performance aqueous zinc - ion batteries," *Small*, vol. 18, no. 38, p. 2203061, 2022.
- [43] S.-q. Yang *et al.*, "Li₄V₂Mn (PO₄)₄-stabilized Li [Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}] O₂ cathode materials for lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 63, p. 103889, 2019.
- [44] M. R. Esmaili, S. Noorsina, and S. K. Sadrnezhad, "High-entropy spinel-structured (VCrNiCoMn)₃O₄ anode for Li-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 105, p. 114796, 2025.