

文章编号 1672-6634(2024)06-0001-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024060005

锌碘电池碘正极研究进展

侯家刚¹, 薛子龙², 马文庆², 简天真², 徐彩霞²

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)基辅学院, 山东 济南 250353;

2. 济南大学 前沿交叉科学研究院, 山东 济南 250022)

摘要 锌碘电池由于具有安全性高、可逆性好和价格低廉等优点,被视为一种极具应用前景的电化学能量存储系统。然而,锌碘电池存在碘及其化合物导电性较差、碘化物易溶于水基电解液和 I^-/I_2 氧化还原反应动力学较慢等不足,往往会导致其自放电严重、倍率性能和循环稳定性较差等问题。本文主要梳理了近年来针对锌碘电池碘正极现存上述问题的相关研究进展。介绍了锌碘电池的工作机理,讨论了碘正极面临的问题,并对其改善策略进行了综述。

关键词 锌碘电池; 正极; 电化学储能

中图分类号 O646

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Status and Prospect of Iodine Positive Electrode for Zinc-Iodine Batteries

HOU Jiagang¹, XUE Zilong², MA Wenqing², JIAN Tianzhen², XU Caixia²

(1. Kyiv College Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China;

2. Institute for Advanced Interdisciplinary Research(iAIR), University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract Zinc-iodine batteries are considered to be one interesting class of prospective electrochemical energy storage device due to their high safety, good reversibility, and low cost. However, the zinc-iodine batteries still face several issues related to the poor conductivity of iodine and its compounds, the high solubility of iodides in aqueous electrolytes, and the sluggish I^-/I_2 redox reaction kinetics. These drawbacks often result in severe self-discharge, poor rate performance, and limited cycling stability. This paper reviews recent research progress addressing the aforementioned issues related to the iodine cathode in zinc-iodine batteries. It mainly includes the working mechanism of zinc-iodine batteries, discusses the challenges faced by iodine cathodes, and provides a comprehensive overview of strategies for their improvement.

Key words zinc-iodine battery; positive electrode; electrochemical energy storage

0 引言

化石燃料的不断消耗导致了温室效应等环境问题,使得风能、太阳能等可再生清洁能源的规模化利用更

收稿日期:2024-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(52201254);山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202306226)资助

通信作者:徐彩霞,女,汉族,博士,教授,博士生导师,山东省泰山学者青年专家,山东省优秀青年基金获得者,研究方向:新能源新材料,E-mail:chm_xucx@ujn.edu.cn.

具紧迫性和必要性^[1-4]。然而,这些绿色能源受到空间和时间的限制,存在间歇性和稳定性差等不足,无法持续可控地为我们的日常生活和工业生产供能^[5-7]。电池借助电能与化学能之间的相互转换,可实现能量的有效存储和可控释放。锂离子电池具有使用寿命长、低自放电率和充放电效率高等优点,已广泛应用于手机、笔记本电脑等消费电子领域以及电动工具、电动汽车等高功率应用场景。然而,金属锂较低的自然丰度、有机电解液有毒易燃的性质以及较高的价格等限制了其在大规模储能领域的应用。

水系锌离子电池具有成本低、环保和不易燃等优点,是目前锂离子电池的可行替代品。锌离子水系电池主要使用自然丰度高、化学活性适中、比容量高的金属锌作为负极,尤其采用了安全性高、成本低以及离子电导率高的水系电解液^[8-10]。其中,正极是决定水系锌离子电池性能的关键材料。目前,已经发展出多种基于不同正极材料体系的锌离子电池系统,如锌-卤、锌-空气、锌-硫和锌-金属氧化物电池等,其中,采用碘作为正极的水性锌-碘电池是一种成本低、能量密度高和环境友好的电池体系,成为储能研究领域研究热点之一^[11]。

锌碘电池主要基于 I^-/I_2 之间的氧化还原反应实现电化学能量转换,碘具有储量高、价格低廉等优势,具有 $211 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高理论比容量,赋予锌碘电池极高的应用潜力^[12]。然而,碘的固有电导率较低、热稳定性较差和在水性电解液中溶解度较高等问题阻碍了其规模化应用^[13]。碘较低的本征电导率造成较高的 I^-/I_2 氧化还原反应能垒和较慢的电池反应动力学,导致电池较差的倍率性能。碘较差的热稳定性为碘正极片的制备造成困难。另外, I^-/I_2 之间的转化反应伴随着多碘离子中间体的形成,碘及这些还原产物容易穿过隔膜迁移至金属锌负极,与锌负极发生反应,即发生“穿梭效应”,导致锌-碘电池循环稳定性差和库伦效率低等问题,严重制约了其进一步的发展。因此,基于上述关键问题,从结构、成分等方面对碘正极进行设计对于锌碘电池的性能提高与进一步发展至关重要。在本文中,介绍了锌碘电池的工作机制和面临的挑战,重点梳理了近年来针对锌碘电池碘正极现存上述问题的研究进展,并对锌碘电池的未来发展提出展望。

1 锌碘电池的工作原理

与基于离子“摇椅式”迁移进行储能的二次电池不同,锌碘电池基于 I^-/I_2 氧化还原反应实现电能与化学能之间的相互转化^[14-16]。根据碘的来源,锌碘电池可以分为两类。在第一类电池中,碘被固定在正极材料中,如图 1(a)所示;第二类电池是从电解液中提取的碘,通常以 I^- 和 I_3^- 的形式存在。第一类电池在电池放电时,金属锌负极发生氧化反应释放 Zn^{2+} 和电子,电子通过外电路迁移至正极与 I_2 结合(I_2 被还原)生成 I^- ,部分 I_2 与多余的 I_2 配合产生 I_3^- 、 I_5^- 等多碘化中间产物,生成的中间产物进一步获得电子转化为 I^- ; Zn^{2+} 通过内电路(电解液)迁移至正极以平衡电荷。在充电时,上述电化学反应逆向进行, Zn^{2+} 和电子两种载流子沿原路径反向迁移回负极并在锌表面沉积^[17]。锌碘电池充电过程中的具体反应方程式如下:

阴极



阳极



总反应



第二类锌碘电池的电解质主体中含有 I^- 或 I_3^- 。如图 1(b)所示,目前对这类锌碘电池的机理尚未达成共识,人们普遍认为,在充电过程中, I^- 会失去电子,转化为 I_2 ,并被吸附到正极上,生成的 I_2 将继续与电解液过量的 I^- 结合,形成 I_3^- 等多碘化中间产物,阳极则是 Zn^{2+} 与 Zn 之间的转化。当放电时,电解液中的 I_3^-

发生还原反应,获得电子形成 I^- , Zn 失去电子转化为 Zn^{2+} 。充电过程的具体反应方程式如下:

阴极



阳极



总反应

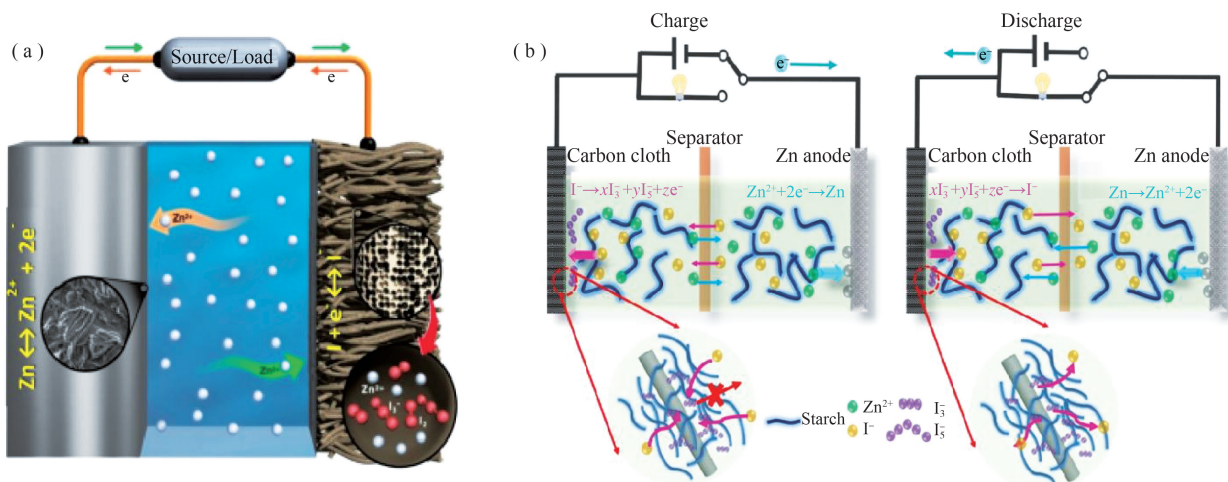


图1 (a) 以 I_2 为碘源的锌碘电池示意图; (b) 以 I^- 为碘源的锌碘电池示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of a zinc-iodine battery with I_2 as iodine source; (b) Schematic diagram of a zinc-iodine battery with I^- as iodine source

2 锌碘电池正极面临的挑战

尽管锌碘电池在安全性、价格和能量密度等方面具有显著优势,但是由于碘正极存在的一些不足限制了其进一步发展和应用。目前碘正极材料存在的主要问题有:

(1) 碘及其还原产物 I^- 和 I_3^- 等在电解液中往往具有一定的溶解度。一方面,溶于电解液的上述碘物种会自发扩散至负极,与锌负极发生无容量贡献的化学反应,造成碘活性物质不断损失,电池容量逐渐降低;另一方面,在负极表面因与锌反应而被还原的碘物种会在浓度差的作用下自发扩散回正极,并在充电过程中被氧化并再次扩散至负极,并与锌发生上述化学反应,不同价态的碘离子会被反复氧化和来回扩散,这一现象即为“穿梭效应”,会造成电池性能的“螺旋式”衰减^[18-20]。

(2) 碘及其还原产物本身的电子电导率较差,造成两者之间电化学反应动力学较慢,导致锌碘电池出现严重的电极极化、较低的能量效率和较差的倍率性能。

(3) 碘较差的热稳定性给碘正极的涂布、干燥和电池的装配造成许多困难,常压下,碘在 45°C 开始升华,不仅给活性物质定量带来困难,也导致碘原料的浪费^[21]。

碘正极存在的上述问题,是制约其在锌碘电池中应用的关键。因此,通过改进碘正极材料的不足以缓解“穿梭效应”、提高电子电导率和热稳定性成为锌碘电池发展的关键^[22]。

3 锌碘电池正极的改善策略

在金属-碘二次电池中,由于单质碘及碘化物在导电性和稳定性方面存在较大问题,所以在电池的构筑中通常使用导电性好的电极材料来负载活性物质作为正极,主要基于正极载体材料实现碘物种的有效吸附并提升其导电性。因此,正极载体材料通常需要具备以下性质:(1) 良好的导电性^[23]; (2) 抑制碘及其还原产物在电解液中的溶解; (3) 高的比表面积,需要为反应提供更多的活性位点,增加电池的能量密度^[24]。近

年来,研究人员围绕正极碘载体材料,在碘正极的优化设计方面做了大量的研究工作。目前,已经报道了多种有效的正极载体材料,主要通过材料结构尺寸或物化性质的优化抑制碘类物质的扩散,降低碘及其还原产物的“穿梭效应”。当前对正极载体材料的优化改性研究,主要包括扩大空间位阻、进行杂原子掺杂和使用聚合物等策略。

3.1 扩大空间位阻

为解决锌碘电池中正极载体材料面临的挑战,抑制电池中发生的“穿梭效应”,改进碘及其还原产物的电子电导率,目前已经广泛报道的有效策略之一是扩大正极载体材料的空间位阻。目前已开发出多种载体材料,在改善碘正极性能方面表现出色,主要有多孔碳、金属有机框架材料(MOFs)以及普鲁士蓝类似物等。

3.1.1 多孔碳。近年来已有众多工作报道锌碘电池用碳基材料的改性研究以及复合材料的开发,通常设计具有多孔结构的碳材料,例如石墨烯、碳布、MOFs的碳化物作为锌碘电池的主体,以限制碘离子在电解质中的暴露。一方面通过可控的固液转化将碘包封到多孔碳中,另一方面通过多孔结构的构筑增加与碘的接触面积。由于碘在多孔结构表面的吸附更强,可以抑制水分子的吸附,释放更多活性位点。众多研究已经证实采用多孔碳及其衍生物材料作为载体,可以为碘单质提供良好的电导率,有助于提升锌碘电池的综合性能。

Pan 等人^[25]探讨了多孔碳的孔径对碘氧化还原反应可持续性和可逆性的影响,利用活性碳纤维吸附碘,实现了在 1 C 下 174.4 mA·h/g 的容量,在经过 3 000 次循环后依旧保持 90% 的容量和 100% 的库伦效率,研究指出当孔隙结构主要为微孔时,多碘离子在扩散过程会受到狭小空间的限制而减缓扩散速度,一定程度上抑制了“穿梭效应”。Li 等人^[26]报道了采用多孔碳布作为正极材料负载碘,发现微孔结构可以限制碘的“穿梭效应”,使充放电通过 $\text{Zn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ZnI}_2$ 可逆反应进行,避免了中间体 I_3^- 的生成,从而提高了锌碘电池的循环性能;与其它报道的锌碘电池相比,其表现出了更高的能量密度和可逆容量(335 mA·h/g)。Chen 等人^[27]通过加热商品碳酸氢钾制备碳酸钾,后与二甲基丙烯酸锌混合,经过碳化后得到分层多孔碳材料,采用 2 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 和 0.1 mol/L 的 ZnI_2 的混合物作为电解质,研究发现该电解质可以抑制碘的溶解,所组装的锌碘电池在 0.5 C 下具有 360.6 mA·h/g 的高比容量,在 35 000 次循环后仍保持了高达 98.3% 的容量,实验结果表明优化后的分层多孔碳结构产生了丰富的活性位点,为离子的扩散提供了流畅的传输途径,其中介孔碳对于碘的限制与固定起到了重要的作用。Guo 等人^[28]将介孔碳粉末与 I_2 混合制备了均匀的混合物,通过引入介孔碳粉缩短了离子和电子的传输距离,并将反应限制在介孔内部,有效减缓了碘的“穿梭效应”。为了探究更易得的正极材料,降低电池成本,Xu 等人^[29]利用银杏果作为前驱体,经过氢氧化钾的活化制备了生物质多孔碳,多孔碳的分层多孔结构有利于碘的固定、电解质的渗透和电子的转移,在电流密度为 100 mA/g 的情况下,该正极材料放电容量可以在 150 次循环后仍然保持 100 mA·h/g。

3.1.2 金属有机框架材料。有众多研究报道了以 MOFs 为前驱体制备锌碘电池的正极载体材料,利用 MOFs 材料中可控的孔隙结构限制碘的“穿梭效应”,从而大大提高了锌碘电池的性能。如图 2 所示,Chai 等人^[30]通过调控 InOF-1 有机框架的配体脱羧过程,通过氧化还原反应在碳棒内部形成中空的多孔结构与金属铜,并通过铜聚集流动形成中空的碳纳米秸秆(HCNS)。该方法合成的碳纳米秸秆具有独特的管壁以及相互连接的多孔结构网络,作为碘的优良载体,孔隙可以提供更丰富的电荷活性位点,大大提高了电极的电子和离子传输速率,与传统的碳纳米管载体相比,展现出更高的比容量和更优异的循环稳定性。

3.1.3 普鲁士蓝类似物。除了碳材料与 MOFs 之外,普鲁士蓝类似物同样具有丰富的孔隙,与 I_2 之间存在强的化学相互作用,作为正极载体材料可以将碘类物质牢固地束缚在此框架中,抑制碘离子副反应的发生。Ma 等人^[31]利用蒸汽法将碘注入到 $\text{Co}[\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{3/4}(\text{CN})_6]$ 普鲁士蓝类似物中,将其组装成水系锌碘电池,在 0.1 A/g 下的电池容量为 236.8 mA·h/g,即使在 20 A/g 的大电流密度下仍旧能保持 151.4 mA·h/g 的容量,该材料规则的孔隙结构可以吸附碘,并且 Co 和 Fe 能够促进 I^-/I_2 之间的可逆反应,避免 I_3^- 的形成,从而提高锌碘电池的循环寿命。Gao 等人^[32]混合硝酸钴与铁氰化钾溶液制得普鲁士蓝类似物,通过还原等离子体刻蚀,成功将碘嵌入其中。实验结果表明,电极材料中预掺杂碘离子可以限制 I_3^- 的“穿梭效应”,并且 I_2 的氧化还原转化效率得到了显著提高;通过紫外可见光谱证明该电极可以将 I_3^- 限制在电极中,经过 3 500 次循环后可以保持约 100% 的库伦效率,经过 1 500 次循环后,仍然保持了 94% 的容量。

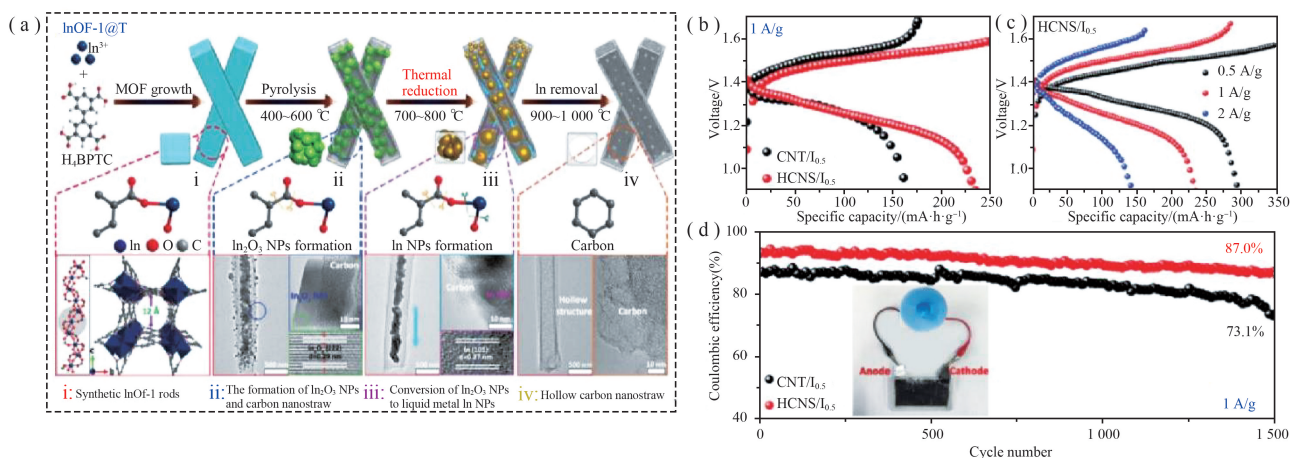


图 2 (a) 获得 InOF-1 衍生的分层多孔 HCNS 及其在不同温度下的碳化阶段的示意图; (b) HCNS 与 CNT 在 1 A/g 时的电压; (c) HCNS 在不同电流密度下的电压; (d) HCNS 在 1 A/g 时的循环稳定性^[30]

Fig. 2 (a) Schematic illustration to obtain InOF-1-derived hierarchically porous HCNS with their differentiated carbonized stages at different temperatures; (b) Voltage profiles of HCNS/ $I_{0.5}$ and CNT/ $I_{0.5}$ at 1 A/g; (c) Voltage profiles of HCNS/I under different current densities; (d) Cycling stability of at 1 A/g

3.2 异质元素掺杂

使用上述正极载体材料吸附碘主要是通过物理限制作用来抑制碘类物质的扩散, 碘与载体之间以微弱的范德华力为主, 很难长时间一直阻止“穿梭效应”的发生。近期的一些研究表明, 通过在载体材料(尤其是碳材料)中引入杂原子, 例如 N、O、S 和 Se 等异质元素, 可以增加电极主体的缺陷密度和表面极性, 使之与碘形成卤素键, 可以显著提高碘的脱附能, 充分抑制碘的扩散, 进一步提高碘正极材料的性能。

Ma 等人^[33]通过在 N_2 中直接热解 ZIF-8 制备 N 掺杂的多孔碳, 随后采用水热还原法在纳米孔中均匀负载 Co 纳米颗粒, 多孔基质内 N 杂原子和 Co 纳米晶体之间的协同作用不仅提供了强大的化学吸附来锁定聚碘化物中间体, 加强了对多碘化物穿梭的抑制, 而且还激发了电催化效应来促进有效的碘转化, 显著提高了锌碘电池的容量保持率。Yu 等人^[34]通过热解尿素与葡萄糖混合物将 N 原子掺杂到多孔碳中, 发现经过 N 掺杂后, 具有不同构型的多孔碳(吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化吡啶 N)都与 I_2 产生了强烈的相互作用。经过杂原子掺杂后的多孔碳具有较大的表面积, 为碘的吸脱附提供了多个活性位点, 产生了较大的比容量; 杂原子的掺杂增强了碳与碘之间的相互作用, 显著提高了电池的循环稳定性。Yao 等人^[35]利用单晶有序大孔(SOM)-ZIF-8@ZIF-67 为前驱体, 构建了具有三维有序大孔的空心壁结构, 研究发现骨架上的孔隙大小与活性位点的传质效率成正相关。Sun 等人^[36]同样以 MOFs 为前驱体制备了碳纳米片、碳纳米壳、碳骨架和碳十二面体, 通过改变添加剂的类型, 可以很好地调节样品的比表面积和孔径分布, 大量杂原子官能团通过卤素键使碳材料和碘物质之间弱的范德华力转变为强化学相互作用, 促进了碘氧化还原的快速转化, 在 0.5 C 下比容量为 $313.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 在 6 000 次循环后仍然保持了 85% 的容量。Ji 等人^[37]利用荔枝壳作为原料, 经过预碳化后, 与氢氧化钾和尿素混合, 制备出 N 掺杂生物质衍生多孔碳, 采用熔体扩散法吸附碘; 与只有经过碱活化的生物质衍生多孔碳相比, N 掺杂后的复合材料具有更高的容量、更快的反应动力学和更长的循环稳定性, 同时减缓了自放电现象。

3.3 聚合物

聚合物作为一种性能优越的正极材料, 通过内部的高分子化学键可以增强与多碘化物的结合, 从而抑制碘的副反应与“穿梭效应”的发生。此外, 某些聚合物本身具有正电荷, 通过静电作用引力可以有效限制碘的扩散, 确保电池的高充放电效率。Ito 等人^[38]利用碳酸丙烯(PC)制备了一种聚碘配合物, 该物质具有电离性和疏水性的特点; 结构分析发现, PC 中的 $C=O$ 键在该配合物的形成中起着重要的作用, I_2 和 PC 之间存在着较大的偶极矩, 这种结构对提高 I_2 在正极上的溶解速率和加速 I_2 的氧化转化发挥了重要作用。

聚苯胺(PANI)具有性质稳定、理论比容量高和合成方法简单安全等优势, 是理想的锌碘电池正极材料。

Zeng 等人^[39]采用脱掺杂和重新掺杂的方法将碘引入 PANI 主链,在氧化还原的过程中,通过 PANI 与碘离子之间的库仑力将 I_5^- 、 I_3^- 和 I^- 限制在主链上,在 1.5 A/g 的电流密度下,经过 700 次的循环后容量为 160 mA · h/g,仍然保持了 79% 的容量。Miao 等人^[40]将 PANI 与聚吡咯(PPy)通过恒定电流在碳毡(CF)上电聚合,用作锌碘电池正极;相比之下,PANI@CF 电极具有比 PPy@CF 更强的抑制多碘离子穿梭的能力、更高的容量以及更优异的循环稳定性。表征发现 PANI 具有微纳米多孔结构,不仅产生了更多的电解质渗透通道,还可以提供更多的活性吸附位点,而 PPy 太过于致密的结构严重阻碍了电解质的扩散,导致锌碘电池性能变差。

除了上述策略以外,季铵化技术也是实现静电束缚碘离子的策略之一。如图 3 所示,Zhang 等人^[41]以丙烯酸纤维骨架通过季铵化法制备聚合物电极,来约束多碘化物的扩散。季铵盐带有的正电荷和碘离子带有的负电荷使电极内部形成双电层结构,该结构产生的强静电相互作用,明显缓解了多碘化物的穿梭问题,在经过 2 000 次循环后仍然保持了 97.24% 的容量,所组装的电池具有较高的环境耐受性和良好的通用性。

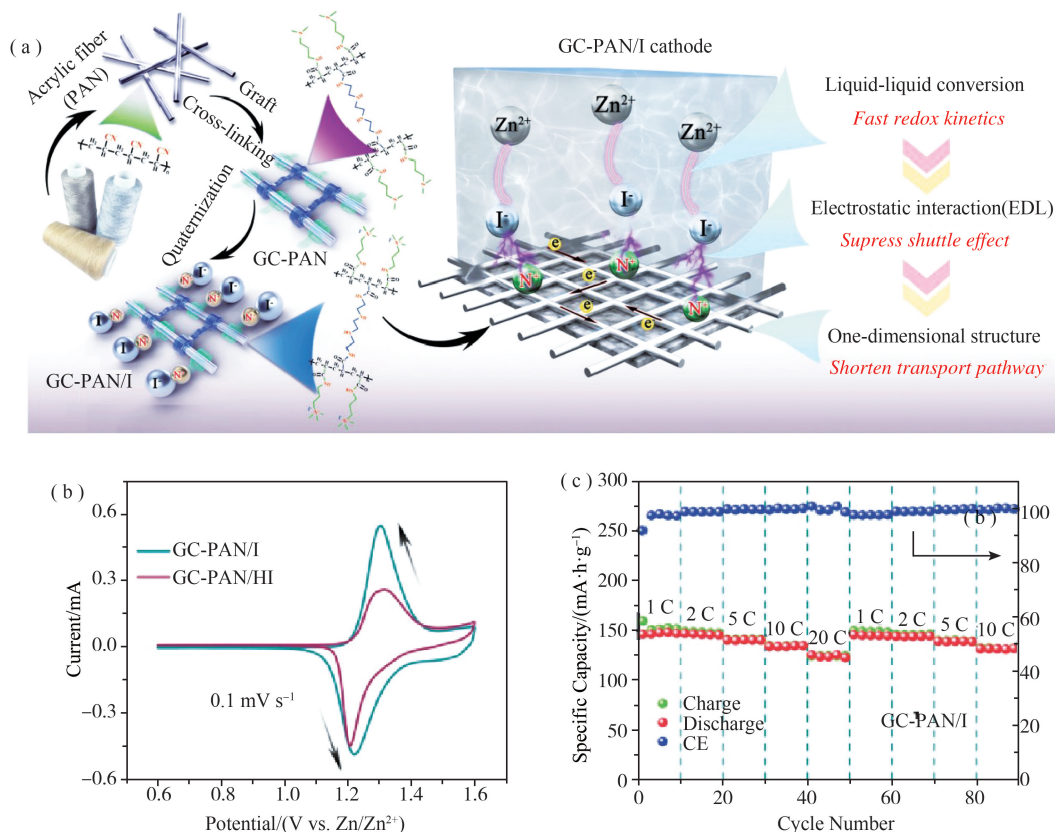


图 3 (a) 丙烯酸纤维/碘(GC-PAN/I)的合成工艺示意图以及作为锌碘电池正极的优势;(b) GC-PAN/I 与 GC-PAN/HI 在 0.1 mV/s 下的 CV 曲线对比;(c) GC-PAN/I 从 1 到 20 C 电流密度下的倍率性能^[41]

Fig. 3 (a) Synthesis of acrylic fiber/iodine (GC-PAN/I) and its advantages as positive electrode for zinc-iodine batteries; (b) Comparison of CV curves of GC-PAN/I and GC-PAN/HI at 0.1 mV/S; (c) The magnification performance of GC-PAN/I at current density of 1 ~ 20 C^[41]

在正极引入有机物高分子化学键也是一种可行的策略。Yang 等人^[42]通过在 KI 中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成了一种配合物,实验表明,该配合物通过 PVP 和 I_2 之间的相互作用增强了 I_2 的溶解度,单体碳基中氧的孤对电子促进了卤素键的形成,使得 I_2 中 I—I 键的断裂,随后形成可溶性的 PVP-2 I_3^- ,有效释放了碘离子,避免了 I_2 的沉积,在 6 mol/L I^- 条件下实现了 115 A · h · L⁻¹ 的高放电容量,明显优于使用 KI 溶液的传统锌碘电池,此研究证明了 PVP 是高容量锌碘电池中经济使用的优异添加剂。Wang 等人^[43]提出了采用 MXDA₂SnI₆ 钙钛矿微晶体作为吸附碘的正极材料,通过长链有机基质提供的物理空间位阻和化学吸附,将碘有效固定在正极上,大大缓解了“穿梭效应”,通过增加 I_3^- 的形成能,减少了正极的副反应,

DFT 计算证实了钙钛矿与多碘离子(I_3^-/I_5^-)之间存在强卤素键,在 1 A/g 下,经过 5 700 次循环,容量保持率高达 95%,优于大多数报道的其它水系锌碘电池。

表 1 正极改善策略及其对应锌碘电池的性能

Table 1 Improvement strategies of positive electrode and its corresponding performance of zinc-iodine battery						
改进策略	正极	电解液	隔膜	稳定性	电流	参考文献
多孔碳	ACF	1 mol/L ZnSO ₄	GF	90@3 000	1 C	[25]
	CC	2 mol/L ZnSO ₄	Nafion	91@200	227 mA/g	[26]
	ZCmK ₂ CO ₃	2 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	GF	98.3@35 000	0.5 C	[27]
		0.1 mol/L ZnI				
	CMK-3	2 mol/L ZnSO ₄	GF	80.6@39 000	10 A/g	[28]
	BC _{HP}	1 mol/L ZnSO ₄	GF	96@150	100 mA/g	[29]
金属有机框架	HCNS	2 mol/L ZnSO ₄	GF	87@15 000	1A/g	[30]
普鲁士蓝类似物	Co[Co _{1/4} Fe _{3/4} (CN) ₆]	2 mol/L ZnSO ₄	GF	81.2@400	100 mA/g	[31]
	PB	1 mol/L Na ₂ SO ₄	GF	94@1 500	4 A/g	[32]
		0.1 mol/L H ₂ SO ₄				
杂原子掺杂	NPC	1 mol/L ZnSO ₄	GF	80.9@10 000	10 C	[34]
	CNSs	2 mol/L ZnSO ₄	GF	85@6 000	20 C	[35]
	N-LPC	1 mol/L ZnSO ₄	GF	86@500	100 mA/g	[36]
	Fe SAC-MN	2 mol/L ZnSO ₄	GF	80.5@50 000	15 A/g	[37]
	PANI	2 mol/L ZnSO ₄	GF	79@700	1.5 A/g	[38]
使用聚合物	GC-PAN	2 mol/L ZnSO ₄	GF	97.24@2 000	20 C	[39]
	CF	1 mol/L KI+PVP+ 0.5 mol/L ZnCl ₂	SAM	70@600	100 mA/g	[40]

4 总结

在此文中,讨论了锌碘电池正极面临的主要挑战,包括碘离子的穿梭效应、碘的固定与限制以及如何消除游离的碘离子,并总结了文献中已经报道的对于改善锌碘电池正极材料性能的方法和策略。(1) 将碘限制在多孔主体中,通过扩大空间位阻限制碘类物质的扩散;(2) 通过杂原子掺杂使杂原子与碘形成卤素键,充分抑制“穿梭效应”;(3) 借助聚合物、季铵盐等物质所带的静电引力阻碍多碘离子的传输。尽管目前在突破锌碘电池正极材料性能不足的瓶颈方面已经取得了显著的进展,但锌碘二次电池在商业化和工业化应用等方面还需更多的探索与努力。在诸多改善策略中,抑制“穿梭效应”、体积容量、能量密度和库伦效率之间取得平衡尤为关键。最后,在电池性能测试时,应具有一个统一的标准,活性物质的负载量也同样重要,低负载量下通常会表现出比高负载量更好的比容量、能量密度和倍率性能,在工业或实际应用时,性能可能会发生改变。因此,推动锌碘二次电池走向工业界和实际应用,需要科学工作者继续努力,不断创新。能量存储需求的不断高涨必将推动此类电池的快速发展。

参 考 文 献

- [1] XIE C, ZHANG H, XU W, et al. A long cycle life, self-healing zinc-iodine flow battery with high power density[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 11171-11176.
- [2] ZhANG J, JIANG G, XU P, et al. An allaqueous redox flow battery with unprecedented energy density[J]. *Energy & Environmental Science*,2018,11:2010-2015.
- [3] LU K, ZhANG H, SONG B, et al. Sulfur and nitrogen enriched graphene foam scaffolds for aqueous rechargeable zinc-iodine battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 755-761.

- [4] WANG Z, HUANG J, GUO Z, et al. A metal-organic framework host for highly reversible dendrite-free zinc metal anodes[J]. *Joule*, 2019, 3: 1289-1300.
- [5] MOUSAVI M, JIANG G, ZHANG J, et al. Decoupled low-cost ammonium-based electrolyte design for highly stable zinc-iodine redox flow batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 465-476.
- [6] SONIGARA K K, ZHAO J, Machhi H K, et al. Self-assembled solid-state gel catholyte combating iodide diffusion and self-discharge for a stable flexible aqueous Zn-I₂ battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10: 2001997.
- [7] TANGTHUAM P, PIMOEI J, MOHAMAD A A, et al. Carboxymethyl cellulose-based polyelectrolyte as cationic exchange membrane for zinc-iodine batteries[J]. *Heliyon*, 2020, 6: e05356.
- [8] WANG F, TSENG J, LIU Z, et al. A stimulus-responsive zinc-iodine battery with smart overcharge self-protection function[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2000287.
- [9] YANG H, QIAO Y, CHANG Z, et al. A metal-organic framework as a multifunctional ionic sieve membrane for long-life aqueous zinc-iodide batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2004240.
- [10] JIAN Q P, WU M C, JIANG H R, et al. A trifunctional electrolyte for high-performance zinc-iodine flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: 229238.
- [11] SHANG W, ZHU J, LIU Y, et al. Establishing high-performance quasi-solid Zn/I₂ batteries with alginate-based hydrogel electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 24756-24764.
- [12] WANG S, YUAN C, CHANG N, et al. Act in contravention: a non-planar coupled electrode design utilizing "tip effect" for ultra-high areal capacity, long cycle life zinc-based batteries[J]. *Science Bulletin*, 2021, 66: 889-896.
- [13] WU J, DAI Q, ZHANG H, et al. A defect-free MOF composite membrane prepared via in-situ binder-controlled restrained second-growth method for energy storage device[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 687-694.
- [14] GAO L, DING Y, HE G, et al. Bio-derived and cost-effective membranes with high selectivity for redox flow batteries based on host-guest chemistry[J]. *Small*, 2022, 18: 2107055.
- [15] PENG H, FANG Y, WANG J, et al. Constructing fast-ion-conductive disordered interphase for high-performance zinc-ion and zinc-iodine batteries[J]. *Matter*, 2022, 5: 4363-4378.
- [16] SU T T, LE J B, WANG K, et al. Tetraethyl orthosilicate steam induced silicon-based anticorrosion film enables highly reversible zinc metal anodes for zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 550: 232136.
- [17] WU W, LI C, WANG Z, et al. Electrode and electrolyte regulation to promote coulombic efficiency and cycling stability of aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131283.
- [18] YANG Y, LIANG S, LU B, et al. Eutectic electrolyte based on N-methylacetamide for highly reversible zinc-iodine battery[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 1192-1200.
- [19] ZHANG Y, ZHAO T, YANG S, et al. Flexible PEDOT:PSS nanopapers as "anion-cation regulation" synergistic interlayers enabling ultra-stable aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 75: 310-320.
- [20] ZHAO Y, LI Y, MAO J, et al. Accelerating the dissolution kinetics of iodine with a cosolvent for a high-current zinc-iodine flow battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 14090-14097.
- [21] TIAN Y, CHEN S, DING S, et al. A highly conductive gel electrolyte with favorable ion transfer channels for long-lived zinc-iodine batteries[J]. *Chemical Science*, 2023, 14: 331-337.
- [22] YI R, SHI X, TANG Y, et al. Carboxymethyl chitosan-modified zinc anode for high-performance zinc-iodine battery with narrow operating voltage[J]. *Small Structures*, 2023, 4: 2300020.
- [23] ZHANG J, DOU Q, YANG C, et al. Polyiodide shuttle inhibition in ethylene glycol-added aqueous electrolytes for high energy and long-term cyclability of zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 3632-3639.
- [24] ZHAO D, ZHU Q, ZHOU Q, et al. Enhancing I⁰/I⁻ conversion efficiency by starch confinement in zinc-iodine battery[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 7: e12522.
- [25] PAN H, LI B, MEI D, et al. Controlling solid-liquid conversion reactions for a highly reversible aqueous zinc-iodine battery[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2: 2674-2680.
- [26] LI Y, LIU L, LI H, et al. Rechargeable aqueous zinc-iodine batteries: pore confining mechanism and flexible device application [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 6792-6795.
- [27] CHEN C, LI Z, XU Y, et al. High-energy density aqueous zinc-iodine batteries with ultra-long cycle life enabled by the ZnI₂ additive[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 13268-13276.
- [28] GUO Q, WANG H, SUN X, et al. In situ synthesis of cathode materials for aqueous high-rate and durable Zn-I₂ batteries[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4: 1872-1881.

- [29] XU J, MA W, GE L, et al. Confining iodine into a biomass-derived hierarchically porous carbon as cathode material for high performance zinc-iodine battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 912: 165151.
- [30] CHAI L, WANG X, HU Y, et al. In-MOF-derived hierarchically hollow carbon nanostraws for advanced zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2105063.
- [31] MA L, YING Y, CHEN S, et al. Electrocatalytic iodine reduction reaction enabled by aqueous zinc-iodine battery with improved power and energy densities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60: 3791-3798.
- [32] GAO W, CHENG S, ZHANG Y, et al. Efficient charge storage in zinc-iodine batteries based on pre-embedded iodine-ions with reduced electrochemical reaction barrier and suppression of polyiodide self-shuttle effect[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 1616-3028.
- [33] MA J, AZIZI A, ZHANG E, et al. Unleashing the high energy potential of zinc-iodide batteries: high-loaded thick electrodes designed with zinc iodide as the cathode[J]. *Chemical Science*, 2024, 15: 4581-4589.
- [34] YU D, KUMAR A, NGUYEN T A, et al. High-voltage and ultrastable aqueous zinc-iodine battery enabled by N-doped carbon materials: revealing the contributions of nitrogen configurations[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 13769-13776.
- [35] YAO W, CHEN J, WANG Y, et al. Nitrogen-doped carbon composites with ordered macropores and hollow walls[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 23729-23734.
- [36] SUN J, MA H, WANG D. Heavily heteroatoms doped carbons with tunable microstructure as the iodine hosts for rechargeable zinc-iodine aqueous batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169696.
- [37] JI Y, XU J, WANG Z, et al. Nitrogen-doped litchi-shell derived porous carbon as an efficient iodine host for zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 931: 117188.
- [38] ITO S, SUGIMASA M, TOSHIMITSU Y, et al. Formation of a hydrophobic polyiodide complex during cathodic oxidation of iodide in the presence of propylene carbonate in aqueous solutions, and its application to a zinc/iodine redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 164-174.
- [39] ZENG X, MENG X, JIANG W, et al. Anchoring polyiodide to conductive polymers as cathode for high-performance aqueous zinc-iodine batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 14280-14285.
- [40] MIAO X, CHEN Q, LIU Y, et al. Performance comparison of electro-polymerized polypyrrole and polyaniline as cathodes for iodine redox reaction in zinc-iodine batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 415: 140206.
- [41] ZHANG L, ZHANG M, GUO H, et al. A universal polyiodide regulation using quaternization engineering toward high value-added and ultra-stable zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2105598.
- [42] YANG J, SONG Y, LIU Q, et al. High-capacity zinc-iodine flow batteries enabled by a polymer-polyiodide complex cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 16093-16098.
- [43] WANG S, HUANG Z, TANG B, et al. Conversion-type organic-inorganic tin-based perovskite cathodes for durable aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13: 2300922.

(责任编辑: 蒲锡鹏)