

特约综述



马连波, 理学博士、教授、硕士生导师、安徽省高端人才—青年学者、安徽工业大学青年拔尖人才, 学术期刊 *Carbon Energy*, *Advanced Powder Materials* 和《安徽工业大学学报(自然科学版)》青年编委。主要研究领域为微纳结构材料的设计构筑及在新型二次(锂硫、锌碘)电池中的应用、多功能一体化能源器件的设计开发。主持国家自然科学基金项目2项、安徽省高校优秀青年项目1项; 以第一或通信作者在国际知名学术期刊, 如 *Advanced Energy Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Nano Letters*, *ACS Nano*, *Nano Energy* 等发表SCI论文40余篇, 合作发表论文70余篇, 其中高被引论文15篇、热点论文1篇, 论文总引用超10000次, H因子为54; 申请/授权中国发明专利7件。获江苏省教育教学与研究成果奖二等奖(R3)、江苏省科学技术奖三等奖(R4)等。

锌碘电池中碘载体材料的研究进展

马连波, 郑雨爽, 李莉媛

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 锌碘电池由于具有比容量高 ($211 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、氧化还原电势理想 ($\sim 0.54 \text{ V vs. H}^+/\text{H}$)、安全性高、锌和碘自然界储量丰富及价格低廉等特点而被广泛研究。然而, 锌碘电池也存在一些缺陷, 如碘及多碘离子导电性低、中间产物易溶于电解液、多碘离子转化反应速率缓慢及易发生穿梭效应等。目前, 构筑正极载体材料是解决上述问题的常用有效策略。本文从设计理念、构筑方法、工作原理、电化学性能等方面综述近年锌碘电池中碘正极载体材料的研究进展, 探究载体材料的组成、结构及形貌与锌碘电池电化学性能间的内在构效关系, 揭示载体材料的物理限域与化学吸附/催化对电化学性能的协同增效机制。最后, 结合碘载体材料当前存在的问题指明其未来可能的发展方向, 如探索反应机理、催化中间产物转化、组装测试软包电池等。

关键词: 锌碘电池; 碘载体材料; 多碘离子; 穿梭效应; 协同增效

中图分类号: TB 33; TM 912 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24021



Research Progress on Iodine Host Materials for Zinc-Iodine Batteries

MA Lianbo, ZHENG Yushuang, LI Liyuan

(School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: Zinc-iodine (Zn-I_2) batteries have been extensively explored, owing to the merits including high specific capacity ($211 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), ideal redox potential ($\sim 0.54 \text{ V vs. H}^+/\text{H}$), high safety, reserve abundance in earth for zinc

收稿日期: 2024-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(22005003); 安徽省高校优秀青年基金项目(2022AH030046)

作者简介: 马连波(1989—), 男, 安徽亳州人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为新型微纳结构材料的设计构筑及在二次电池中的应用。

引文格式: 马连波, 郑雨爽, 李莉媛. 锌碘电池中碘载体材料的研究进展[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(2):118-134.

and iodine and low costs. However, Zn-I₂ batteries also suffer from several drawbacks, such as low electrical conductivity of iodine and polyiodides, easy dissolution of intermediates in electrolyte, slow conversions of polyiodides and shuttle effect. Currently, the most efficient strategy for resolving these issues is constructing iodine hosts with unique structures. The recent progress on host materials of iodine cathode in Zn-I₂ batteries was systematically reviewed from the aspects of design concept, constructing approaches, working principles and electrochemical performance, and the inside performance-structure relationships between the compositions, structure and morphology of iodine hosts and the electrochemical performance of Zn-I₂ batteries was investigated, and the synergistic effects between the physical confinements and chemical adsorption/catalytic effect of host materials to the enhancement of electrochemical performance was revealed. Lastly, based on the remaining existed issues for iodine hosts, the possible development directions in the future were pointed out, such as exploring reaction mechanisms, promoting intermediate conversions, assemble and testing of soft-package batteries, and so on.

Keywords: zinc-iodine batteries; iodine host materials; polyiodide; shuttle effect; synergistic effect

新能源产业的快速发展对电源技术提出了更高的要求,如高安全性、高能量密度、高比容量和长循环寿命等^[1-2]。当前,锂离子电池是普遍使用的电源技术,但锂金属昂贵的价格限制了其持续推广使用^[3-4],因此亟需开发新型能源存储与转换技术。近年来,水系锌碘电池由于其显著的优势而引起科研人员的广泛关注。锌碘电池中使用的水系电解液能大大提高电池的安全性,避免电池在使用过程中发生电解液毒害、爆炸等问题。同时,锌碘电池的比容量高,可达 211 mAh·g⁻¹(I⁰/I)、氧化还原电势理想(0.54 V vs. H⁺/H)和工作电压平台较高(1.38 V vs. Zn²⁺/Zn)^[5]。另外,锌和碘元素在地壳中的自然储量极其丰富且获取途径相对简单^[6],大大降低了锌碘电池的使用成本,便于实际应用。锌碘电池与锂硫电池的工作机理相似^[7-9],在放电过程中,固态碘单质首先被还原为液态多碘离子(I₅⁻或 I₃⁻),随着电化学反应的持续进行,多碘离子继续转化为碘离子(I⁻);相反的,在充电过程中,I⁻经多步反应被氧化为碘单质。因此,锌碘电池在使用过程中同样存在一些致命的问题,如低导电性的碘和多碘离子会降低碘的有效利用率和限制电子传输速率^[10];中间产物多碘离子易溶解于水系电解液,随着电化学反应的进行,多碘离子会发生扩散,透过隔膜,进而发生穿梭效应^[11];更重要的是,电化学反应过程中,多碘离子的转化反应动力学缓慢,会持续加重其穿梭效应^[12]。

研究人员发现原用于优化锂硫电池的策略也能很大程度上解决锌碘电池遇到的问题^[13-14],其中构筑碘载体材料的效果最为显著。构筑的碘载体材料通常应具有较高的电子导电性和完整有序的多孔结

构,高电子导电性能够促进电化学反应过程中的电子快速传输;而完整有序的孔隙结构能够承载碘活性物质,并利用孔隙结构的物理限域作用限制中间产物多碘离子的溶解及扩散,提高碘单质的有效利用率和抑制多碘离子的穿梭效应^[15-16]。基于此,碳材料由于其导电性高、可塑性强且获取方便等特点成为碘载体材料的理想候选^[17-19]。最近,研究发现使用电催化剂能加快锌碘电池中间产物多碘离子的转化反应动力学^[20-21],这为彻底解决锌碘电池的问题提供了新思路。电催化剂通常为强极性物质,对多碘离子具有紧密的化学吸附能力;同时,电催化剂在锌碘电池中能够显著降低多碘离子转化反应的能垒^[22-23],使转化反应快速进行。然而,需要注意的是,为充分暴露催化活性位点,电催化剂通常是小尺寸的,因此无法将碘活性物质负载在其内部,即无法充分发挥物理限域作用。将电催化剂镶嵌在碳基骨架中能够有效解决这一困境,碳基材料的物理限域结合电催化剂的化学限域/催化作用可协同提升锌碘电池的电化学性能。

尽管越来越多关于锌碘电池中碘载体材料(包括碳基材料、无机材料、聚合物、有机物等)的研究被报道,然而截至目前,仍没有1个系统且全面的综述对碘载体材料的研究进展进行总结。基于此,从设计理念、构筑方法、工作机理和电化学性能等方面综述近年锌碘电池中碘载体材料的研究进展,探究碘载体材料的组成、结构及形貌对锌碘电池电化学性能的影响,揭示其内在构效关系;明确碘载体材料的物理限域和化学吸附/催化作用对电化学性能的协同增效机制。最后,对锌碘电池中碘载体材料当前仍然存在的问题进行归纳总结,并提出碘载体

材料未来可能的研究方向,以期为后续开发新型高效碘载体材料提供科学指导。

1 碳基材料

碳基材料是使用最早、最广泛的碘载体材料,主要有以下特点:导电性较高^[24];结构可塑性较强^[25],能够设计、构筑出特定的微纳结构;柔韧性较好^[26],能够在电化学反应过程中保持较高的结构稳定性。目前,已被报道作为碘载体的碳基材料主要有石墨烯、多孔碳等。

1.1 石墨烯

石墨烯是一种由单层碳原子组成的二维片状结构,具有极高的电子导电性和超高的比表面积($\sim 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[27-28]。然而,二维结构的石墨烯无法起到物理限制中间产物多碘离子溶解及穿梭的作用,需要经过处理,将二维片状石墨烯制备成三维的特殊微纳结构,如石墨烯框架^[29]、石墨烯凝胶^[30]等。Lu等^[31]使用尿素还原法结合高温煅烧过程制备氮、

硫共掺杂石墨烯凝胶(NSGF),并将其同时作为锌和碘载体材料(图1),研究表明: NSGF的较大比表面积和孔容积能够承载较多的碘,并限制多碘离子的溶解/扩散;同时, NSGF完整的三维导电网络结构能够保证电子快速传输,缩短离子传输距离;基于NSGF的锌碘电池的电压平台为1.35 V,循环500圈时容量衰减率仅为每圈0.038%。同时, Park等^[32]报道了1种三维微孔石墨烯状多孔碳碘载体材料(3DGC),研究表明: 3DGC中均匀分布的微孔能作为纳米笼以限制和稳定碘中间产物,高比表面积能有效分散多碘离子,增加有效接触点数目,且高导电性可保证电子快速传输;将碘负载后的3DGC组装锌碘电池,由于碘被有效限制在微孔中,锌碘电池同时表现出电池和超级电容器特性,3.2 C时锌碘电池的比容量可接近 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且循环性能较为稳定。另外, Niu等^[33]也证实,富含缺陷的氮掺杂石墨结构对多碘离子具有最高的吸附能,且对多碘离子间相互转化过程具有较明显的催化功效。

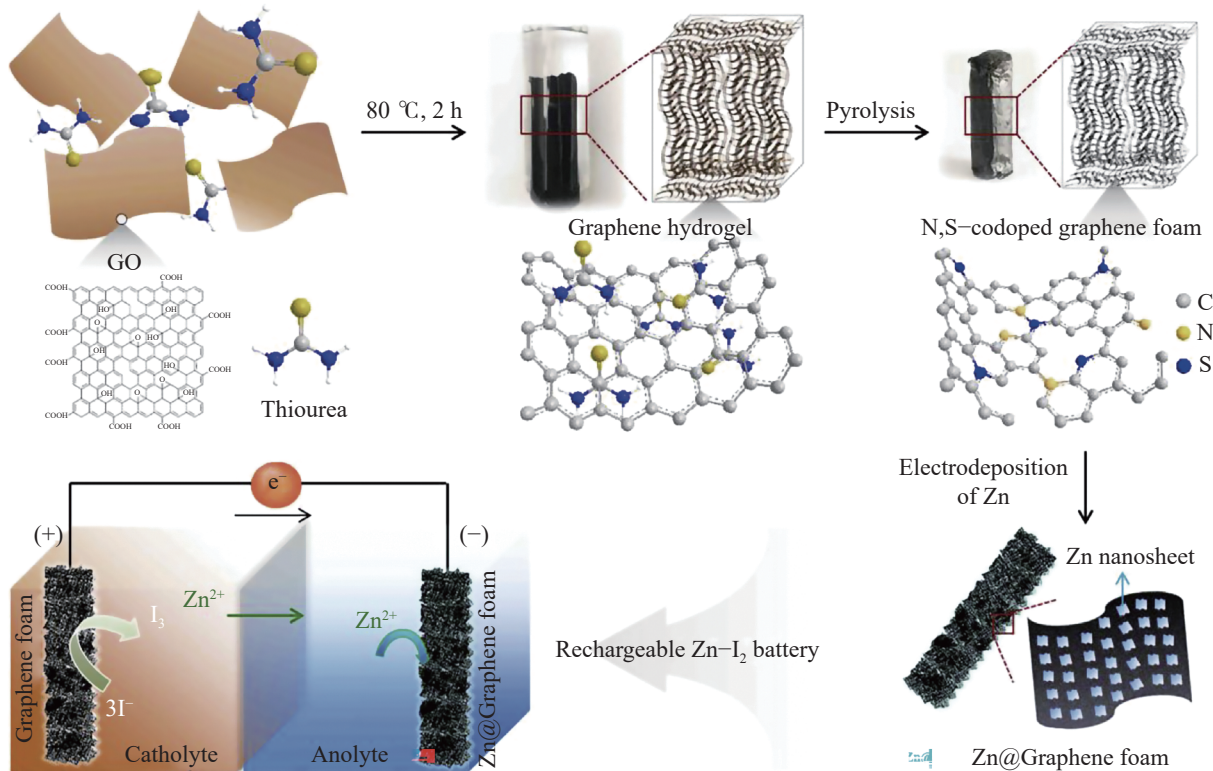


图1 NSGF的合成步骤及在锌碘电池中的应用^[31]

Fig. 1 Synthesis procedures of NSGF and its application in Zn-I₂ batteries^[31]

1.2 多孔碳

多孔碳是较为理想的碳基碘载体材料,通常具有完整的孔结构(孔径和孔容积)和高比表面积,能有效承载和限制碘活性物质。同时,多孔碳具有极高的结构整体性,可稳定锌碘电池的电化学性能。

多孔碳的来源较为广泛,主要包括模板法制备多孔碳、金属有机框架衍生多孔碳、有机物衍生多孔碳、生物质衍生多孔碳等。

1.2.1 模板法制备的多孔碳

模板法是制备多孔碳材料的有效方法^[34-35],制

备的多孔碳通常具有均匀的孔隙结构, 通过调节模板尺寸即可获得不同孔径的碳材料。Chen 等^[36]使用水/氯化锌作为气化剂/氧化剂和模板, 合成表面部分氧化的多孔碳材料 (图 2(a)), 研究表明: 多孔碳表面存在的丰富含氧功能基团可与锌离子反应产生额外的赝电容; 碳材料中均匀分布的孔结构能很好地承载和限制碘及多碘离子的扩散及穿梭效应; 组装的锌碘电池展现出较高的倍率性能 ($1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比容量为 $185.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和长循环稳定性 (循环 10 000 圈后, 容量保持率为 85.04%)。最近, Hou 等^[37]

通过模板法, 可控设计、合成了 1 种微介孔碳材料并将其作为碘载体 (图 2(b)), 理论模拟结合实验研究表明: 碳材料中孔径约 2.5 nm 的孔结构对锌碘电池电化学性能起到至关重要的作用, 能够有效吸附碘中间产物、加快碘转化反应和限制多碘离子; 多孔碳可承载的碘活性组分质量分数高达 60.8%, 组装的锌碘电池表现出极高的电化学性能, 在 5.0 C 时比容量可达 $178.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且可稳定循环 10 000 圈。该研究为设计制备具有特定孔径结构的碳基材料提供了实验依据。

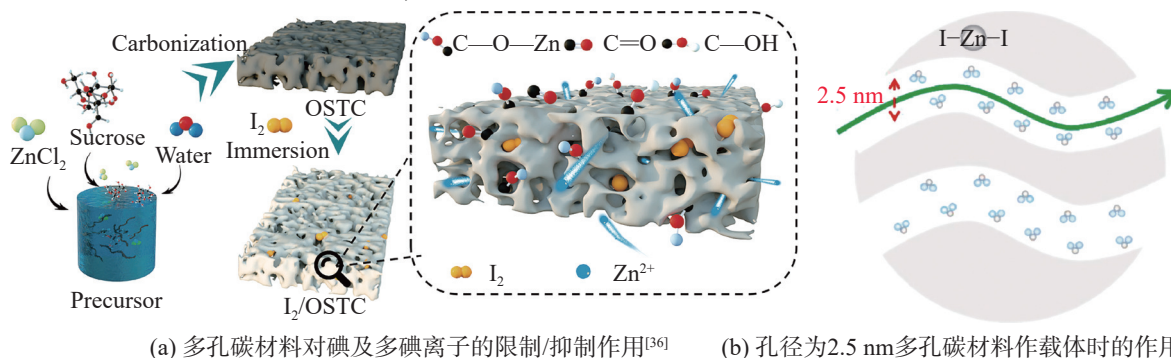


图 2 模板法制备的多孔碳材料及其用作碘载体材料时的工作机理示意图

Fig. 2 Porous carbon materials prepared by templated methods, and the schematic illustration of the working mechanisms of porous carbon when serving as iodine hosts

1.2.2 金属有机框架衍生多孔碳

金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 衍生多孔碳材料是制备多孔碳的常用策略。为获取高纯多孔碳材料, MOF 中金属组分通常具高温易挥发且价格低廉、无污染等特点^[38-40]。同时, 高温除去金属组分也可在碳材料中产生额外的孔隙, 增大碳材料的比表面积和孔容积。沸石咪唑酯骨架结构是典型的 MOF 材料^[41-42]。Xu 等^[43]将锌沸石咪唑酯骨架结构 (ZIF-8) 高温煅烧后制得多孔碳材料 (图 3(a)), 研究表明: 该多孔碳能有效抑制多碘离子的穿梭效应, 有效提升锌碘电池的电化学性能 ($0.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下可稳定循环 1 000 圈)。Sun 等^[44]也证实 ZIF-8 经不同实验条件衍生的多孔碳结构均可作为碘载体材料。为探究 ZIF-8 衍生多孔碳材料在锌碘电池中间产物转化过程中的关键作用, Liu 等^[45]将合成的 ZIF-8 经不同高温处理成功制备不同氮组分含量的多孔氮掺杂碳 (PNC) 多面体材料, 理论模拟结合实验证实多孔碳材料中的石墨氮组分对多碘离子的转化反应具有高催化功效; 电化学测试表明优化后的锌碘电池在 $4.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 倍率下的比容量为 $175.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 碘负载量为 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 倍率下可稳定循环 10 000 圈。

除 ZIF-8 外, 其他 MOF 材料, 如铟-金属有机框架 (In-MOF)^[46]、铝-金属有机框架 (Al-MOF)^[47] 和锌-金属有机框架 (Zn-MOF)^[48] 等均被证实可作为衍生多孔碳材料的前驱体。Chai 等^[46]将 In-MOF 在惰性气体保护下高温煅烧后制得分等级空心多孔碳纳米棒, 研究表明: 该碳材料具有丰富的活性位点、短且快的电子/离子传输路径, 能够作为碘活性组分的有效载体; 组装的锌碘电池中, 该碳材料能够有效抑制多碘离子的溶解及穿梭, 提升电化学性能 ($1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 倍率下比容量为 $234.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。同时, He 等^[47]采用静电纺丝方法将 Al-MOF 嵌入聚丙烯腈纳米线中, 经高温煅烧制得分等级有序多孔碳纳米纤维 (NPCNF), 研究表明: NPCNF 的多孔结构和氮原子掺杂特征可有效负载碘活性物质并限制其溶解及扩散, 进而抑制多碘离子的穿梭效应 (图 3(b)); 原位拉曼表征证实碘单质和多碘离子之间存在可逆的两步转换过程, 能够使锌碘电池具有极高的电化学性能 (10.0 C 倍率下比容量为 $138.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、循环 6 000 圈时容量衰减率可忽略不计)。类似的, Hou 等^[48]将 Zn-MOF 衍生多孔碳材料作为碘载体, 研究表明锌碘电池具有较高的电化学性能。

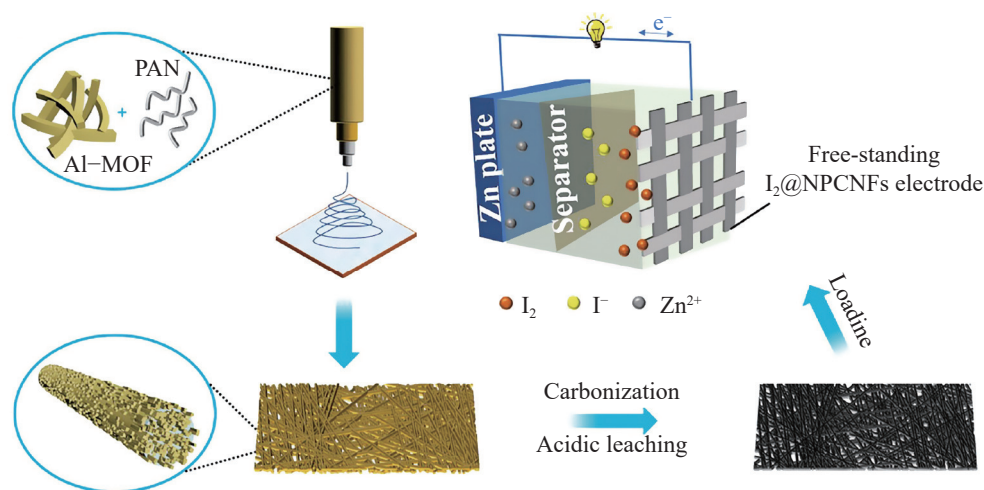
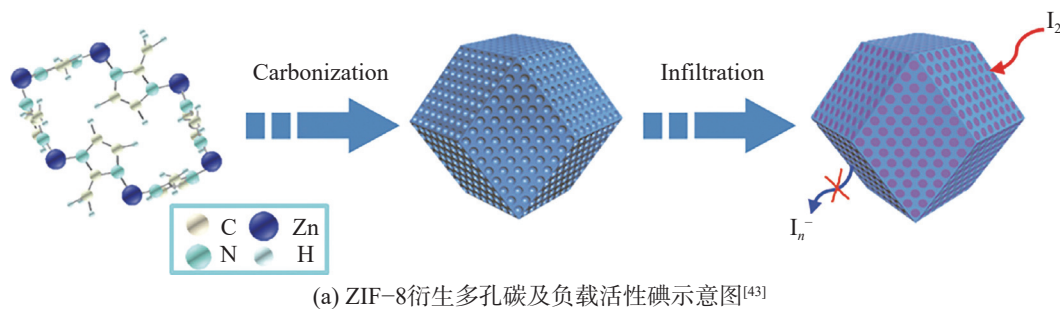


图3 MOF 衍生多孔碳材料及用作碘载体材料时的工作机理

Fig. 3 MOF-derived porous carbon materials and working mechanisms when serving as iodine hosts

1.2.3 有机物衍生多孔碳

有机物衍生碳材料通常含有杂原子掺杂,经高温煅烧后,碳材料中孔隙结构较为均匀^[49-50]。Zhang等^[51]将葡萄糖与 P_2O_5 混合煅烧制备二维富磷多孔碳纳米海绵(图4(a)),研究表明:在反应过程中, P_2O_5 不断消耗葡萄糖中的 H_2O ,随后被碳材料还原为少许红磷,形成磷掺杂和孔隙结构;该二维碳纳米海绵具有丰富的磷掺杂(原子分数为4.2%)和极大的比表面积($1\ 966\ m^2\cdot g^{-1}$),能够固定多碘离子和催化其相互转化;碘在碳材料中的负载量(质量分数)高达70%,组装的锌碘电池比容量可达 $220.3\ mAh\cdot g^{-1}$,库仑效率超过99%,在 $2.0\ A\cdot g^{-1}$ 下可稳定循环10 000圈。相似的,He等^[52]将葡萄糖衍生碳材料包覆在碳微米管表面,制备“核-壳”结构的碘载体材料,该载体材料能够同时结合物理限域和化学吸附作用,达到抑制多碘离子溶解和穿梭的效果,提升锌碘电池的电化学性能。

直接高温碳化得到的碳材料被证实能够作为碘载体,但其对中间产物多碘离子的限制作用依然不足,这主要是碳材料的孔隙结构不完整所致。为丰富碳材料的孔隙特征,需在高温处理有机物

时添加造孔剂。常用的造孔剂包括酸/碱性物质或金属盐,高温时这些物质会刻蚀碳材料,产生二氧化碳和一氧化碳,进而形成孔隙结构^[53-54]。Gong等^[55]以三聚氰胺和氨基葡萄糖为碳和氮源,以草酸钾为造孔剂,经高温煅烧制得氮掺杂分等级多孔碳材料(NHPC)(图4(b)),研究表明: NHPC材料具有较大的微孔容积和丰富的氮原子掺杂,微孔能够牢牢限制中间产物多碘离子,而吡啶氮组分可强烈地化学吸附多碘离子,两组分的协同作用使碘的负载量(质量分数)高达61.6%;锌碘电池在 $1.0\ C$ 时比容量为 $219.3\ mAh\cdot g^{-1}$,在 $5.0\ C$ 下循环10 000圈后,容量衰减率保持在每圈0.001 47%。同时,Zhang等^[56-57]使用3,4,9,10-四甲酸二酐和白明胶作为有机物,将其分别与氢氧化钾和高锰酸钾/硝酸锌混合并高温处理制得多孔碳材料,均证实多孔结构和杂原子掺杂在限制多碘离子溶解和穿梭过程中具有关键作用。另外,Li等^[58]以煤沥青为原料,以草酸氢钾为活化剂,高温煅烧得到海绵状多孔碳纳米片,负载碘后将其作为正极,锌碘电池的比容量高达 $250.9\ mAh\cdot g^{-1}$,活性碘组分的利用率极高(接近100%)。

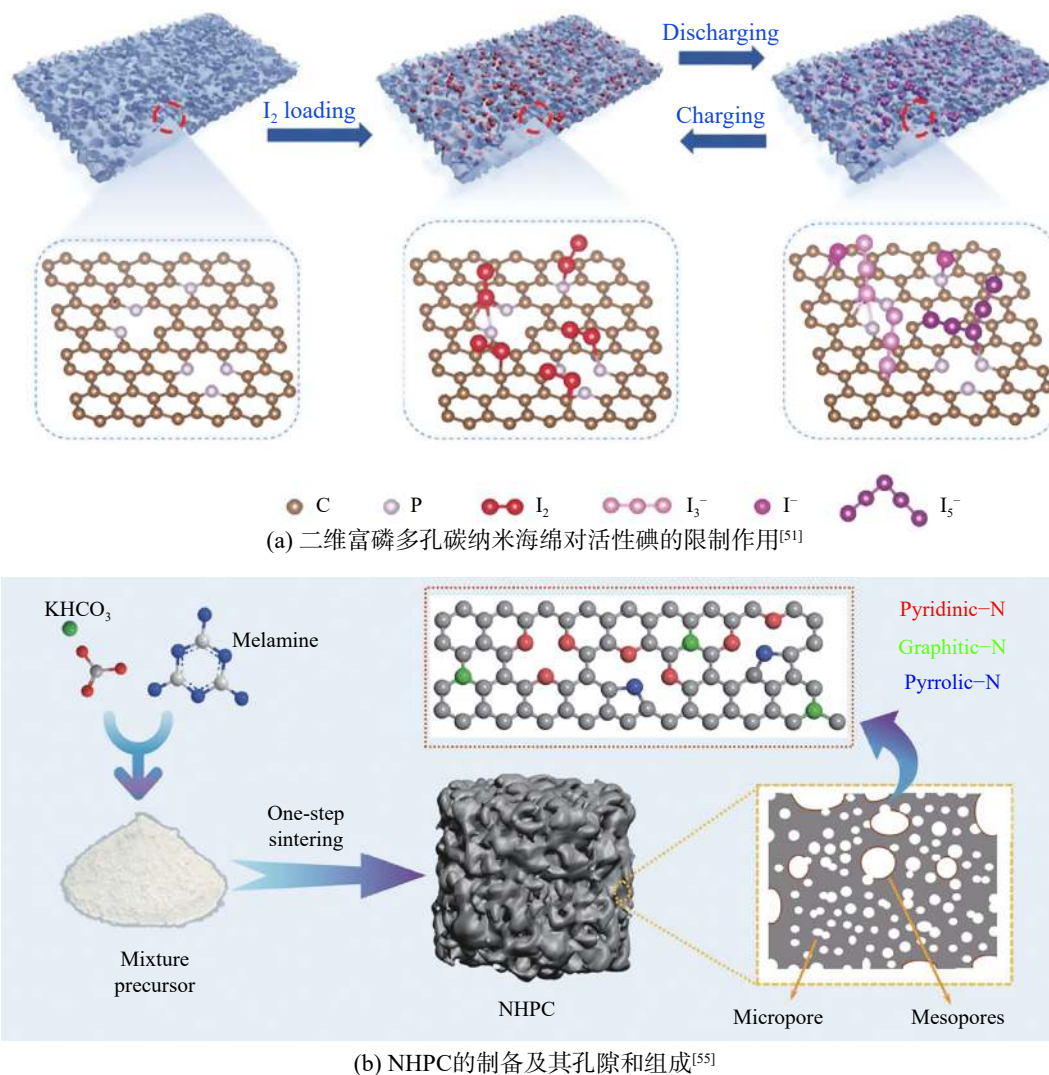


图4 有机物衍生多孔碳材料及作为碘载体材料时的应用

Fig. 4 Organic compound-derived porous carbon materials and the applications serving as iodine hosts

聚合物经高温煅烧后能够得到多孔碳材料,这主要是由于聚合物中含有大量的碳、氮、硫、氧、磷等元素,在高温下会发生分解,生成水蒸气和二氧化碳,进而产生孔隙特征^[59-60]。Liu等^[61]合成出多孔聚合物球前驱体(EO06-PO70-EO106),经高温煅烧制备出氮掺杂多孔碳纳米笼结构,研究表明:该材料中大量均匀分布的掺杂氮原子组分能充当与多碘离子结合的活性位点,同时其较高的催化活性能够加快多碘离子间相互转化,避免在电解液中持续积累,阻止多碘离子发生穿梭效应;该材料含有的纳米尺寸孔结构能为多碘离子提供较多的吸附和催化位点,并且降低扩散能垒;组装的锌碘电池具有极高的比容量($259.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、优异的倍率性能和高稳定性(1 000圈后比容量保持率约100%)。

与此同时, Yu等^[62]将尿素与葡萄糖聚合后生成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行高温煅烧后制备出氮掺杂多孔碳

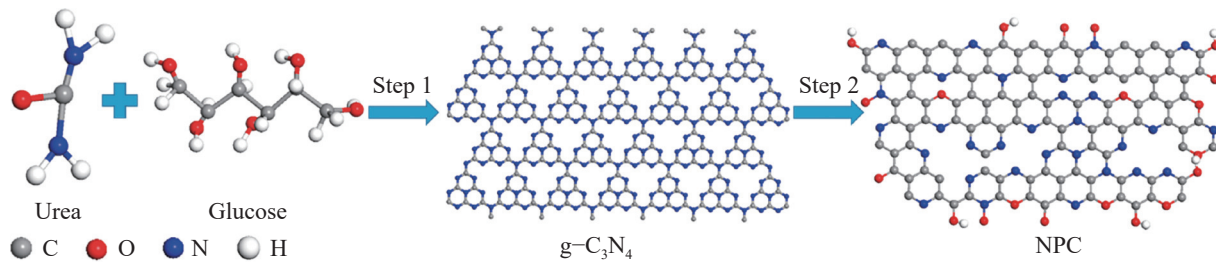
纳米片(NPC)(图5(a)),研究表明: NPC材料中的多孔结构能为多碘离子提供丰富的缓冲点和反应活性位点,便于多碘离子在电化学反应过程中的快速转化;该材料具备较高的比容量(0.2 C时为 $345.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、超高的循环稳定性(1.0 C下循环10 000圈后保持率为80.9%)、高电压平台(约1.37 V)和超低的电压间隙(约52 mV)。Sun等^[63]以聚丙烯酰胺为前驱体,酒石酸氢钾和氯化钠作为活化剂,经球磨、高温煅烧制得氮掺杂多孔碳骨架修饰二维纳米片,研究表明:这种二维/三维相结合的结构具有大比表面积、丰富的表面活性官能团等特征,能够对中间产物多碘离子表现出物理限域和化学吸附的双重限制作用;锌碘电池在电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量为 $291.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、在 $30.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量达 $159.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、在 $5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下能够稳定循环20 000圈且库仑效率保持在接近100%。另外,聚丙烯酸也被证实

处理后能够生成微介孔碳球^[64],作为锌碘电池碘载体材料时表现出较稳定的电化学性能。

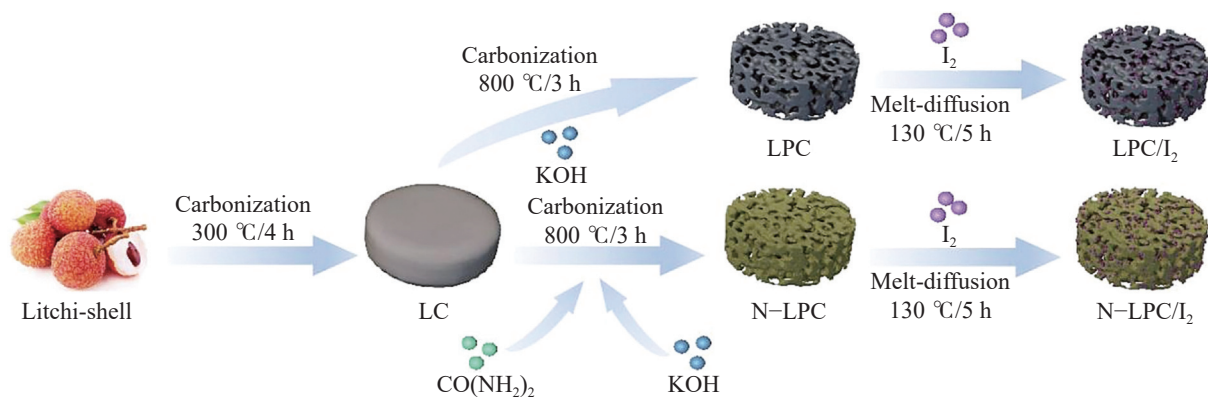
1.2.4 生物质衍生多孔碳

生物质富含微量元素,能作为多孔碳材料的前驱体。目前,在锌碘电池碘载体材料中出现的生物质主要包括银杏叶^[65]、荔枝壳^[66]、头发^[67]等。Xu等^[65]以银杏叶为生物质前驱体,以氢氧化钾为活化剂,经高温煅烧制得分等级多孔碳材料,研究表明:材料中的多孔结构能够物理限制碘活性

物质、渗透电解液和快速传输电子/离子;组装的锌碘电池在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,持续循环150圈后,比容量保持在 $100.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用同样的处理方法,Ji等^[66]以荔枝壳为生物质,制备出富含孔结构的氮掺杂多孔碳(图5(b)),研究表明:氮组分能作为多碘离子的活性结合点,抑制锌碘电池的自放电效应;材料的比容量较高($0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $127.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环稳定性优异(可达500圈)。



(a) NPC的合成步骤示意图^[62]



(b) 由荔枝壳制备多孔碳的过程示意图^[66]

图5 多孔碳结构的制备过程示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the preparation of porous carbon materials

除上述方法外,将金属盐直接高温煅烧处理也能得到多孔碳材料。Yan等^[68]将醋酸锌高温煅烧制得导电多孔碳材料,并将其用于修饰锌负极和承载活性碘组分,研究表明:多孔碳材料具有超高比表面积和多孔结构,能够显著抑制多碘离子的溶解及穿梭效应;锌碘电池在 12.0 °C 下循环3000圈后,比容量保持率高达88.1%,显示出极高的实际应用价值。

2 金属化合物

碳基材料已被证实能够显著提高锌碘电池中活性碘的利用率和提升电化学性能,但其电化学性能依然受限于中间产物多碘离子在电解液中的溶解、转化速率缓慢及由此引发的穿梭效应等。为解决这些关键问题,需在碳基材料中添加电催化剂以加快

中间产物多碘离子的氧化还原反应速率。目前为止,已被报道可用于锌碘电池的电催化剂包括金属单原子、金属氮化物、金属复合物等。

2.1 金属单原子

金属单原子由于具有较高的导电性、强化学吸附、优异的催化活性、可调的电子结构、100%的原子利用率等特点而引起广泛关注^[69-70]。金属单原子通常需要与显负电性原子(氮、硫、磷等)结合后掺杂进导电材料骨架,因此金属原子的化学稳定性极高。目前,金属单原子已被广泛用于电催化二氧化碳还原^[71]、氧还原反应^[72]、锂硫电池^[73]等方面。相反地,金属单原子应用于锌碘电池的研究较少,处于刚刚起步阶段,金属铁单原子是最早被报道用于锌碘电池的。Liu等^[74]以三聚氰胺和三聚氰酸为碳源,加入铁盐后经高温煅烧制得“甜甜圈”状金属铁单

原子镶嵌多孔碳骨架材料(图6(a)),研究表明:多孔碳材料能够承载高含量的碘活性物质并且有效限制其溶解及穿梭,金属铁单原子能够显著催化中间产物多碘离子的氧化还原反应(理论模拟和原位拉曼实验结果均已证实);上述2种作用协同提升了锌碘电池的电化学性能,20.0 C倍率下比容量高达 $158.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,5.0 C下循环5 000圈后比容量保持在 $172.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Yang等^[75]也证实金属铁单原子对多碘离子转化反应具有较强的催化功效,即使在碘负载量很高的情况下,锌碘电池依然能够显示出较优异的倍率性能($15.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 倍率下比容量为 $139.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环寿命(循环50 000圈后容量保持率为80.5%)。随后,本课题组^[76]报道了金属镍单原子催化剂在锌碘电池中的重要作用,通过液

相合成方法结合高温煅烧过程制备了金属镍单原子镶嵌多孔有序多孔碳骨架(NiSAs-HPC),并将其用于碘载体材料(图6(b)),原位拉曼表征证实金属镍单原子对多碘离子转化反应具有很强的催化功效,能够有效抑制多碘离子的穿梭效应。因此,锌碘电池表现出较为优异的电化学性能,在50.0 C倍率下比容量达 $121.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,可稳定循环40 000圈;即使在碘负载量为 $11.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,锌碘电池在10.0 C下循环10 000圈后比容量依然有 $141.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率高达93.4%。同时, Lee等^[77]也将金属镍单原子用于锌碘电池电催化剂,获得了类似的结论,并且锌碘电池显示出相当高的电化学性能($6.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $193 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;在 $4.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,可稳定循环10 000圈)。

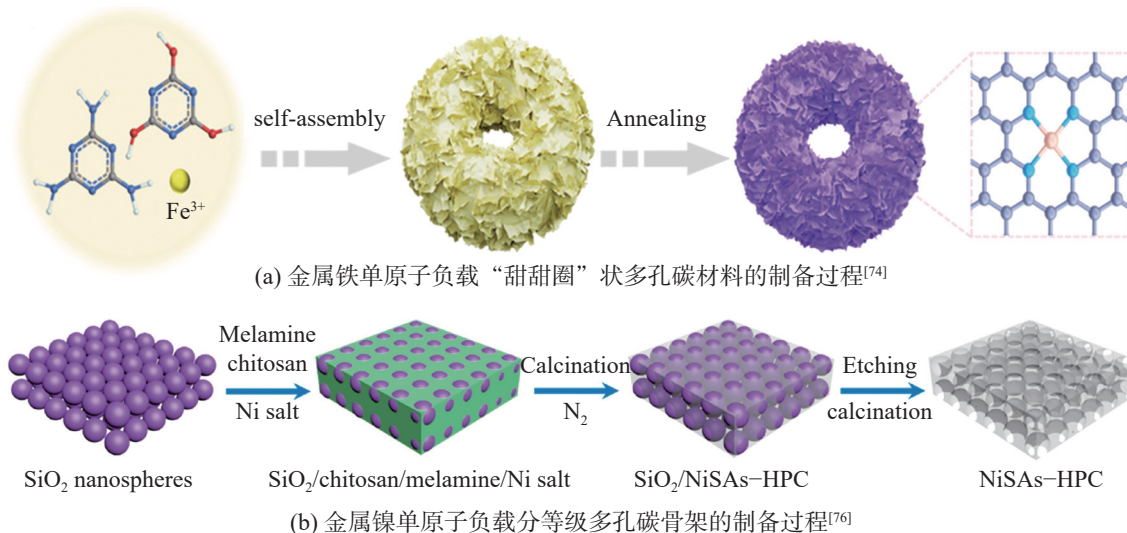


图6 金属单原子负载多孔碳材料的合成示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis procedures of metal single atoms anchored porous carbon materials

近来,金属钴单原子和金属铜单原子也被用于锌碘电池。Yang等^[78]通过1种普遍性方法成功合成金属钴单原子和金属铜原子,并将其用于锌碘电池,理论模拟和实验测试(原位拉曼表征)均证实这2种金属单原子对多碘离子的转化反应具有明显的催化效果,且能够有效地抑制其发生穿梭效应,进而提升锌碘电池的电化学性能,特别是长循环性能(在 $5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下能够稳定循环5 000圈)。除了将金属单原子镶嵌在碳基材料结构外,导电有机框架也是1种理想的选择。Guo等^[79]首次将金属钴单原子镶嵌在卟啉类有机框架(PFC-72-Co)中,并将其用于碘载体材料,研究表明:卟啉类有机框架具有丰富的多孔结构和大比表面积(图7),能承载大量的碘单质,并有效限制氧化还原反应中产生的多碘离子,同时金属钴单原子能催化多碘离子间相互转化。因此,

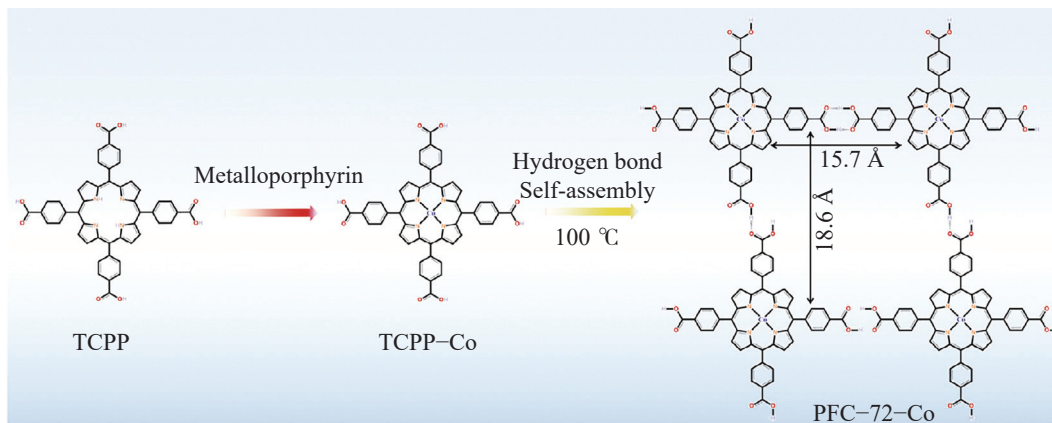
锌碘电池表现出超高的电化学性能,在20.0 C倍率下比容量为 $134.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环5 000圈后比容量为 $132.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,每圈衰减率仅为0.005 1%。这些研究成果均表明金属单原子在锌碘电池中间产物转化过程中的关键催化作用,对提升和优化锌碘电池的电化学性能具有重要意义。

2.2 金属氮化物

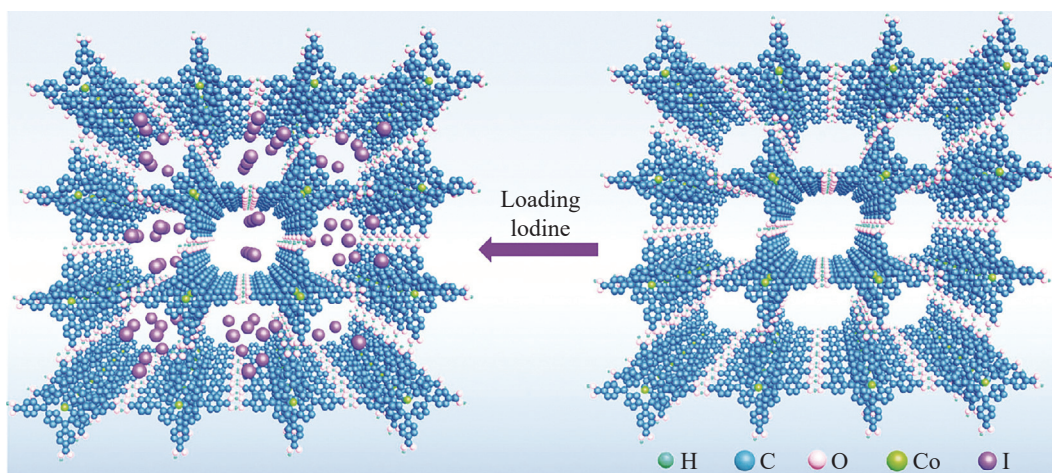
金属氮化物由于具有高导电性、超高化学稳定性、强化学极性、优异的催化活性和价格低廉等特点而被广泛研究^[80-81]。金属氮化物通常为颗粒状,难于设计构筑成具有特殊的微纳结构,因此需要将其负载在碳基材料中。目前,已被报道用于锌碘电池的金属氮化物包括氮化铁^[82-83]和氮化钨^[84],均出自Zhang等团队。他们通过高温氮化法将氮化铁纳米团簇镶嵌在三维多孔碳骨架中,将其用于承载碘

单质(图8(a))^[82],研究表明:除多孔碳骨架的物理限域外,氮化铁纳米团簇能够加快中间产物的氧化还原反应,抑制多碘离子的形成,进而抑制其溶解及穿梭效应;基于此,锌碘电池表现出较优异的倍率性能(在30.0 C下比容量高达 $179.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环稳定性(可达20 000圈),即使工作温度升至60 °C,高碘负载量的锌碘软包电池依然具有较高的可逆容量($148.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时,他们将氮化铁嵌入多孔

碳纤维中用作碘载体材料^[83],得到的锌碘电池依然表现出较高的电化学性能。除氮化铁外,他们还将氮化钨纳米颗粒镶嵌至多孔碳多面体中作为碘载体材料(图8(b))^[84],研究表明:氮化钨能够明显降低充放电过程中的极化,提高氧化还原反应的可逆性,因此锌碘电池具有较高的倍率性能(在20.0 C下比容量为 $164.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)及优异的循环性能(可稳定循环2 000圈)。



(a) PFC-72-Co的合成示意图^[79]



(b) PFC-72-Co对活性碘的限制作用^[79]

图7 卟啉类有机框架用作碘载体材料时的示意图

Fig. 7 Schematic illustration of porphyrin-based organic compounds for serving as iodine hosts

2.3 其他化合物

近年,一些新型金属化合物也被用来作为碘载体材料,如MXene^[85]、 LiVS_2 ^[86]、钙钛矿晶体^[87]、磷酸钴^[88]和酞菁钴^[89]等。Li等^[85]将剥离开的二维层状铌基MXene作为碘载体材料(图9)。研究表明:在电镀过程中电场的驱动下,碘离子会均匀地插入MXene层间,同时有大量的碘单质附着在MXene层表面;充放电过程中,纳米尺寸的层间距能够很好地限制多碘离子溶解及扩散,且MXene能够显著地催化多碘离子的转化反应,协同增强氧化还原反应动能及抑制多碘离子穿梭;锌碘电池表现出极其优异

的倍率性能($18.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $143.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环稳定性($6.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环23 000圈时,比容量衰减率为每圈0.003 5%)。Du等^[86]将锂插层后的 VS_2 用于承载碘单质,研究表明:锂离子的插入增强了载体材料与多碘离子的相互作用、提升了对多碘离子转化反应的催化功效、缓解了电池自放电行为、加快了氧化还原反应动能,提高了锌碘电池的电化学性能,这主要是由于锂离子的插入阻碍了 I_3^- 的出现,同时加快了 I_3^- 的消耗。另外,Wang等^[87]制备了1种有机-无机钙钛矿晶体并将其用于碘载体材料,研究表明:钙钛矿中长链有机基底的物理空间

位阻和化学吸附有效阻止了多碘离子的穿梭效应, 同时充电结束时 I_3^- 的形成得到缓解, 有利于生成大量的 I_2 ; 得到的锌碘电池在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量为

$206.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 5 700 圈后, 比容量保持率达 95%。

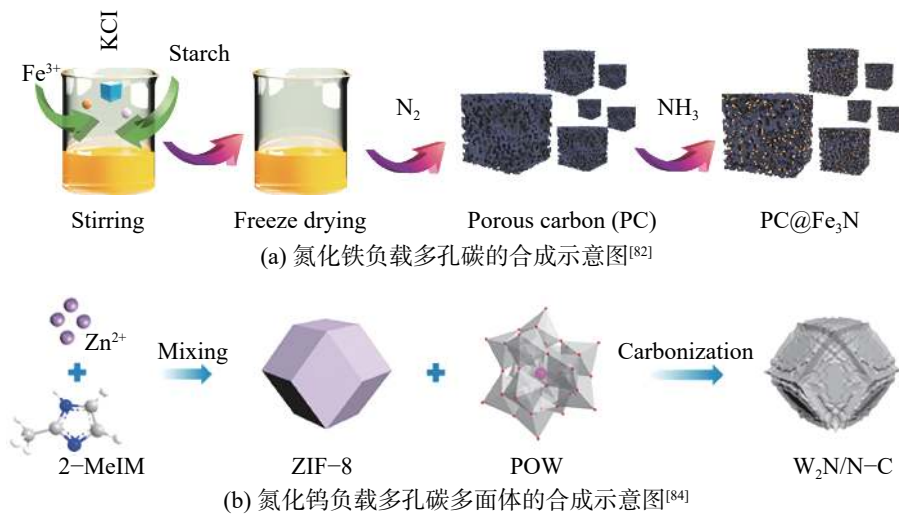
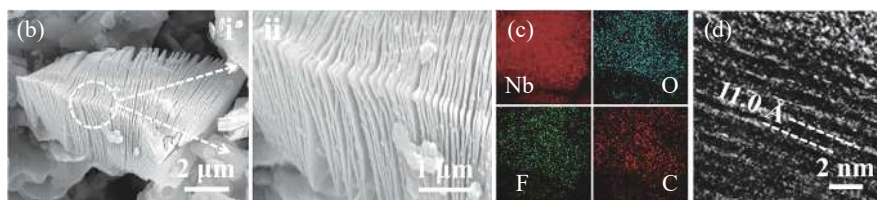
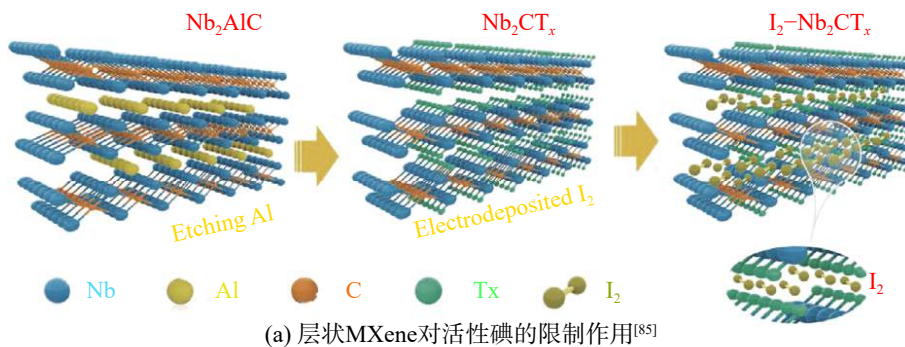
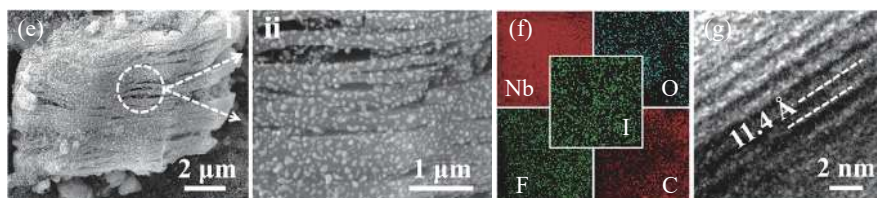


图8 金属氮化物的合成示意图

Fig. 8 Schematic illustration of the preparation of metal nitrides



(b)~(d) MXene的形貌、组成及层间距^[85]



(e)~(g) 负载碘后MXene的形貌、组成及层间距^[85]

图9 层状 MXene 的形貌及对活性碘的限制作用示意图

Fig. 9 Morphology of layered MXene and the schematic illustration of MXene for restricting active iodine

3 有机物

有机物具有较为丰富的孔隙结构和官能团, 也可被用来当作碘载体材料, 目前已被报道的有机物包括类普鲁士蓝、淀粉、ZIF 等。

3.1 类普鲁士蓝

类普鲁士蓝具有充足的孔隙率、严格有序的微孔通道、较高的过渡金属电催化活性等特征^[90-91], 其较小的交联孔尺寸和对碘的强烈化学吸附能促进电子/离子传输、提高碘的利用率及限制多碘离子的溶

解及扩散^[92-94]。Ma等^[92]首次将类普鲁士蓝物质作为锌碘电池中碘载体材料,研究表明:类普鲁士蓝中存在的金属组分,如铁和钴等能作为多碘离子转化反应的催化活性中心,提高碘单质的利用效率并使碘单质直接转化为 I^- ;获得的锌碘电池倍率性能优异($20.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $151.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环稳定性强($4.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环2 000圈后比容量保持率为80.2%)。相似的,Gao等^[93]将 I^- 嵌入的类普鲁士蓝直接用作碘正极材料(图10(a)),理论计算和电化学表征均证实铁-碘键能够降低各种多碘离子的电化学反应能垒、提高 I^- 氧化反应动能,进而抑制多碘离子的穿梭效应;电化学测试表明锌碘电池具有超高的倍率性能($10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量为 $197.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环稳定性($4.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环1 500圈后比容量保持率为94%)。Wang等^[94]研究也表明,类普鲁士蓝可作为锌碘电池中优异的碘载体材料,能很好地限制多碘离子的溶解及穿梭。

3.2 淀粉

淀粉也可作为良好的碘载体材料,主要是由于淀粉中存在的双螺旋结构能很好地限制多碘离子的溶解及扩散。Zhang等^[95]率先采用淀粉承载

碘活性物质(图10(b)),研究表明:淀粉能牢牢吸附多碘离子,在电化学反应过程中 I_3^- 占主导,且淀粉中的双螺旋结构对 I_3^- 的吸附能力相较于 I_2 更强,因此淀粉作为载体材料时能有效抑制多碘离子的穿梭效应(图10(c));在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时电池比容量为 $182.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下锌碘电池能够稳定循环50 000圈。Zhao等^[96]也证实淀粉能够显著地限制多碘离子的溶解及穿梭效应,提高锌碘电池的电化学性能。

除上述物质外,其他有机物也可作为碘载体材料^[97-98]。He等^[97]采用溶剂热法制备ZIF-90并将其直接作为碘载体材料,研究表明:ZIF-90中大量存在的含氮功能团能够强烈吸附各种碘组分,同时含有1对孤对电子的氮原子能够加快碘单质和 I^- 之间的转化反应速率;锌碘电池在 $4.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量为 $120.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $20.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量达 $86.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环65 000圈后,比容量保持率高达91.7%。这些研究为进一步设计和采用有机物基碘载体材料指明了方向。

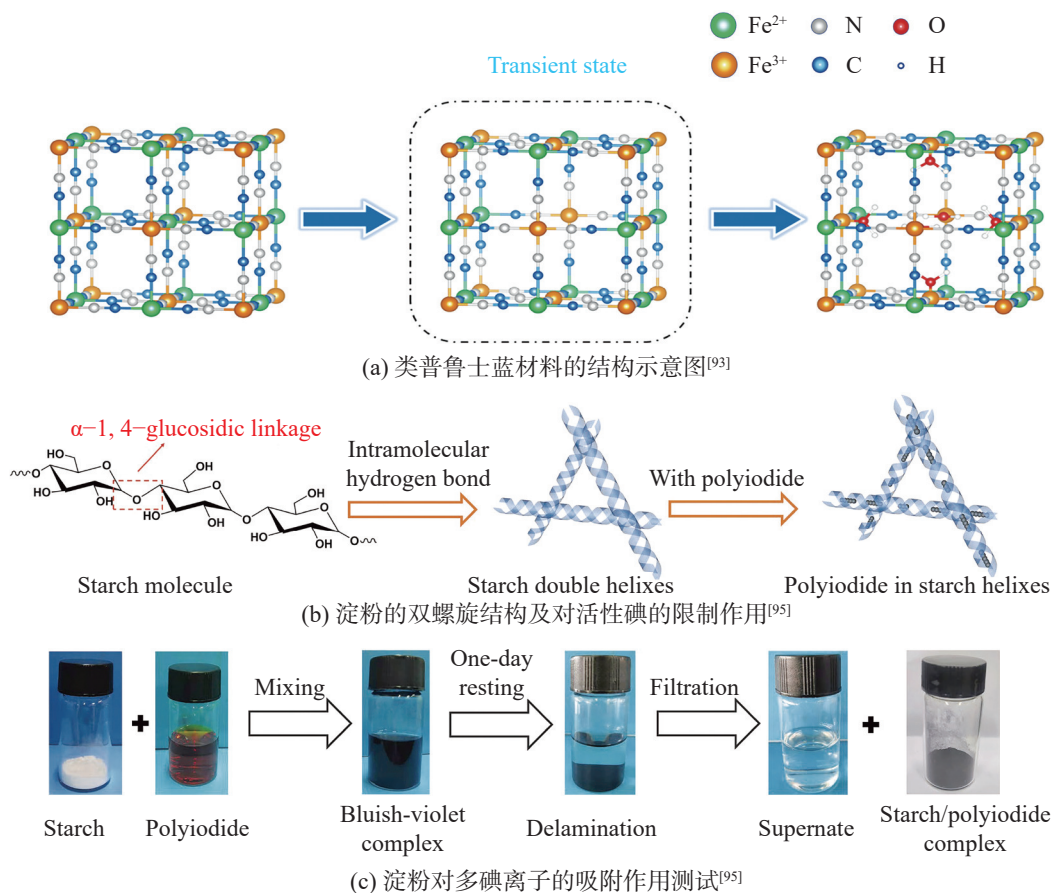


图10 有机物类材料用作碘载体材料的示意图

Fig. 10 Schematic illustration of organic materials for serving as iodine hosts

4 聚合物

导电聚合物具有较高的电子导电性、完整的孔隙结构等特征,可被用作碘载体材料^[99-101]。Wei等^[99]制备了1种聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT-PSS)有机物以承载和限制碘活性组分,研究表明:PEDOT-PSS载体材料中丰富的微孔结构能够物理限域多碘离子的溶解及扩散,同时结构中大量暴露的含硫、含氧官能团对多碘离子具有很强的化学吸附作用,协同锚定多碘离子并阻止其穿梭;在 $2.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $162.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 倍率下循环20 000圈后,容量衰减率仅为每圈0.003 4%。同时,Li等^[100]制备了一种阳离子的纤维素纳米线作为碘载体材料,研究表明:纤维素纳米线表面存在的大量正电荷能够同时提高碘担载量和有效抑制多碘离子的穿梭效应;锌碘电池在碘担载量为 $14.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,比容量高达 $182.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应面积比容量为 $2.6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$,在 $2.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下能够稳定循环3 000圈,即使将工作温度提高到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,锌碘电池仍能表现出较稳定的长循环性能(可达2 000圈)。另外,Zeng等^[101]也证实将多碘离子锚定在导电聚合物聚苯胺表面能够有效抑制多碘离子在电解液中的溶解,这主要归因于聚苯胺结构中存在的大量官能团能够强烈吸附多碘离子。以上研究均表明,聚合物能够作为锌碘电池中有效的碘载体材料。

总之,在锌碘电池中采用载体材料限制/抑制中间产物多碘离子的溶解和扩散是1种简单有效的策略。从对多碘离子穿梭效应的抑制效果看,已被报道的各种载体材料均具有自身的优势。碳材料,特别是多孔碳材料,可作为活性碘的良好载体,能够承载碘和抑制多碘离子的溶解及扩散,但还不足以有效抑制多碘离子的穿梭效应,具有其局限性。将金属化合物镶嵌在多孔碳骨架中能够很大程度上缓解多孔碳材料的不足,如催化多碘离子间快速转化,但目前已报道的金属单原子和金属氮化物,其合成步骤较繁琐,不利于大规模制备及实用。有机物类具有比普通多孔碳材料更适合的孔隙结构,能够高效地限制多碘离子,防止其扩散及穿梭。然而,有机物类碘载体材料的电子导电性极低,会降低活性碘的有效利用率,进而恶化锌碘电池的电化学性能,特别是高倍率性能。因此,单一的载体材料不可避免地存在某些缺陷,且会直接影响锌碘电池的电化学性能。将2种或几种载体材料有效结合是比较可行的解决途径,可协同利用各类载体材料的组成和结构

优势,解决锌碘电池中间产物遇到的问题。

5 结论与展望

锌碘电池由于具有安全性高、比容量高、能量密度高、锌和碘储量丰富、成本低廉等显著优势被认为是新一代能源存储与转换器件。然而,锌碘电池工作时存在的中间产物导电性极低、易溶解于电解液、多碘离子转化反应动力学缓慢及发生穿梭效应等问题限制了锌碘电池的实际应用,将碘活性组分限制在载体材料中能够很大程度解决上述问题。本文从载体材料的设计构筑、工作原理和电化学性能等方面综述各种碘载体材料的研究进展,尽管锌碘电池载体材料的研究取得系列显著成果,但仍有一些关键问题有待解决。

1) 亟需弄清锌碘电池的工作机理。目前,普遍被接受的观点认为,锌碘电池的工作原理与新型锂硫电池相似,碘正极在电化学反应过程中需经历由固态向液态的相转化,这会导致液态中间产物溶解于水系电解液,以致发生多碘离子的扩散及穿梭效应。然而,当前对于锌碘电池工作机理的深层次研究较少,缺乏对中间产物精确转化过程的理解与认识。因此,亟需使用各种先进表征(同步辐射、二次离子质谱等)手段与原位测试(原位紫外可见光谱、原位拉曼光谱、原位透射电镜等)方法对锌碘电池的工作过程进行实时跟踪监测,进一步探讨锌碘电池的工作机理。

2) 需要明确碘载体材料的基本要求,设计构筑理想的微纳结构。使用载体材料能够在一定程度上解决锌碘电池中碘正极的问题,目前报道的碘载体材料包括碳基材料、金属单原子、金属氮化物、有机物、聚合物等。然而,总体看,可用作碘载体的材料种类依然严重受限,需要明确哪些或哪类物质适合作碘载体材料。另外,碳基材料、金属单原子、金属氮化物作为碘载体材料时主要侧重于其组成和结构特征,有机物和聚合物主要侧重于其自身存在的各种官能团,需要明确载体材料的特点,便于进一步设计构筑理想化的微纳结构载体材料。

3) 需要运用理论模拟手段开发新型碘载体材料。当前,金属化合物中已被证实可用于碘载体材料的主要有金属单原子、金属氮化物等,考虑到其工作机理与锂硫电池相似,在锂硫电池中普遍可用的高效载体材料,如金属氧化物、金属硫化物等是否适用于锌碘电池还需进一步探讨。因此,需要运用理论计算方法对上述可能性进行系统模拟,探究

这些物质在锌碘电池充放电过程中对多碘离子转化反应的影响,如结合方式、吸附能、吉布斯自由能等,指导开发潜在的新型碘载体材料。

4)亟需提高锌碘电池碘正极中的碘担载量。与锂硫电池的研究相似,锌碘电池的能量密度与碘正极中的碘担载量密切相关。然而,当前碘复合物中碘的质量分数普遍低于40%,且对于碘正极的研究主要集中在较低的碘担载量($0.8\sim 2.0\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),导致获得的能量密度极低。为提高实际应用价值,需要提高正极中的碘担载量($>10.0\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),以提升锌碘电池的能量密度。同时,考虑到锌碘电池中的锌负极枝晶、电解液消耗等关键问题^[102-103],需要尽可能降低锌碘电池中碘正极的电解液使用量,减少电化学反应过程中可能出现的副反应。

参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1):19-29.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058):928-935.
- [3] YASIN G, ARIF M, MA J, et al. Self-templating synthesis of heteroatom-doped large-scalable carbon anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9:1058-1069.
- [4] MURDOCK B, TOGHILL K, TAPIA-RUIZ N. A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39):2102028.
- [5] CHEN H, LI X, FANG K, et al. Aqueous zinc-iodine batteries: from electrochemistry to energy storage mechanism[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(41):2302187.
- [6] LIN D, LI Y. Recent advances of aqueous rechargeable zinc-iodine batteries: challenges, solutions, and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23):2108856.
- [7] BRUCE P, FREUNBERGER S, HARDWICK L, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11:19-29.
- [8] MANTHIRAM A, FU Y, CHUNG S, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Review*, 2014, 114(23):11751-11787.
- [9] MANTHIRAM A, FU Y, SU Y. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5):1125-1134.
- [10] DONG H, SELLATHURAI A, BARZ D. An ion exchange membrane-free, ultrastable zinc-iodine battery enabled by functionalized graphene electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55:680-690.
- [11] LEE J, SRIMUK P, FLEISCHMANN S. Nanoconfinement of redox reactions enables rapid zinc iodide energy storage with high efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5:12520-12527.
- [12] ZOU Y, LIU T, DU Q, et al. A four-electron Zn-I₂ aqueous battery enabled by reversible $\Gamma/\Gamma_2/\Gamma^+$ conversion[J]. *Nature Communications*, 2021, 12:170.
- [13] AIZUDIN M, FU W, POTTAMMEL R, et al. Recent advancements of graphene-based materials for zinc-based batteries: beyond lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(2):2305217.
- [14] SHE L, CHENG H, YUAN Z, et al. Rechargeable aqueous zinc-halogen batteries: fundamental mechanisms, research issues, and future perspectives[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(8):2305061.
- [15] 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(12):2674-2680.
- [16] JI Y, XIE J, SHEN Z, et al. Advanced zinc-iodine batteries with ultrahigh capacity and superior rate performance based on reduced graphene oxide and water-in-salt electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(10):2210043.
- [17] ZHANG L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38:2520-2531.
- [18] ZHAI Y, DOU Y, ZHAO D, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42):4828-4850.
- [19] LI W, LIU J, ZHAO D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016(1):16023.
- [20] PEI Z, ZHU Z, SUN D, et al. Review of the Γ/Γ_3^- redox chemistry in Zn-iodine redox flow batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 141:111347.
- [21] YANG Y, LIANG S, ZHOU J. Progress and prospect of zinc-iodine battery[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 30:100761.
- [22] SHE Z, KIBSGAARD J, DICKENS C, et al. Combining

- theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321):4998.
- [23] WANG S, WANG Z, CHEN F, et al. Electrocatalysts in lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16:4438-4467.
- [24] DUTTA S, BHAUMIK A, WU K. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7:3574-3592.
- [25] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7:1250-1280.
- [26] WANG Q, YAN J, FAN Z. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9:729-762.
- [27] DREYER D, PARK S, BIELAWSKI C, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 39:228-240.
- [28] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35):3906-3924.
- [29] CHOI B, YANG M, HONG W, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5):4020-4028.
- [30] HU H, ZHAO Z, WAN W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2012, 25(15):2219-2223.
- [31] 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.
- [32] PARK H, BERA R, RYOO R. Microporous 3D graphene-like carbon as iodine host for zinc-based battery-supercapacitor hybrid energy storage with ultrahigh energy and power densities[J]. *Advanced Energy Sustainability Research*, 2021, 2(10):2100076.
- [33] NIU S, ZHAO B, LIU D. High-performance Zn-I₂ batteries enabled by a metal-free defect-rich carbon cathode catalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(21):25558-25566.
- [34] GONG Y, LI D, LUO C, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19:4132-4140.
- [35] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(33):4473-4498.
- [36] CHEN M, ZHU W, GUO H, et al. Tightly confined iodine in surface-oxidized carbon matrix toward dual-mechanism zinc-iodine batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 59:102760.
- [37] HOU Y, ZHU C, WANG Q, et al. ~2.5 nm pores in carbon-based cathode promise better zinc-iodine batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(5):108697.
- [38] MA T, DAI S, JARONIEC M, et al. Metal-organic framework derived hybrid Co₃O₄-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2014, 136(39):13925-13931.
- [39] XIA W, MAHMOOD A, ZOU R, et al. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8:1837-1866.
- [40] SHEN K, CHEN X, CHEN J, et al. Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(9):5887-5903.
- [41] PHAN A, DOONAN C, URIBE-ROMO F, et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(1):58-67.
- [42] MA L, CHEN H, WU J, et al. Recent progress on zeolitic imidazolate frameworks and their derivatives in alkali metal-chalcogen batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(2):2103152.
- [43] XU J, WANG J, GE L, et al. ZIF-8 derived porous carbon to mitigate shuttle effect for high performance aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610:98-105.
- [44] 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.
- [45] LIU T, WANG H, LEI C, et al. Recognition of the catalytic activities of graphitic N for zinc-iodine batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 53:544-551.
- [46] 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(33):2105063.
- [47] HE Y, LIU M, CHEN S, et al. Shapeable carbon fiber networks with hierarchical porous structure for high-

- performance Zn-I₂ batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(2):391–398.
- [48] HOU Y, KONG F, WANG Z, et al. High performance rechargeable aqueous zinc-iodine batteries via a double iodine species fixation strategy with mesoporous carbon and modified separator[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629:279–287.
- [49] DING S, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. *Chemical Society Review*, 2013, 42:548–568.
- [50] FENG X, DING X, JIANG D. Covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Review*, 2012, 41:6010–6022.
- [51] ZHANG P, LI J, ZHANG S, et al. Toward shuttle-free Zn-I₂ battery: anchoring and catalyzing iodine conversion by high-density P-doping sites in carbon host[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(3):2306359.
- [52] HE J, HONG H, HU S, et al. Chemisorption effect enables high-loading zinc-iodine batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 119:109096.
- [53] WANG J, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22:23710–23725.
- [54] CHEN L, ZHANG X, LIANG H, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8):7092–7102.
- [55] GONG Z, SONG C, BAI C, et al. Anchoring high-mass iodine to nanoporous carbon with large-volume micropores and rich pyridine-N sites for high-energy-density and long-life Zn-I₂ aqueous battery[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(2):556–566.
- [56] ZHANG Y, ZHANG X, LI X, et al. Enabling high-areal-capacity zinc-iodine batteries: Constructing high-density microporous carbon framework with large surface area[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2024, 976:173041.
- [57] ZHANG X, LI X, SUN M, et al. Nitrogen-doped oxygen-rich porous carbon framework towards aqueous zinc ion hybrid capacitors and zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 952:117965.
- [58] LI G, YAN L, LYU M, et al. Spongy porous carbon nanosheets obtained by one-step oxidation-activation of asphalt with KHC₂O₄ activator: application in the cathode of zinc storage devices[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 909:168519.
- [59] WANG H, SHAO Y, MEI S, et al. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials[J]. *Chemical Review*, 2020, 120(17):9363–9419.
- [60] ZHAO Z, SUN L, LI Y, et al. Polymer-derived carbon materials for energy storage devices: a mini review[J]. *Carbon*, 2023, 210:118066.
- [61] LIU W, LIU P, LYU Y, et al. Advanced Zn-I₂ battery with excellent cycling stability and good rate performance by a multifunctional iodine host[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2022, 14(7):8955–8962.
- [62] YU D, KUMAR A, NGUYEN T, 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(36):13769–13776.
- [63] SUN Z, HAN X, WANG D. Zinc-iodine battery-capacitor hybrid device with excellent electrochemical performance enabled by a robust iodine host[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 62:106857.
- [64] XU Y, LI Y, JIA H, et al. Hierarchical mesoporous carbon firmly confined iodine for high performance zinc-iodine batteries[J]. *Materials Letters*, 2023, 353:135241.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] CHAI S, YAO J, WANG Y, et al. Mediating iodine cathodes with robust directional halogen bond interactions for highly stable rechargeable Zn-I₂ batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439:135676.
- [68] YAN L, LIU T, ZENG X, et al. Multifunctional porous carbon strategy assisting high-performance aqueous zinc-iodine battery[J]. *Carbon*, 2022, 187:145–152.
- [69] YANG X, WANG A, QIAO B, et al. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8):1740–1748.
- [70] MA L, ZHU G, WANG D, et al. Emerging metal single

- atoms in electrocatalysts and batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(42):2003870.
- [71] WANG Y, SU H, HE Y, et al. Advanced electrocatalysts with single-metal-atom active sites[J]. *Chemical Review*, 2020, 120(21):12217–12314.
- [72] ZHANG Q, GUAN J. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31):2000768.
- [73] WANG P, XI B, HUANG M, et al. Emerging catalysts to promote kinetics of lithium–sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(7):2002893.
- [74] LIU M, CHEN Q, CAO X, et al. Physicochemical confinement effect enables high-performing zinc–iodine batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(47):21683–21691.
- [75] YANG X, FAN H, HU F, et al. Aqueous zinc batteries with ultra-fast redox kinetics and high iodine utilization enabled by iron single atom catalysts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15:126.
- [76] MA L, ZHU G, WANG Z, et al. Long-lasting zinc–iodine batteries with ultrahigh areal capacity and boosted rate capability enabled by nickel single-atom electrocatalysts[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(11):5272–5280.
- [77] LEE J, LEE W, BACK S, et al. Activating iodine redox by enabling single-atom coordination to dormant nitrogen sites to realize durable zinc–iodine batteries[J]. *EES Catalysis*, 2024, 2:276–285.
- [78] YANG F, LONG J, YUWONO J, et al. Single atom catalysts for triiodide adsorption and fast conversion to boost the performance of aqueous zinc–iodine batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16:4630–4640.
- [79] GUO C, CAO Y, GAO Y, et al. Cobalt single-atom electrocatalysts enhanced by hydrogen-bonded organic frameworks for long-lasting zinc–iodine batteries[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, [2024–01–11]. <https://doi.org/10.1002/adfm.202314851>.
- [80] ZHONG Y, XIA X, SHI F, et al. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion[J]. *Advanced Science*, 2015, 3(5):1500286.
- [81] WANG H, LI J, LI K, et al. Transition metal nitrides for electrochemical energy applications[J]. *Chemical Society Review*, 2021, 50:1354–1390.
- [82] CHEN Q, CHEN S, MA J, et al. Synergic anchoring of Fe₂N nanoclusters on porous carbon to enhance reversible conversion of iodine for high-temperature zinc–iodine battery[J]. *Nano Energy*, 2023, 117:108897.
- [83] DING S, CHEN Q, CHEN S, et al. The dispersion of iron nitride among porous carbon fibers to enhance redox conversion for high-performance zinc–iodine batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34:108232.
- [84] CHEN S, HE Y, DING S, et al. In situ formation of tungsten nitride among porous carbon polyhedra for high performance zinc–iodine batteries[J]. *Journal of the Physical Chemical C*, 2023, 127(16):7609–7617.
- [85] LI X, LI N, HUANG Z, et al. Enhanced redox kinetics and duration of aqueous I₂/I⁻ conversion chemistry by MXene confinement[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(8):2006897.
- [86] DU Y, KANG R, JIN H, et al. Lithiation enhances electrocatalytic iodine conversion and polyiodide confinement in iodine host for zinc–iodine batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(45):2304811.
- [87] 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(24):2300922.
- [88] WU J, YANG J, ZHANG B, et al. Immobilizing polyiodides with expanded Zn²⁺ channels for high-rate practical zinc–iodine battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 14(3):2302738.
- [89] GAO Y, GAO S, PANG X, et al. Enhanced redox kinetics of iodine electrocatalyzed by cobalt (II) phthalocyanine for high-performance zinc–iodine battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 464:142923.
- [90] QIAN J, WU C, CAO Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17):1702619.
- [91] WANG L, HAN Y, FENG X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: batteries and supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307:361–381.
- [92] 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*, 2021, 60(7):3791–3798.
- [93] 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(17):2211979.
- [94] WANG M, MA J, ZHANG H, et al. Bidirectional confined redox catalysis manipulated quasi-solid iodine conversion for shuttle-free solid-state Zn-I₂ battery[J]. *Small*, 2023,20(12):2307021.
- [95] ZHANG S, HAO J, LI H, et al. Polyiodide confinement by starch enables shuttle-free Zn-iodine batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23):2201716.
- [96] ZHAO D, ZHU Q, ZHOU Q, et al. Enhancing I⁰/I⁻ conversion efficiency by starch confinement in zinc-iodine battery[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024,7(1):e12522.
- [97] HE J, MU Y, WU B, et al. Synergistic effects of Lewis acid-base and Coulombic interactions for high-performance Zn-I₂ batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17:323-331.
- [98] 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(13):2105598.
- [99] WEI F, XU H, ZHANG T, et al. Mesoporous poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) as efficient iodine host for high-performance zinc-iodine batteries[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(20): 20643-20653.
- [100] LI Z, CAO W, HU T, et al. Deploying cationic cellulose nanofiber confinement to enable high iodine loadings towards high energy and high-temperature Zn-I₂ battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 63(5):2317652.
- [101] 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(38):14280-14285.
- [102] 汪建华, 刘馨, 陈立锋. 碳材料在水系锌离子电池负极中的应用研究进展[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2023, 40(3):275-287.
- [103] NIE C, WANG G, WANG D, et al. Recent progress on Zn anodes for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(28):2300606.

责任编辑:何莉