

引用格式:王鹏,张桂林,唐晶晶,等.水系锌离子电池正极材料研究进展[J].有色设备,2024,38(3):1-9.

WANG Peng, ZHANG Guilin, TANG Jingjing, et al. Advances of cathode materials in aqueous zinc-ion batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(3): 1-9.

# 水系锌离子电池正极材料研究进展

王鹏<sup>2</sup>, 张桂林<sup>1</sup>, 唐晶晶<sup>1</sup>, 杨娟<sup>1</sup>, 周向阳<sup>1\*</sup>

(1. 中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410083; 2. 湖南宸宇富基新能源材料有限公司, 湖南常德 415000)

**[摘要]** 水系锌离子电池(AZIBs)以其高安全性和低成本优势被认为是后锂离子电池时代最具竞争力的储能设备之一。正极材料作为存储载流子( $Zn^{2+}$ )的主体,决定了水系锌离子电池的充放电容量,对AZIBs的循环性能和能量密度等性能起着至关重要的作用。本文总结了AZIBs的主要正极材料体系、存在的问题和可行的改性策略,为开发优异性能的正极材料提供参考。

**[关键词]** 水系锌离子电池; 锰氧化物; 钒氧化物; 有机化合物; 普鲁士蓝类似物

**[中图分类号]** TM911 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)03-0001-09

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.001

## 0 引言

随着能源短缺问题的增强,太阳能、风能、潮汐能等可再生新能源将逐渐成为未来的主要能源体系,但这些新能源仍然受限于不稳定、间歇性和地域性等问题<sup>[1]</sup>。为解决这些问题,人们开发了抽水蓄能、飞轮储能和二次电池等储能技术,其中二次电池具有设备小、易搬运、受限因素少等优势,能有效地解决新能源的间歇性和不稳定性问题,是实现清洁可再生能源的合理高效利用的好方法<sup>[1-4]</sup>。特别是在新时代“碳达峰,碳中和”背景下,二次电池在能源系统中的重要地位日益凸显,将成为未来智能能源系统的重要组成部分<sup>[5]</sup>。目前已得到广泛商业化应用的锂离子电池存在价格高、安全性能差、生产环境苛刻、锂资源有限、原料毒性高等问题,因而不适用于大规模储能系统(ESS)的应用<sup>[6,7]</sup>。铅酸电池作为储能设备之一,也因其使用寿命短、能量密度

低、尺寸较大及铅导致的健康问题等受到质疑<sup>[8]</sup>。因而需要开发出资源丰富,且具有无毒的原料、制备工艺简易、安全性高、能量密度和容量高、成本较低等优点的二次电池。

在目前广泛开发的二次电池(如多价离子电池、钠离子电池和金属空气电池、等)中,水系锌离子电池(AZIBs)具有成本低、理论比容量高(体积比容量为 $5\ 855\ \text{mAh}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,质量比容量为 $820\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、较低的氧化还原电势( $-0.76\ \text{V vs. SHE}$ )和合适的电学活性等独特优势,被认为是最有前途的大规模储能系统<sup>[9-10]</sup>。而正极作为AZIBs的重要组成部分之一,是增加AZIBs性能的关键环节,已被证明正极对AZIBs的循环性能和能量密度等性能起着至关重要的作用<sup>[11]</sup>。然而AZIBs中 $Zn^{2+}$ 较高的电荷密度使其与正极宿主之间存在强相互作用,加大了对正极材料结构的要求,合适正极材料的稀缺限制了AZIBs的实际应用潜力<sup>[5]</sup>。因此本论文总结了水系锌离子电池最重要的五种正极材料体系,归纳了各正极材料的优缺点和研究进展,并对正极材料进行总结与展望。

## 1 水系锌离子电池工作原理及面临的挑战

AZIBs的机理类似于锂离子电池的“摇椅机制”,放电时,锌金属负极失去电子发生 $Zn^{2+}$ 的剥离,并以六水合锌离子 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形式迁移至

[收稿日期] 2024-03-18

[第一作者] 王鹏(1968—),男,湖南桃江人,学士,主要研究方向为电池材料开发及器件结构优化。

[通信作者] 周向阳(1969—),男,湖南桃江人,二级教授,主要研究方向为材料冶金与电化学工程。

[基金项目] 湖南省科技创新计划资助,湖湘青年英才(2021RC3006)。

正极侧,经过脱溶剂化后嵌入正极材料中,同时正极材料得到电子发生物质转化,从而实现能量释放;充电时则相反,正极失去电子并脱出锌离子,负极得到电子并发生  $\text{Zn}^{2+}$  的沉积,以此实现能量存储<sup>[12]</sup>。

得益于金属锌的理论容量大、天然储量丰富(约为 Li 金属资源储量的 300 倍)、水溶液电解质不易燃等特点,水系锌离子电池被认为是后锂离子电池时代最具竞争力的竞争者之一,有望应用于大规模储能设备和大功率电器中<sup>[13]</sup>。但金属锌和水溶液电解质带来好处的同时也为 AZIBs 的各个组分带来了一些致命的问题,主要包括:①“锌枝晶”问题,锌负极的表面不均匀及“尖端效应”会导致  $\text{Zn}^{2+}$  在锌负极表面不均匀沉积,产生锌枝晶并不断生长,可能会刺穿隔膜造成短路;②锌负极的自腐蚀和析氢副反应,使得 Zn 负极腐蚀钝化,库伦效率降低,并会出现漏气现象,或造成“鼓包”引发安全隐患<sup>[14-15]</sup>;③正极溶解问题,AZIBs 的主要正极材料(锰基化合物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物、层状硒化物)在循环过程中与水系电解液接触时会发生副反应,部分溶解到电解液中,导致正极材料结构崩溃和容量衰减<sup>[16]</sup>;④缓慢动力学问题,二价  $\text{Zn}^{2+}$  具有更高的电荷密度,会与正极材料形成强相互作用力,导致缓慢的扩散动力学及  $\text{Zn}^{2+}$  的不完全脱出;⑤电化学窗口(ESW)较窄问题,水溶液的 ESW 较窄( $\sim 1.23\text{ V}$  vs. SHE),限制了 AZIBs 的工作电压,且由于  $\text{H}_2\text{O}$  的分解导致寿命较短<sup>[17-18]</sup>。这些问题导致 AZIBs 的库伦效率较差,容量衰减迅速,能量密度低,循环寿命较低,无法满足其实际应用,限制了 AZIBs 的商业规模化应用。

正极材料在很大程度上决定着 AZIBs 的性能,然而目前所应用的正极材料大多受限于结构崩溃、材料溶解和低导电率等问题,仍需更进一步改性以开发出兼具高能量密度和长循环寿命的正极材料。理想的正极材料要求满足以下基本要求:①低成本、环境友好;②稳定的结构;③含有  $\text{Zn}^{2+}$  扩散通道和存储位点;④优异的导电性能<sup>[19-20]</sup>。目前研究者们已在正极材料开发、正极材料改性策略和机理探究上取得了一定的成果,但仍存在许多限制。当前 AZIBs 的正极材料主要有 Mn 氧化物、V 氧化物、普鲁士蓝类似物、有机化合物及转化型正极<sup>[19]</sup>等,这几种正极材料因其结构、特点和反应机理的不同,在

AZIBs 中具有不同的性能和特点,目前已有大量关于这几种正极材料的研究。本文总结归纳这些正极材料体系的特点、电化学性能和储能机理,并且提出了其现面临的挑战和未来的发展趋势,为开发高能长循环寿命正极材料的发展和研究提供有效指导。

## 2 正极材料研究现状

### 2.1 锰氧化物正极材料

锰氧化物作为较早应用于 AZIBs 的正极材料,以成本低、结构多样化、环境友好、理论比容量高、工作电压高(约  $1.3\text{ V}$  vs.  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ) 和较多的价态等优势被认为是 AZIBs 最具应用潜力的正极材料之一<sup>[21]</sup>。大多数锰氧化物正极通过  $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$  共嵌入机理和  $\text{Mn}^{2+}$  溶解/再沉积反应机理实现能量存储与释放,具有较高的理论比容量(单电子反应  $308\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 双电子反应  $616\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。例如 Yang 等以  $\text{Ba}^{2+}$  预嵌入的  $\delta\text{-MnO}_2$  为正极材料通过实验证明了  $\text{Mn}^{2+}$  溶解/再沉积反应和  $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$  共嵌入共同作用的机理,所设计的  $\text{Ba-MnO}_2$  具有更大的层间距,可以确保离子快速扩散通道,实现快速电化学动力学,显示出优异的电化学性能。表现出良好的长期循环耐久性,在  $0.3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下经过 140 次循环后具有  $534\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的相对稳定容量<sup>[22]</sup>。Zhang 等通过电沉积结合等离子体处理方法制备了富含氧空位的  $\varepsilon\text{-MnO}_{2-x}$  纳米片,该正极通过  $\text{Mn}^{2+}$  溶解/再沉积机制在  $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下实现了  $337\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  放电比容量<sup>[23]</sup>。

虽然锰氧化物正极材料具有较高的应用价值,但其仍存在许多问题,(1)缓慢电荷转移动力学问题,电导率为  $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 电子传递速率较差。 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的缓慢去溶剂化过程及二价  $\text{Zn}^{2+}$  引起的强静电斥力,导致固态扩散动力学与单价载流子相比缓慢<sup>[24]</sup>; (2)活性物质溶解问题,锰氧化物会通过还原或 Jahn-Teller 效应自发转化为  $\text{Mn}^{2+}$  溶解到电解液中,导致活性物质减少和容量衰减<sup>[24]</sup>; (3)惰性副产物产生和累积问题,由于析氢副反应和不可逆  $\text{Mn}^{3+}$  的歧化反应电解液中  $\text{H}^+$  逐渐被消耗,导致 pH 值起伏,会产生惰性副产物( $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{O}$  和碱式硫酸锌等)<sup>[24-25]</sup>; (4)结构崩溃问题, $\text{Zn}^{2+}$  的尺寸较大( $0.76\text{ \AA}$ ),且具有很强的静电相互作用力,因此会与电负性原子(即氧原子)紧密结合。因此在  $\text{Zn}^{2+}$  嵌入/脱出过程中,锰氧化物材料内部会产生较大的应力,导致锰氧化物结构崩溃或相变<sup>[24]</sup>。

上述问题会导致锰氧化物//锌电池退化甚至失效,为解决这些问题,最大限度发挥锰氧化物正极材料的电化学性能,促进其实际应用,研究者们已探索出各种有效的策略,包括预嵌入工程、杂原子掺杂工程、表面涂层工程、导电材料复合和缺陷工程等。Zhang 等使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)预插层  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ,通过结构表征和理论计算证实 PVP- $\text{MnO}_2$ 具有梯田状杂化超晶格结构和明显的晶格扩展。所设计的 PVP- $\text{MnO}_2$ 表现出突出的比容量( $0.125 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为  $317.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、显著的倍率性能( $12.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为  $106.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和高电流密度下优异的循环稳定性( $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 2 万次后容量保持率为 100%)<sup>[26]</sup>。Li 等通过简单的原位工程策略实现了 N 掺杂碳与层状  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的有效结合,制备出具有三维核壳分层结构的电极材料  $\text{MnO}_2@ \text{NC}$ 。复合电极  $\text{MnO}_2@ \text{NC}$  在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下具有  $325 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆比容量,在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时具有  $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的超高倍率性能<sup>[27]</sup>。Zheng 等制备了富含氧空位的  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ( $\text{O}_d$ ) 纳米棒,氧空位可以作为 p 型掺杂剂,提高了  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的导电性和对  $\text{H}^+$  的吸附能力。以  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ( $\text{O}_d$ ) 为正极的 AZIBs 具有优异的倍率性能和循环稳定性(在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 800 次后

仍可达到  $171 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  比容量和 88.9% 的容量保持率)<sup>[28]</sup>。

## 2.2 钒氧化物正极材料

钒氧化物具有丰富的氧化态、多样的晶体结构和较大的开放框架,与锰氧化物正极相比,钒氧化物具有更高的比容量、更优异的倍率性能和循环性能,因而被广泛报道为 AZIBs 的正极材料<sup>[20,24]</sup>。目前已被报道应用于 AZIBs 的钒氧化物正极有  $\text{V}_2\text{O}_5$  及其衍生物、单斜层状钒酸盐 ( $\text{AV}_3\text{O}_8$ ; A 为 Li、K 或  $\text{H}_2$ )、层状钒酸盐  $\text{B}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (B 为 Na、Ca 和 K 等)、 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 、单斜隧道型  $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  等。大多数钒氧化物的结构为层状结构,少数为隧道结构,如图 1 所示。 $\text{V}_2\text{O}_5$  的层间距为  $5.8 \text{ \AA}$ ,足以储存  $\text{Zn}^{2+}$ ,能贡献  $589 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  理论比容量。而  $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$  层间存在结构水分子,通常具有较大的层间距。 $\text{VO}_2$  为  $[\text{VO}_6]$  畸变八面体构成的隧道结构,隧道尺寸为  $8.2 \text{ \AA} \times 8.2 \text{ \AA}$ 。斜晶型  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  可以看作是  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$  的杂化结构,具有  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  混合价态的性质,具有较好的导电性。钒酸盐可视为钒氧化物的离子掺杂衍生物,不同半径和数量的掺杂离子可以给钒酸盐带来不同的结构,并增大钒酸盐的层间距<sup>[29-30]</sup>。

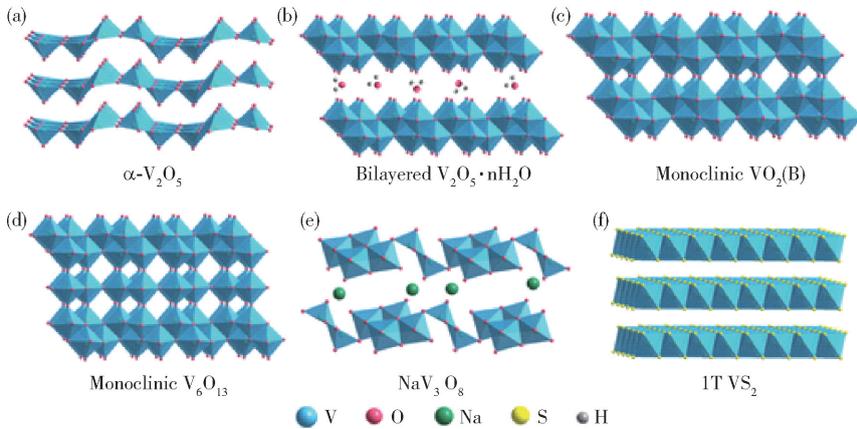


图 1 不同钒氧化物正极的晶体结构示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of crystal structures of different vanadium oxide cathodes<sup>[29]</sup>

然而,钒氧化物正极仍然存在一些限制,主要包括以下问题:①钒氧化物氧化还原电位低,使得其工作电压较低( $0.8 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$ );② $\text{Zn}^{2+}$  与 V-O 层之间强静电排斥力导致  $\text{Zn}^{2+}$  储存动力学迟缓;③  $\text{Zn}^{2+}$  嵌入/脱出导致结构畸变;④钒氧化物在水系电解液中与  $\text{H}^+$  反应,发生钒溶解 ( $1/2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) +$

$\text{H}^+ = \text{VO}_2 + (1) + 1/2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[30]</sup>。这些问题导致了钒氧化物正极不理想的循环寿命和容量衰减,为了改善钒氧化物的这些问题,研究者们提出了离子掺杂、结构优化、碳层包覆、引入阳离子空位和阴离子空位等有效策略。Yuan 等构建了一种 Co 原子掺杂和 N 掺杂碳 (Co-N-C) 层包覆的  $\text{VO}_2$  超薄纳米带,并将

其应用于 AZIBs 中,缓解了 VO<sub>2</sub>结构的崩溃,提高了 Zn<sup>2+</sup> 扩散速率,提升了 AZIBs 的容量和稳定性,在 1 A·g<sup>-1</sup> 下表现出 418.7 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量,在 20 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下表现出 8 000 次循环的高稳定性<sup>[31]</sup>。Jiang 等通过简单的水热和淬火方法设计了“双离子(Li 和 Mn)序插”的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米带(Li@ Mn-VO),扩大了层间距,并在重建 Li@ MnVO 材料的次表面同时产生氧缺陷,从而改善了离子扩散率、插层赝电容和快速电荷转移能力,使基于 Li@ MnVO 正极的 AZIBs 表现出优异的倍率性能和 5 000 次长循环稳定性,在 10 A·g<sup>-1</sup> 下具有 253 Wh·kg<sup>-1</sup> 的高能量密度<sup>[32]</sup>。

### 2.3 有机正极材料

有机化合物由 C、H、O、N 和 S 元素组成,具有资源丰富、结构可调性好、理论容量高、结构多样和环境友好等优势,被视作 AZIBs 大规模应用的潜在正极。有机正极依赖其独特的氧化还原基团与电解液中的离子发生配位反应,实现离子的存储行为和电荷的转移行为。锌离子电池有机正极的应用可以追溯到 1985 年应用的聚苯胺(PANI)正极,PANI 的

N—H 官能团能够作为 Zn<sup>2+</sup> 配位的活性位点。此后,越来越多具有新颖结构和丰富储锌活性位点的有机化合物被用作锌离子电池的正极,如图 2 展示了应用于 AZIBs 的有机正极的发展历程。根据氧化还原活性基团的类型和电荷得失顺序可将已报道有机化合物正极分为三种类型:①n 型电极材料,先经历还原过程获得电子变成阴离子,然后这些阴离子通过配位反应与电解液中的阳离子(Zn<sup>2+</sup> 或 H<sup>+</sup>) 结合,例如亚胺类化合物、羰基化合物、亚胺-羰基化合物和硝基芳烃等;②p 型电极材料,先经历氧化过程失去电子转化为阳离子,之后这些阳离子与电解液中的阴离子(如 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 发生配位反应,例如硝基氮氧化物、有机硫化合物、导电聚合物、三苯胺衍生物和三苯基膦衍生物等;③双极性电极材料,具有 n 型和 p 型的性质,首先发生氧化反应或还原反应,并在充电和放电时分别与阴离子和阳离子结合,例如聚(1,8-二氨基萘)半导电聚合物、吩噻嗪化合物和聚苯胺等。因而有机化合物正极的储能机理为 H<sup>+</sup> 配位储能、Zn<sup>2+</sup> 配位储能、H<sup>+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 共配位储能和阴离子结合储能<sup>[33]</sup>。

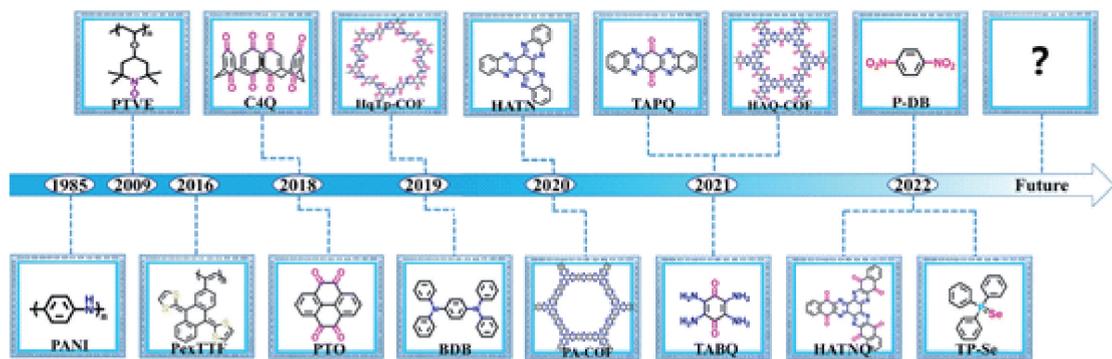


图 2 AZIBs 有机正极的主要发展历程<sup>[33]</sup>

Fig. 2 The main development process of organic cathodes for AZIBs<sup>[33]</sup>

然而大多数报道的有机化合物正极仍受限于较低的理论比容量、较高的制备成本、较低的工作电压和功率密度不足等问题。n 型有机正极具有丰富的活性位点,一般具有较高的放电容量,但工作电压较低。p 型有机正极通常具有较高的工作电压,但活性位点有限。双极性正极材料具有良好的放电能力和较高的工作电压,但大多为聚合物,非活性分子量较大,因而能量密度依然受限<sup>[33]</sup>。通过增加活性位点、扩展 p 共轭体系、分子结构修饰、与导电碳材料复合和引入吸电子基团等策略可提高有机正极的电

化学性能,目前部分有机正极的放电容量可达 482.5 mAh·g<sup>-1</sup>,工作电压约 1.96 V,能量密度可达 432 Wh·kg<sup>-1</sup><sup>[33]</sup>。Yan 等用最小芳香族体系环丙烯取代三苯胺的三个苯环设计了一种新型中性 p 型 N 中心的三苯胺有机正极,放电电压达到 1.7 V,循环寿命超过 10 000 次<sup>[34]</sup>。Li 等合成了一种全新的 n-杂芳材料六氮杂萘-吩噻(HATN-PNZ)有机正极材料,通过 n-杂芳烃的 π 共轭结构有效地增加了电子离域,改善了导电性,通过扩大的芳香结构增强了结构稳定性。HATN-PNZ 正极在 5 A·g<sup>-1</sup> 时提供 257

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的大可逆容量,在  $100\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时提供  $144\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的超高倍率容量,以及在  $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时提供  $45\ 000$  次循环的超长循环寿命<sup>[35]</sup>。

## 2.4 普鲁士蓝类似物正极材料

普鲁士蓝及其类似物 (PBAs) 代表了一系列具有钙钛矿型面心立方结构的过渡金属六氰配合物,其化学结构如图 3a 所示,通常可以描述为  $A_x M_A [M_B(\text{CN})_6]_y \cdot \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $A$  为碱性阳离子,如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等, $M_1$  为与 N 配位的过渡金属离子, $M_2$  为与 C 配位的过渡金属离子, $\square$  为  $M_2(\text{CN})_6$  的空位, $x$  的范围为  $1\sim 2$ , $y < 1$ <sup>[36-37]</sup>。PBAs 具有合成工艺简单、成本低、环保、稳定的框架结构、可调节的氧化还原位点、更高的工作电压 ( $1.5\sim 1.8\text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ) 和较大的间隙 (约  $4.6\text{ \AA}$ ) 等突出优势,已成为 AZIBs 中重要的正极材料体系<sup>[38]</sup>。PBAs 中  $M_A$  和  $M_B$  为电化学活性位点,当  $M_A$  和  $M_B$  位点被不同或相同的金属原子占据,会导致不同的组合和反应电位,例如:Fe, Mn, Co 和 V 占据  $M_A$  位点时,会发生双电子氧化还原反应。在 AZIBs 中,不同 PBAs 正极具有不同的反应电位、比容量等性能,不同 PBAs 性能对比如图 3b 所示<sup>[38]</sup>。此外,由于多种氧化还

原反应的耦合和理想的晶体结构,许多 PBAs 具有可逆的锌离子嵌入/脱嵌反应和高电化学性能<sup>[38]</sup>。然而由于水的侵蚀,PBAs 正极会发生材料溶解,经历如图 3c 所示三个步骤:①PBAs 中的金属离子由体相扩散到表面;②金属离子在电极/电解液界面处被自由溶剂化(自由  $\text{H}_2\text{O}$  分子);③溶剂化金属离子向电解液相的扩散,导致容量快速衰退。

通过适当的阳离子掺杂、缺陷工程、表面涂层、高浓度电解质、结构设计和电解质添加剂等策略可提高 PBAs 的结构稳定性和容量<sup>[38, 39]</sup>。Yang 等在 Mn-PBAs 上外延生长 Fe-PBAs 构建一个具有核-壳结构和双原子氧化还原的 PBAs 正极 (Mn@FeHCF),其性能和结构示意图如图 3d 所示,Fe-PBA 的非晶化壳层,与 Mn-PBA 的高电化学活性核形成了低应变核壳结构。此核壳结构能够抑制锰的 Jahn-Teller 畸变,防止核心 Mn-PBA 的 Mn 溶解到电解液中。所设计的 Mn@FeHCF 正极的工作电压超过  $1.8\text{ V (vs. Zn}^{2+}/\text{Zn)}$ ,并在  $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下表现出  $117\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  放电比容量和  $4800$  次长循环寿命<sup>[39]</sup>。Zeng 等通过单宁酸刻蚀和阳离子交换制备了 Cu 取代 Mn-PBA 双壳纳米盒 (CuMn-PBA) 普鲁士蓝类

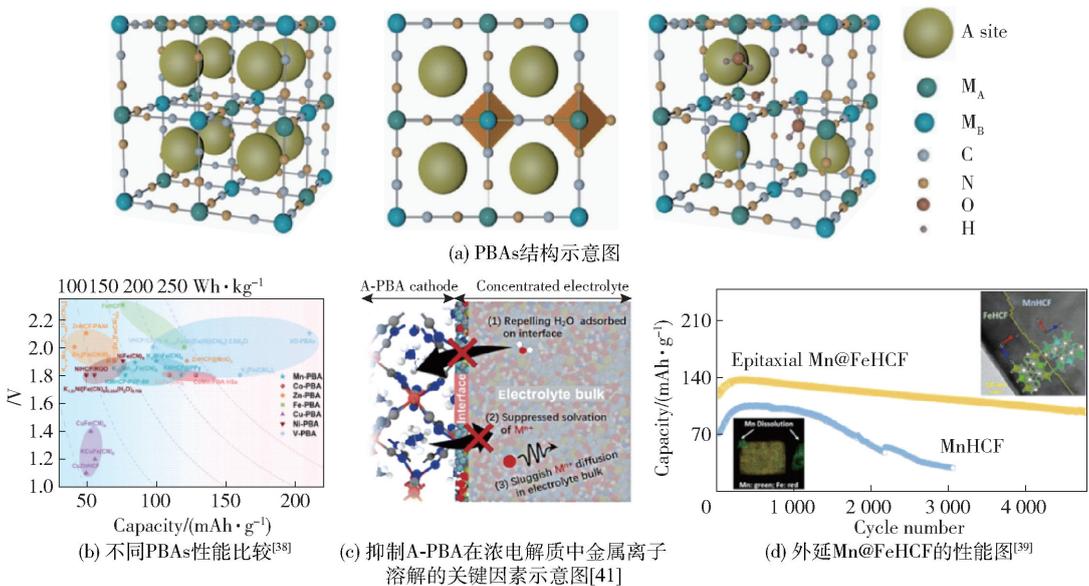


图 3 (a) PBAs 结构示意图, (b) 不同 PBAs 性能比较<sup>[38]</sup>, (c) 抑制 A-PBA 在浓电解质中金属离子溶解的关键因素示意图<sup>[41]</sup>, (d) 外延 Mn@FeHCF 的性能图<sup>[39]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic diagram of PBAs structure, (b) Comparison of different PBAs performances<sup>[38]</sup>, (c) Schematic diagram of key factors inhibiting metal ion dissolution of A-PBA in concentrated electrolyte<sup>[41]</sup>, (d) Epitaxial growth Mn@FeHCF Performance chart<sup>[39]</sup>

似物正极,所设计的空壳结构能减轻循环过程中的体积变化,暴露丰富的活性位点。部分 Cu 取代和诱导的 Mn 空位可能抑制 MnO<sub>6</sub>八面体的 Jahn-Teller 畸变,提升循环寿命。所设计的 CuMn-PBA 在 1 A·g<sup>-1</sup>下表现出 64.8 mAh·g<sup>-1</sup>放电容量和 2 000 次长循环寿命<sup>[40]</sup>。普鲁士蓝类似物正极的高工作电压使其成为 AZIBs 正极材料的有力竞争者,但其低容量和较差的循环稳定性限制了其应用潜力,未来的发展方向为开发具有高输出容量和良好循环稳定性的 PBA<sub>s</sub><sup>[36]</sup>。

## 2.5 转化型正极材料

近年来,转化型正极能与 Zn<sup>2+</sup> 发生多电子转移氧化还原反应,表现出至少一个明显相变,可贡献较大容量,可以使 AZIBs 表现出超高功率密度和能量密度<sup>[42]</sup>。目前已被应用于 AZIBs 的转化型正极包括硫基正极(S、Se、Te)、卤基正极(I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>)和相应的衍生化合物等。硫基和卤基转化正极的理化参数如表 1 所示。此外转换型正极具有多电子转移反应、存储资源丰富、环境友好和功率密度高等优势吸引了研究者们广泛的关注<sup>[18, 37]</sup>。

表 1 硫基和卤基转化正极的理化参数<sup>[42]</sup>

Table 1 Physical and chemical parameters of sulfur based and halogen based conversion cathodes<sup>[42]</sup>

正极	电导率/ (S·cm <sup>-1</sup> )	理论比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	理论体积比容量/ (mAh·cm <sup>-3</sup> )	质量密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	能量密度/ (Wh·kg <sup>-1</sup> )
S	5 × 10 <sup>-28</sup>	1 675	3 461	2.07	577
Se	1 × 10 <sup>-3</sup>	675	3 253	4.81	751
Te	2 × 10 <sup>-2</sup>	420	2 621	6.24	241
Br <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-13</sup>	335	1 045	3.119	440
I <sub>2</sub>	7.7 × 10 <sup>-16</sup>	211	1 041	4.93	467

虽然转化型正极具有较高的理论比容量,但其仍然存在许多问题。首先,较差的离子电导率(如 S、I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>),会降低离子/电子的传输速率,阻碍了比容量的激发。虽然 Se 和 Te 表现出较高的电导率,但它们较大的离子半径仍然表现出较差的离子/电子传输速率;其次,在充放电循环过程中,由于物相变化正极的体积变化显著(如 S 的 50.3%),可能会

引起较大的机械破坏效应;第三,循环过程正极为固-固直接转化过程,反应动力学较慢,可能导致较低循环效率;第四,水电解液对正极的负润湿特性造成了严重的能量损失,阻碍了 ZnX (X = S, Se, Te) 向 Zn 的转变,导致了巨大的极化;第五,充电过程中产生不可逆的副产物,导致活性物质的损失;最后,高容量转换型正极与锌金属耦合会加剧“锌枝晶”生

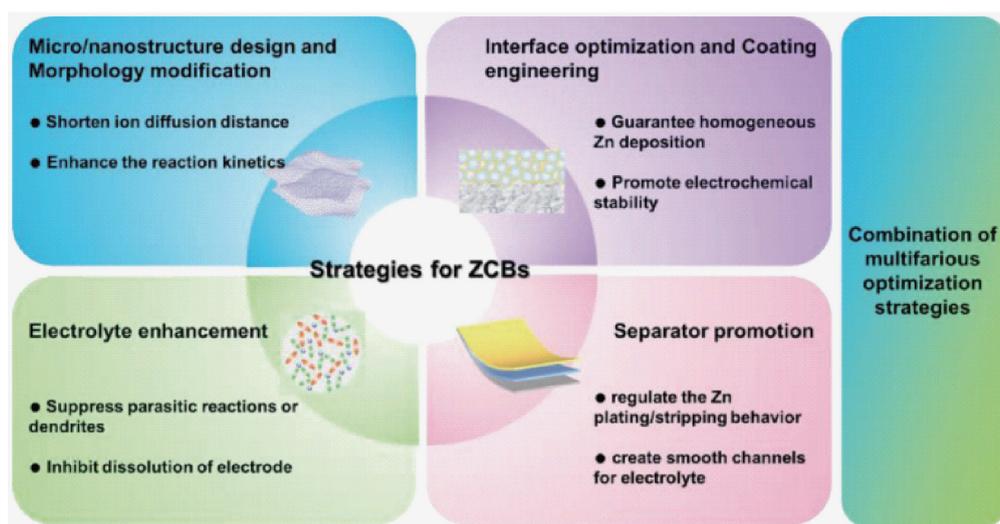


图 4 先进 ZCBs 的发展策略总结<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Summary of development strategies for advanced ZCBs<sup>[43]</sup>

长,导致循环寿命缩短<sup>[42, 43]</sup>。为解决以上问题,基于转化正极的水系锌离子电池(ZCBs)的发展策略包括微/纳米结构工程、界面优化与涂层工程、电解液优化和隔膜优化等策略,如图4所示<sup>[43]</sup>。例如Cui等使用过渡金属Ru掺杂非晶态Se,减轻了由Se正极与水发生副反应产生的电阻表面层,掺Ru的非晶态Se//Zn电池实现了 $721 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}/3472 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的创纪录高容量,并且具有超过800次循环的优异循环稳定性,每个循环的容量衰减仅为0.015%<sup>[44]</sup>。Zeng等设计了聚吡咯涂层包覆的碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3 @ \text{PPy}$ )正极,PPy涂层可以有效地抑制 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的氧化,防止容量损失,有利于 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的离子亲和力,使基于 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 @ \text{PPy}$ 正极的ZIBs具有较长的使用寿命<sup>[45]</sup>。

### 3 结论与展望

本文总结了水系锌离子电池的五个主要正极体系,归纳了其特点、存在的问题和改进策略,以指导各个正极材料未来的改性方向。AZIBs的各个正极材料体系各有其优势和特点,锰氧化物正极的低成本、环境友好和高工作电压(约1.3 V)特点使其具有较高的研究和应用价值,但仍需进一步改进其结构稳定性,及进一步探究循环过程中复杂的电化学反应。钒氧化物正极具有更高的比容量、更优异的倍率性能和循环性能,但其实际应用潜力大大受限于资源短缺、对人体有毒及工作电压低(约0.8 V)问题。有机化合物正极具有结构多样、环境友好和稳定的结构优势,但依然受限于较高的制备成本。普鲁士蓝类似物正极的高工作电压使其成为AZIBs正极材料的有力竞争者,但其低容量和较差的循环稳定性限制了其应用潜力。基于转化型正极的AZIBs能够表现出超高功率密度和能量密度,但缓慢反应动力学及较大的体积变化使其仍不足以实际应用。目前,AZIBs的正极大多都存在电导率低和循环稳定性不足问题,仍不足以满足实际应用需要。AZIBs正极的未来发展方向为开发兼具高电导率、高容量、高电压和优异循环稳定性的正极材料。此外还可以通过与电解液、隔膜改性等相结合,以提高AZIBs的电化学性能,促进其实际应用。

#### [参考文献]

[1] 曹鹏飞,刘雅婷,陈妮,等.水系锌离子电池正极材料的研究进展[J].材料导报,2022(23):1-21.

- [2] 常立民,林丽,聂平.水系锌离子电池:金属锌负极研究进展[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2021,42(3):8-15.
- [3] 邵亚龙.锌离子电池金属锌负极改性及其电化学性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2021.
- [4] 李高鹏.水系锌离子电池正极材料的结构调控及储锌性能研究[D].长春:长春理工大学,2021.
- [5] 张旭.铵类阳离子预嵌入的二氧化锰正极材料合成及其储能机理研究[D].长春:吉林大学,2023.
- [6] 董春伟.新型碱金属电池电极材料与隔膜修饰材料的制备及电化学性能研究[D].长春:吉林大学,2021.
- [7] Demir-Cakan R, Rosa Palacin M, Croguennec L. Rechargeable aqueous electrolyte batteries: from univalent to multivalent cation chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(36): 20519-20539.
- [8] Lopes P P, Stamenkovic V R. Past, present, and future of lead-acid batteries [J]. *Science*, 2020, 369(6506): 923-924.
- [9] Durmus Y E, Zhang H, Baakes F, et al. Side by Side Battery Technologies with Lithium-Ion Based Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(24): 2000089.
- [10] Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 51(4): 933-935.
- [11] Yu Z, He H, Wang Y, et al. Functionalized Separator Strategies toward Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(20): 2300403.
- [12] Zhu Y, Liang G, Cui X, et al. Engineering hosts for Zn anodes in aqueous Zn-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 17(2): 369-385.
- [13] Xu X, Li S, Cao Z, et al. Boosting Ion Diffusion and Charge Transfer by Zincophilic Accordion Arrays to Achieve Ultrafast Aqueous Zinc Metal Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 1(1): 2303971.
- [14] Zhou J, Wu F, Mei Y, et al. Establishing Thermal Infusion Method for Stable Zinc Metal Anodes in Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2200782.
- [15] Yu A, Zhang W, Joshi N, et al. Recent advances in anode design for mild aqueous Zn-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 64: 103075.
- [16] Geng Y, Pan L, Peng Z, et al. Electrolyte additive engineering for aqueous Zn ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 733-755.
- [17] Deng R, Chen J, Chu F, et al. "Soggy-Sand" Chemistry

- for High-Voltage Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 11(53):2311153.
- [18] Li Y, Wang Z, Cai Y, et al. Designing Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries: Principles, Strategies, and Perspectives [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(3): 823 – 851.
- [19] Wu Y, Song T-Y, Chen L-N. A review on recent developments of vanadium-based cathode for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Tungsten*, 2021, 3(3): 289 – 304.
- [20] Mathew V, Sambandam B, Kim S, et al. Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries; a focused view on performance, mechanism, and developments [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(7): 2376 – 2400.
- [21] Xu Y, Zhang G, Liu J, et al. Recent Advances on Challenges and Strategies of Manganese Dioxide Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): 1 – 24.
- [22] Yang H, Zhou W, Chen D, et al. The origin of capacity fluctuation and rescue of dead Mn-based Zn-ion batteries; a Mn-based competitive capacity evolution protocol [J]. *Energy Environmental Science*, 2022, 15(3): 1106 – 1118.
- [23] Zhang L, Yang S, Fu W, et al. Plasma-induced  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> based aqueous zinc-ion batteries and their dissolution-deposition mechanism [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 206 – 213.
- [24] Li G, Sun L, Zhang S, et al. Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5):2301291.
- [25] Yang H, Zhang T, Chen D, et al. Protocol in Evaluating Capacity of Zn-Mn Aqueous Batteries; A Clue of pH [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24):2300053.
- [26] Zhang A, Zhao R, Wang Y, et al. Hybrid Superlattice-Triggered Selective Proton Grotthuss Intercalation in  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> for High-Performance Zinc-Ion Battery [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2023, 62(51): 202313163.
- [27] Li X, Zhou Q, Yang Z, et al. Unraveling the Role of Nitrogen-Doped Carbon Nanowires Incorporated with MnO<sub>2</sub> Nanosheets as High Performance Cathode for Zinc-Ion Batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(3):12378.
- [28] Zheng J, Qin C, Chen C, et al. Ostwald ripening mechanism-derived MnOOH induces lattice oxygen escape for efficient aqueous MnO<sub>2</sub>-Zn batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(44): 24311 – 24320.
- [29] Guo C, Yi S, Si R, et al. Advances on Defect Engineering of Vanadium-Based Compounds for High-Energy Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(40):2202039.
- [30] Wang K, Li S, Chen X, et al. Trifunctional Rb + Intercalation Enhancing the Electrochemical Cyclability of Ammonium Vanadate Cathode for Aqueous Zinc Ion Batteries [J]. *ACS nano*, 2024, 26(4): 803 – 816.
- [31] Yuan G-Q, Wei X, Su Y-C, et al. Enhancing Zn<sup>2+</sup> Storage Performance by Constructing the Interfaces Between VO<sub>2</sub> and Co-N-C Layers [J]. *Small*, 2023, 8(51): 2308851.
- [32] Jiang H, Zhang Y, Waqar M, et al. Anomalous Zn<sup>2+</sup> Storage Behavior in Dual-Ion-In-Sequence Reconstructed Vanadium Oxides [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(7):2213127.
- [33] Li Z, Tan J, Wang Y, et al. Building better aqueous Zn-organic batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(6): 2398 – 2431.
- [34] Yan Y, Li P, Wang Y, et al. Molecular Engineering of N-heteroaromatic Organic Cathode for High-Voltage and Highly Stable Zinc Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 12(32):2312332.
- [35] Li S, Shang J, Li M, et al. Design and Synthesis of a  $\pi$ -Conjugated N-Heteroaromatic Material for Aqueous Zinc-Organic Batteries with Ultrahigh Rate and Extremely Long Life [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(50):2207115.
- [36] Yang Y, Zhou J, Wang L, et al. Prussian blue and its analogues as cathode materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn- and Al-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107424.
- [37] 郭秀丽. 锰基水系锌离子电池正极材料的制备及电化学性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [38] Liu J, Shen Z, Lu C-Z. Research progress of Prussian blue and its analogues for cathodes of aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(5): 2647 – 2672.
- [39] Yang G, Liang Z, Li Q, et al. Epitaxial Core-Shell MnFe Prussian Blue Cathode for Highly Stable Aqueous Zinc Batteries [J]. *Acs Energy Letters*, 2023, 8(10): 4085 – 4095.
- [40] Zeng Y, Xu J, Wang Y, et al. Formation of CuMn Prussian Blue Analog Double-Shelled Nanoboxes Toward Long-Life Zn-ion Batteries [J]. *Angewandte Chemie-Internationa*

tional Edition, 2022, 61(48):202212031.

- [41] Chen L, Sun W, Xu K, et al. How Prussian Blue Analogues Can Be Stable in Concentrated Aqueous Electrolytes [J]. *Acs Energy Letters*, 2022, 7(5): 1672 – 1678.
- [42] Xu H, Yang W, Li M, et al. Advances in Aqueous Zinc Ion Batteries based on Conversion Mechanism: Challenges, Strategies, and Prospects [J]. *Small*, 2024, 9(27): 1 – 37.
- [43] Wang X, Liu L, Hu Z, et al. High Energy Density Aqueous Zinc-Chalcogen (S, Se, Te) Batteries: Recent Progress, Challenges, and Perspective [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(44):2302927.
- [44] Cui F, Pan R, Su L, et al. Activating Selenium Cathode Chemistry for Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(44):2306580.
- [45] Zeng G, Sun Q, Horta S, et al. A Layered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>@PPy Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries: Mechanism and Application in Printed Flexible Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(1).

## Advances of cathode materials in aqueous zinc-ion batteries

WANG Peng<sup>2</sup>, ZHANG Guilin<sup>1</sup>, TANG Jingjing<sup>1</sup>, YANG Juan<sup>1</sup>, ZHOU Xiangyang<sup>1\*</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Chenyu-Fuji New Energy Technology Co. Ltd., Changde 415000, China)

**Abstract:** Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) are considered to be one of the most promising energy storage devices in the post-lithium era due to their high safety and low cost. The cathode material, which serves as the primary host for storing zinc ions ( $Zn^{2+}$ ), plays a crucial role in determining the capacity, as well as the long-term durability and energy density. This study summarizes the primary cathode material systems of AZIBs and the challenges, modification strategies. It can provide valuable insights and reference for the advanced cathode materials of AZIBs.

**Key words:** aqueous zinc-ion batteries; manganese-based oxides; vanadium-based oxides; polyanionic compounds; prussian blue analogues ▲

## 敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591、63933053 联系。

《有色设备》编辑部