

有色综述

多价金属离子电池插层阴极材料研究进展

杨 坤¹, 张笑盈², 张春生¹, 范 鑫¹

(1. 昆明有色冶金设计研究院股份公司, 云南 昆明 650231;

2. 昆明冶金高等专科学校 冶金与矿业学院, 云南 昆明 650000)

[摘 要] 多价金属离子电池由于具有安全性好且成本低等优点,有望成为取代锂离子电池的一种选择,近几年针对这类电池的研究取得了一些成果,但阴极材料的发展仍然面临一些现实的困难。本文主要总结了近年来针对多价金属电池插层阴极的相关研究进展,介绍了阴极材料的插层机理以及诸如氧化物(钒和锰的氧化物及其衍生物)、硫化物、聚阴离子聚合物和碳材料等阴极材料。通过分析总结,得出结论:多价金属离子体系中,存在溶剂化过程和固态扩散缓慢的问题;应用插层阴极材料的研究为未来此类电池的电极材料设计提供了方向;过渡金属(Mn、V)氧化物、硫化物等阴极材料从某种程度上减弱了静电作用力,改善了动力学。并展望了多价金属电池插层阴极的发展方向,为多价金属离子电池的研究提供了新思路。

[关键词] 多价金属离子电池; 阴极材料; 插层; 阴极; 钒氧化物; 锰氧化物

[中图分类号] TF81; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)03-0124-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.018

锂电池的安全性和锂资源的有限储量极大限制了其在大规模储能中应用,这也促使了人们对其他新电化学电池展开广泛的研究需要^[1-4],其中多价金属离子电池因多电子氧化还原反应能产生较高容量(尤其是体积比容量),且具有高安全性,而且原料储量丰富,作为一种潜力很大的电力储能技术得到了广泛关注^[5-7]。围绕多价金属离子(如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+}) 电池开展研究,以期取代锂离子电池^[8-10]。

由于多价金属离子的高静电相互作用阻碍电池的固态扩散,因此,有少部分电极材料可以实现快速可逆的离子嵌入/脱嵌。除此之外,水合离子与周围

的溶剂外壳之间产生强烈的库仑力,引起水合离子在电极/电解液界面缓慢的溶剂化过程,是阻碍这类电池发展的主要问题^[11-12]。因此,面对这样的问题,找到动力学性能良好和可逆夹层的阴极材料对于发展多价金属离子电池至关重要。

Canepa 等^[11]广泛总结了多种插层阴极材料和多价离子在这些框架结构中插入和迁移的机理。尽管有了前人的这些宝贵经验,但是对于插层阴极材料的成分、结构和电化学性能之间的关系仍缺乏深刻的理解。本文简单地对比了多价金属电池与锂离子电池差异,重点介绍了插层阴极的机理以及一系列电极材料(氧化物、硫属化合物、聚阴离子、碳材料、金属有机框架材料、共价有机框架材料、Mxene 材料)化学与电化学行为的联系。

1 多价金属离子电池与锂离子电池对比

Li、Zn、Mg、Al、Ca 在质量比容量、体积比容量、标准电势、离子半径、水合物半径和资源储量方面的

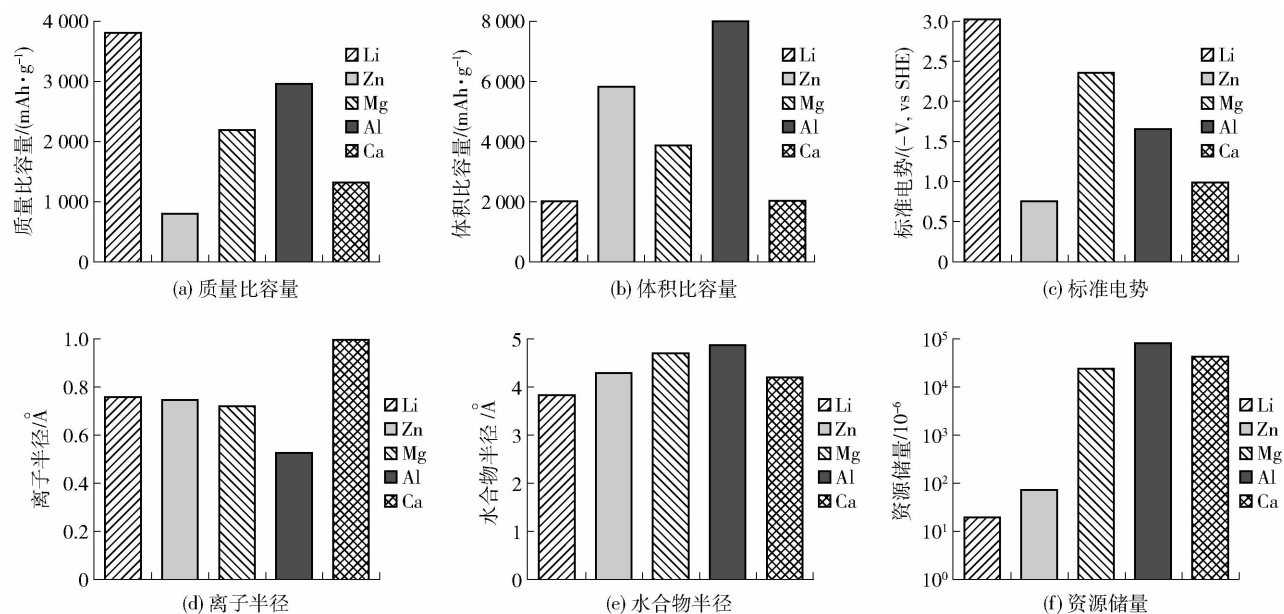
[收稿日期] 2022-12-17 [修订日期] 2023-01-17

[录用日期] 2023-01-22 [出版日期] 2023-06-28

[第一作者] 杨坤(1981—),男,云南昭通人,硕士研究生,高级工程师,主要从事有色冶金工艺研究和咨询设计。

[通信作者] 张笑盈(1983—),男,河南安阳人,博士研究生,高级工程师,主要从事冶金化工技术研发。

[引用格式] 杨坤, 张笑盈, 张春生, 等. 多价金属离子电池插层阴极材料研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 124-133.



(1) 质量比容量; (2) 体积比容量; (3) 标准电势; (4) 离子半径; (5) 水合物半径; (6) 资源储量

图 1 Li、Zn、Mg、Al 和 Ca 参数对比^[13]

Fig. 1 Parameters comparison of Li, Zn, Mg, Al and Ca

对比如图 1 所示。其中, Li 的比容量最高, Zn 的最低; Al 的体积比容量最高; Li 的标准电势最高; Ca 的离子半径最大; Al 的水合物半径和资源储量最大。另外, 由于采用水系电解液, 多价金属离子电池相比锂离子电池又具有很高的安全性。

虽然, 多价金属离子电池具有很多优点, 但是针对电极反应机理, 仍然有许多问题值得研究。首先, 多价金属离子电池的电极反应包含多个电子转移, 因此也相应地造成了电极与电解液之间较高的电能转移壁垒; 其次, 多价金属离子在阴极内可逆插层过程造成了阴极材料晶格结构的改变和晶格应力, 由此将会进一步造成晶格的破坏; 再次, 高活性的金属阳极会让阳极/电解液界面的微观调控成为影响电池循环稳定性的一个重要因素。本文主要讨论阴极材料, 暂不涉及阳极和电解液的问题。

2 插层机理

插层反应应用极为广泛, 其原理主要是由于分子间作用力较弱, 在一定条件下, 一些极性分子可以通过吸附、插入、夹入、悬挂、柱撑、嵌入等方式破坏分子间力进入层状化合物的层间而不破坏其层状结构, 这种层状化合物称为插层主体, 进入的极性分子称为插层客体, 产物称为插层复合物。通常将具有

插层结构并具有特定功能的插层化合物称为插层材料。

在多价金属离子电池体系中, 以氯化物体系电池为例, 体系中包含氯化物电解液, 多价金属电池的多价金属离子在负极上也是嵌入/脱嵌的过程, 但参与此嵌入过程的物质不是多价金属离子, 而是质子或配合离子 (在有 Cl^- 存在的电解液体系中, 如 MgCl^+ 、 AlCl_2^+ 、 AlCl_4^- 等)。因此, 多价金属离子电池的负极材料选择更依赖于插层化学的研究。对可实现锂离子可逆嵌入的材料, 极少能应用到多价金属离子电池上, 研究可应用多价金属离子电池的插层负极材料至关重要。以 Mg 金属离子电池负极为例, 插层机理如图 2 所示。图中显示配离子 MgCl^+ 进入阴极的过程, 其中, 富电子的 S 阴离子定位在 Mg 离子, 贫电子的 Mo 簇则吸引 Cl 离子 (图 2a ~ d), 2 种作用力减弱了 Mg—Cl 键。图 2e ~ h 则表示 1 种阳离子在软阴离子框架中迁移的例子, 受不直接相邻阴离子的影响, 部分阳离子的位置被调整, 造成了多种暂稳态结构。一些成功的阴极设计均采用了这种由软阴离子组成的框架结构。例如, 尖晶石型层状硫族化合物就具有可极化的软阴离子结构, 类似于 Mo_6S_8 。

不同于锂离子电池, 电极之间锂离子迁移现象

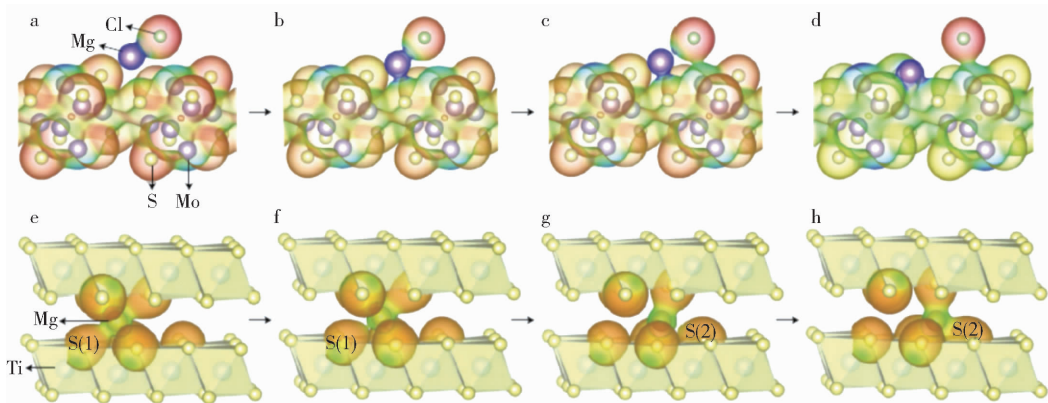
图2 Mg 金属离子电池负极的插层反应过程^[14]

Fig.2 Cathode intercalation process of Mg ion battery

很少发生。多价离子可充电电池中,阳极是纯金属,阴极存储复杂物质,在充电放电过程中会出现物质不平衡,改变电解液的浓度、pH 值、离子种类。在一个实际电池体系中,此改变将会影响电极反应机理、电池稳定性和能量密度。

3 插层阴极材料

对于多价态金属离子电池,阴极材料良好的电导率和足够多的活性点位需满足多电荷迁移、主相的内部结构和电化学行为之间的关系,多价金属离子的存储机制也很重要。目前,被广泛应用到多价金属离子电池的阴极材料包括氧化物(钒和锰的氧化物及其衍生物)、硫化物、聚阴离子聚合物和碳材料等,其中,氧化物,特别是层状或隧道状的钒氧化物和锰氧化物及其衍生物,具有广阔的应用前景。

对于水系 Zn 离子电池,在水溶液电解液中,氧化物表面的羟基基团使质子插入更容易,因此氧化物是一种主要质子插层材料^[15]。但氧化物中的 O^{2-} 基团和插层多价金属阳离子之间强烈的静电作用导致了较慢的扩散动力学。

3.1 钒氧化物及其衍生物

3.1.1 V_2O_5

V_2O_5 是一种具有层状结构的钒基化合物,其中 V 和 O 是呈 $[VO_5]$ 四方棱锥结构,进而通过共边或者共顶点的形式形成层状结构,相邻层通过范德华力相连,间距为 0.58 nm。自从第一篇关于可逆多价阳离子插层反应报道以来,很多钒基阴极材料被发现具有插层能力,可实现很大的放电容量并保持较高的库伦效率。首先,层状或隧道多晶型提供

了更宽的空间维度,促成快速的插层-脱插的动力学。其次, V_2O_5 的最大理论容量达到 589 mAh/g,其中的电子转移反应与 V^{5+}/V^{3+} 氧化还原电对有关,可存储由多价阳离子嵌入带来的大量电子^[16-17]。多价阳离子重复的嵌入/脱嵌过程伴随着大量的电子转移,造成阴极结构较大改变和晶格应力。为保证在循环过程中钒氧化物的结构完整性,设置截止电压可以避免深度充放电,尽管会牺牲部分可逆容量^[18-19]。

以 Zn 离子电池为例,在充放电过程中, V_2O_5 发生两电子氧化还原反应($V^{5+} + 2e \leftrightarrow V^{3+}$),可提供高理论储锌容量($589 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。通常, V_2O_5 材料在储锌过程中存在 2 个明显的充放电平台。放电时, Zn^{2+} 嵌入到 V_2O_5 层间, V^{5+} 被还原为 V^{4+} ,对应于 0.8 V 左右的电压平台,随着 Zn^{2+} 的继续嵌入,部分 V^{4+} 被还原为 V^{3+} ,呈现出约 0.4 V 的电压平台;反之,充电时,发生 Zn^{2+} 的脱出反应, V^{3+} 被氧化为 V^{4+} 和 V^{5+} 。但是,多价 Zn^{2+} 与 V_2O_5 晶体结构间存在强静电相互作用,导致 Zn^{2+} 嵌入/脱出过程的可逆性和动力学性能受限。

研究表明, V_2O_5 在不同电解液中的性能和反应机理有所差异,同时可能发生相转变。例如,合成的多孔 V_2O_5 纳米纤维正极在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液中进行充放电,在首圈放电时,随着 Zn^{2+} 嵌入,会产生一个新相焦钒酸锌 $\text{Zn}_{3+x}(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

此外,还可以通过微观形貌调控的方式改进 V_2O_5 阴极材料。商业上,常用的 V_2O_5 通常为较大块状,导致离子和电子传输速率慢,并且在离子的嵌

入/脱出过程中结构易坍塌,从而影响电池的倍率性能和循环性能。而纳米结构材料具有较大的比表面积和较多的活性位点,可以改善电池的动力学性能。

3.1.2 $V_2O_5 \cdot nH_2O$

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 材料具有 $[VO_6]$ 八面体结构,形成了与众不同的双层结构。两层中间有水分子,可作为支柱,可以使内层间距 ($>1.0\text{ nm}$) 增大;同时,水分子也可以减少多价金属离子的有效电荷,使其脱嵌过程更加容易进行,因此表现出更好的电化学性能。

以 Zn 离子电池为例,对充放电过程中不同状态的正极材料进行 XRD 测试,可以证明 Zn^{2+} 嵌入/脱出过程的可逆性。研究发现,在放电过程中,随着 Zn^{2+} 的嵌入, V_2O_5 的层间距从 1.04 nm 增加至 1.35 nm 。这种现象可能是由于 H_2O 分子的溶剂化作用使得 Zn^{2+} 的有效电荷数降低,从而与 V_2O_5 结构中 O^{2-} 的静电相互作用减弱,因此层间距离增加,表现出更快的动力学性能和更优异的倍率性能。以上的研究结果证实,在 V_2O_5 层间插入 H_2O 分子可改善电池的电化学性能,但是插入水分子(半径约 0.2 nm) 的数量是否会影响 V_2O_5 结构和性能还需要进一步探索。

3.1.3 $XV_2O_5 \cdot nH_2O$

近年来,研究发现一批柱层状 XV_2O_5 ($X = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}$ 等) 作为阴极材料时发生了多价离子迁移,尤其是在水系 Zn 离子电池中。 $Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$ 被夹层 Zn^{2+} 和水分子支撑,要高于一个 Zn 离子嵌入/脱嵌时的容量 (300 mAh/g), 8°C 下 1000 次循环后仍能保持 80% 的容量。预插入的 Zn^{2+} 对新结构起到了稳定作用,同时纳米带缩短了离子扩散路径并提供了丰富的反应活性点^[20]。另外,一旦 $Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$ 浸入电解液中,水分子将嵌入到结构中并形成另一种单层结构,起到类似于润滑剂的作用。

研究人员在 Mg 离子和 Al 离子电池中也发现了这种现象,该现象被称为电荷保护效应,即保护多价离子的电荷延缓相互作用^[21-23]。因 Mg^{2+} 和结构水分子之间的协同效应,双层结构 $Mg_{0.3}V_2O_5 \cdot 1.1H_2O$ 展现了卓越的倍率性能和前所未有的循环性能,并在 10000 次循环后保持 80% 容量^[24]。预插入的 Mg^{2+} 保证了高电导率,同时起到了支撑作用并稳定了层状结构,因为结构水分子不但扩展了晶

格空间,而且避免了 Mg^{2+} 直接与晶格中的 O 产生直接反应。然而,在非水体系中,结构水分子有可能对 Mg 阳极产生危害,因此建立一个更具兼容性的电极/电解液系统对于促进 $XV_2O_5 \cdot nH_2O$ 在 Mg 离子电池中的应用起到至关重要的作用。由于钒对人体是有毒和有害的,因此钒氧化物的生产和使用都需要严格监控,同时钒的有序回收也亟需解决^[25]。

3.1.4 VO_2

VO_2 具有 d^1 电子结构体系,存在多种不同的晶型,主要有以下几种结构: $VO_2(R)$, 单斜晶 $VO_2(M)$ 和亚稳的四方晶 $VO_2(A)$, 单斜晶 $VO_2(B)$ 、 $VO_2(C)$ 、 $VO_2(D)$, 有相同的化学式,但其晶体结构和电子结构却完全不同。其中, $VO_2(B)$ 属于亚稳的单斜晶结构,骨架也是开放性的,已经作为阴极材料被应用到多价金属离子电池中。

从相关的研究报道看, $VO_2(B)$ 作为多价金属离子的阴极材料已得到了广泛应用。以 Zn 离子电池为例, $VO_2(B)$ 原本的晶体结构不会发生改变,原来的结构是由 2 个 $[VO_6]$ 八面体自上而下排列,而且这 2 个八面体共用了顶点,后形成 $[VO_6]$ 双层结构,这个双层结构又与其他的 $[VO_6]$ 八面体共用一边,在 (011) 方向产生堆叠,形成一个宽 0.4083 nm 、高 0.3725 nm 的隧道,实现了 Zn^{2+} 的传输,对 Zn^{2+} 的扩散非常有利。但是,这种结构在循环过程中会生成一种副产物,即 $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 0.5H_2O$, 这种物质是惰性的,会影响电子的传导,使得容量衰减加快。此外,结构水分子与 V_2O_5 相似,可扩展 $VO_2(B)$ 的内部空间,使得 Zn^{2+} 传输速率加快,使电池的电化学性能得到提高。

VO_2 也是亚稳态结构,在 Zn 离子电池体系中也用来作为阴极材料。例如,空心纳米球 $VO_2(D)$, 这种材料采用无模板水热法制备获得。由于外壳较薄,内部空腔较大,可以使得 Zn^{2+} 快速扩散到电极材料的内部,从而使 $VO_2(D)$ 电极材料的利用率得到大幅提高。经过 XPS 以及 XRD 测试,可以进一步研究 Zn^{2+} 的嵌入/脱出是否会对 $VO_2(D)$ 结构产生影响。研究表明,在充放电时, $VO_2(D)$ 转变为 $V_2O_5 \cdot xH_2O$, 同时 $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$ 在电极表面发生了可逆的沉淀/溶解反应。出现这种现象可能与电解液的 pH 值有关,由此推断, Zn^{2+} 和 H_2O 会一同在电极材料中进行可逆的嵌入/脱出过程,动力学性能得到很好改善。

3.1.5 $M_3V_2(PO_4)_3$

具有钠超离子导体(NASICON)类型的磷酸钒盐系,这种物质的基本形式为 $M_3V_2(PO_4)_3$,其中 M 代表 Li、Na。结构中的每 2 个 $[VO_6]$ 八面体和 3 个 $[PO_4]$ 四面体通常共用顶点 O 原子,形成 $[V_2(PO_4)_3]$ 结构单元,然后通过 $[PO_4]$ 与其他 $[V_2(PO_4)_3]$ 相互作用,连接形成一种开放式的三维结构,这种三维结构提供了稳定的位点和离子迁移通道。 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 材料在钠离子电池中具有广泛应用,而对于 Zn 离子电池而言, Zn^{2+} (0.075 nm) 具有比 Na^+ (0.102 nm) 更小的离子半径比,所以在锌离子电池体系中应用 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 理论上是可行的。近些年来,科研工作者已经开展了大量相关研究,以寻找一种新型高性能多价金属离子电池阴极材料。相关研究结果证实了 NASICON 型材料可以作为阴极材料应用到 Zn 离子电池中,使锌离子嵌入/脱嵌具有一定的可行性。采用这种结构的 Zn 离子电池的电化学性能虽然不及钠离子电池,但是该研究结果却为寻找高性能的 Zn 离子电池阴极材料提供了一个新思路。

3.2 锰氧化物及其衍生物

锰基化合物具有丰富的自然储量,而且具有无害、环保、易于发生氧化还原反应等优点,被认为是一种潜力巨大的阴极材料,可应用于单价或多价离子电池^[26-29]。多种晶型和微观结构的 MnO_2 具有较高的理论比容量(308 mAh/g 相对于 Mn^{4+}/Mn^{3+} 反应)和适中的放电电压。共边的 MnO_6 八面体可以形成有限宽度的带域,相互连接并形成一个隧道结构,这种结构的大小由 MnO_6 八面体的数量所决定。这种情况下,隧道有几种形式: β - MnO_2 沿着 c 轴生长形成 $[1 \times 1]$ 隧道, α - MnO_2 则显示较大的 $[2 \times 2]$ 隧道结构, γ - MnO_2 沿着 b 轴形成 $[1 \times 1]$ 和 $[1 \times 2]$ 混合隧道,钙锰矿 MnO_2 具有较大的 $[3 \times 3]$ 隧道和 α - MnO_2 有相似的结构。层状结构形式有 δ - MnO_2 ,其具有较大的层间距($\sim 7 \text{ \AA}$);尖晶石结构有 λ - MnO_2 或 $ZnMn_2O_4$ ^[30-31]。不同的晶体结构带来不同的电化学性能,甚至反应机理差别很大^[32-34]。例如,水系锌离子电池中的锰氧化物的电化学反应机理过程如下:先是 Zn^{2+} 嵌入,然后是 Zn^{2+}/H^+ 的共嵌入,再是嵌入和转换反应同时进行,最后是溶解/沉积机理^[30]。这些差异主要取决于电解液和添加剂的类型及阴极的晶体结构和合成方法。

为了实现不同晶型 MnO_2 的离子快速扩散并提升电性能,通常会单独或同时采用纳米建构、氧空位设计、金属离子掺杂、碳包覆几种方法。通过溶胶凝胶方法合成的 $MgMn_2O_4/rGO$ 纳米复合材料展现出超前的倍率性能和高放电容量,电流密度 1 000 mA/g 下放电容量为 140.1 mAh/g,计算得 Mg 离子在 $MgMn_2O_4/rGO$ 中的扩散系数为 $1.03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,是单独 $MgMn_2O_4$ 中的 14.5 倍^[35]。最近,有学者研究出一种通过水热方法合成的由自组装纳米片组成的 $Ca_{0.28}MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ 纳米棒,电解液为 1 M $ZnSO_4/0.1 \text{ M } MnSO_4$ 混合溶液的 Zn // $CaMnO$ 电池的可逆容量达到了 298 mAh/g (175 mA/g),同时在 5 000 次超声循环后没有明显的容量衰减,预插 Ca 离子和水分子可提升可逆稳定性,添加剂 $MnSO_4$ 的加入可以明显缓解由于 Mn 溶解造成的电极破坏,研究还发现第一次放电时插入的 H^+ 可以稳定结构,这有利于随后 Zn^{2+} 的插入过程^[36]。

不同于 Zn 离子电池,电极和电解液中水的存在对 Mg 离子电池只有微弱的影响。Aurbach 等^[37]发现水钠锰矿型 MnO_2 对电解质中的水含量很敏感,因为水可以阻止 Mg^{2+} 和主相阴离子之间的静电反应,随着电解液中水量的增加,水钠锰矿型 MnO_2 的初始放电容量和放电电压平台均随之增加。Nazer 等^[38]合成了纳米结构层状的 MnO_2 (水钠锰矿相),并包覆导电碳,在水系和非水系 Mg 离子电池中对比其电化学性能和结构变化,同时还发现在 0.25 M $Mg(TFSI)_2$ /二乙二醇二甲醚电解液体系中发生了转换反应,在放电过程中形成了 $MnOOH$ 、 MnO 和 $Mg(OH)_2$ 3 种物质。XPS 结果显示 TFSI-阴离子与放电产物表面产生强烈的键合作用,并认为电解液中离子配对的中断影响了 MnO_2 的反应机理。相反,发生在 0.5 M $Mg(ClO_4)_2$ 中的 Mg^{2+} 的插入反应,随着中间层的水被挤出后,水钠锰矿相转换成类尖晶石相。但是,除了 Mn 的溶解以外,水系电解液与活性 Mg 电极不相容,这些都阻碍了水系 Mg 离子电池的基础研究。

3.3 硫属化合物

由于 S^{2-} 和 Se^{2-} 比 O^{2-} 有更高的极性,金属硫化物有希望替代氧化物用作多价阳离子的插入。同时,其与引入离子之间的静电作用较弱,可带来较快的离子迁移,但是插入离子的快速迁移以牺牲工作

电压为代价,使得硫属化合物的能量密度降低。文献报道过的不同晶体结构的硫属化合物如下所述。

3.3.1 Chevrel 结构

Chevrel 相 (CP), $M_x Mo_6 T_8$ (M 为金属, T 为 S、Se、Te), 具有独特的三位通道, 由于其本身欠电子的特性, 被证明在室温下可以容纳 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} [39]。自 2000 年, 第一篇报道 Chevrel 结构 $Mg_x Mo_6 S_8$ 作为阴极用在最初的 Mg 全电池中以后, 各学者对 Chevrel 相开展了深入的研究, 随后的研究发现, 由于不定向的电子键合作用和 Mo_6 簇的不确定电子轨道, 造成 $Mo_6 S_8$ 单元缺 4 个电子 [39-40]。不同于整个结构堆满氧负离子亚点阵, Chevrel 相特有的簇结构由 $Mo_6 T_8$ 块组成的。其中, 6 个 Mo 原子在立方体的表面形成一个八面体, 8 个 T 阴离子占据顶角, 由 3 种孔洞隔开了 $Mo_6 T_8$ 块。通常, 插入的离子会进入第 1 种和第 2 种孔洞, 因为第 3 种空洞形成于共享 Mo 原子的静电排斥 [11, 41] 作用。因此, 2 个 Mg^{2+} 离子可以被插入到每个 $Mo_6 S_8$ 块中, 第 1 个离子优先进入第 1 种孔洞, 第 2 个离子优先进入第 2 种孔洞, 对应的放电电压平台约为 1.4 V 和 1.1 V [42-43]。与 Mg^{2+} 插入相似, Al^{3+} 插入到 Chevrel 相不同位置时出现 2 个电压平台 0.55 V 和 0.37 V [44]。对于 Zn 离子电池, Cheng 等合成了 Chevrel 结构的 $Mo_6 S_8$ 纳米管作为水系电池和非水系电池的阴极, 比容量达到了 90 mAh/g, 并插入动力学和循环稳定性得到了提升 [45-46]。

3.3.2 其他硫化物

层状金属硫化物, 如 VS_2 [47-48]、 MoS_2 [49-50]、 SnS_2 [51]、 TiS_2 [52], 作为能量存储和能量转换用的电极材料引起了很大关注, 特别是独特的由弱范德华力连接的层状结构, 这种结构促进了各种电荷载体的物质传输, 并可容纳反复充放电过程中产生的体积变化。Li 等 [49] 报道了通过使用溶剂化的 $[Mg(DME)_x]^{2+}$, 层状 $MoS_2@C$ 多孔纳米棒提升了插层动力学性能。插入溶剂化离子, DME 分子在 Mg^{2+} 和二维主相 (MoS_2) 之间起到保护作用, 可减弱插入离子和晶格之间的相互作用, 从而解决阴极/电解液界面处的溶剂化缓慢问题, 减少阴极晶格对阳离子的俘获力。1-丁基-1-甲基吡咯烷离子可以通过预插入的方法, 使 TiS_2 的内层空间从 5.69 Å 增加到 10.86 Å [52]。密度泛函理论计算和试验测试同时显示, 主相可以接受较大的 $MgCl^+$, 因迁移能从

0.51 eV (Mg^{2+} 插入) 降至 0.18 eV ($MgCl^+$ 插入)。溶剂化效应和调节离子插层化学被认为是最常规且有效的克服多级金属离子电池中高迁移势垒和溶剂化过程缓慢的方法。

3.4 聚阴离子化合物

为了实现高电压阴极, 一些研究聚阴离子结构材料可以满足多价离子的插层, 包括钠超离子导体聚合物、氟聚阴离子、普鲁士蓝等。通过理论计算指导, 相当数量的聚阴离子材料已试验研究。但是, 不同于质量较轻的锂离子和钠离子, 聚阴离子材料具有高电荷密度和强极化的特点, 这样就不可避免地造成其在三维聚阴离子结构中迁移缓慢的问题。上述问题对于 Al^{3+} 非常重要, 但是目前为止还没有关于 Al^{3+} 的聚阴离子阴极使用在 Al 离子电池上的报道。针对 Mg 离子和 Zn 离子电池已经出现有相关聚阴离子型电极的研究。

3.5 碳材料

碳材料及其衍生物具有缺陷或取代异原子, 可在高点位下实现很多离子 (例如 PF_6^- 、 $TFSI^-$ 、 TFO^- 等) 的插层/去插层, 所以碳材料在储能领域得到广泛应用。

对于应用在多家金属离子电池上的石墨阴极材料, 有诸多优点。首先, 石墨中的每个碳原子与其他碳原子均只能形成三价键, 仍保留 1 个原子可以转移电荷; 其次, 石墨层间距是 0.335 nm, 是由范德华力连接在一起, 因此可以根据功能制备需要的层状电极材料; 再次, 通过不同工艺生产出来的不同种类的石墨具有不同的表面结构、化学组成、颗粒尺寸、形貌、孔径分布、比表面积等特点, 例如天然/热解石墨、纳米多孔石墨、还原氧化石墨烯、三维石墨泡沫/网等, 这些碳材料可以随机组合制成满足不同多价金属离子电池需求的电极。

3.6 其他插层阴极材料

近些年, 金属或共价有机框架结构 (MOF 或 COF) 以及过渡金属碳化物和氮化物作为新型功能材料涌现出来。MOF 是无机金属和嫁接有机链组成, 这些有机链通过自组装的形式连接在一起, 形成一种结晶态多孔材料。这种材料具有周期性的网状结构, 表现出金属的刚性和有机物的柔性。Mxenes 二维材料则类似于 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 为过渡金属 (如 Ti、V、Nb、Mo、Cr、Ta、Hf), X 为碳和/或氮, T 表示表面终端 (通常是 O、—OH、—F、—Cl), n 的取值

为 1~4。

MOF 和 Mxenes 材料已被应用于锂离子电池研究中,未来在多价金属离子电池中有巨大的应用潜力。

4 多价金属离子电池的插层阴极性能影响因素

多价金属离子电池(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+})在多电子转移反应中,高电荷密度会导致在电极与电解液之间产生较高的迁移能量壁垒。直观上看,离子在阴极中重复、可逆的嵌入/脱嵌造成了较大的结构变化和晶格应力,这最终会导致结构的破坏,活性较高的金属阳极是影响电池循环稳定性的重要因素^[53-56]。可充电多价金属离子电池的插层阴极目前所面临的挑战和问题如下所述。

4.1 缓慢的固态扩散

通常离子在固体中扩散包含 2 个同时步骤:离子跃迁和电荷分配,以能够快速达到电中性^[57]。当多价阳离子扩散至固体电极时,需要克服晶格金属阳离子的排斥力和阴离子的吸引力^[53]。例如,Zhou 等^[16]用轻推弹性带法(NEB)计算了 Li 离子和 Mg 离子在 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 中的扩散势垒,同时发现了 Mg 离子的跃迁势垒是 1.26 eV,远高于 Li 离子的跃迁势垒 0.35 eV。Mg 离子较高的跃迁势垒主要是由于其与电极中阴阳离子间的相互作用造成的,Mg 离子较大的电荷半径比带来的极化效应造成了 Mg 离子缓慢的扩散。离子的电荷密度越高,就会对应产生较强的静电力和较高的跃迁势垒,随之就会阻碍内部阳离子的扩散。除此以外,为了容纳较大阳离子的嵌入和减少静电排斥,本体结构在放电时会产生剧烈的重新排列,会破坏物质结构导致容量衰减。利用较大的阴离子,将溶剂分子引入到阴极结构中以增加共价键的作用,这种方法已经被证明是降低扩散多价离子和晶格阴离子之间静电作用力的有效途径。

4.2 电极/电解液界面缓慢的去溶剂化过程

多价离子因高电荷和小半径,在电解液中的溶剂化程度很高,因此溶剂化的结构被认为在多价金属电池的反应动力学中扮演重要角色,与单价阳离子如 Li^+ 和 Na^+ 相比,多价阳离子和溶剂分子之间有很强的库仑力,同时,由于其较强的极化特点,在溶剂化的外壳结构中拥有较多的配位数。因此,多

价离子系统的去溶剂化所需能量要更高,由此带来了电极活性能量的升高,尤其是在研究多价阳离子在电解液中的电化学动力学时,水系、非水离子液体、低共熔型电解液具有较高浓度和较大阴离子基团^[58-64]。界面上阳离子和阴离子键之间去溶剂化和差异是不能被忽略的^[65-68]。由于更小的离子半径(0.39 nm)和更高的电荷密度, Al^{3+} 在溶剂化过程中和其与阴离子结合的过程中具有更大的问题,尤其是在被广泛研究的 AlCl_3 基离子液体中^[15],因为 Al^{3+} 在这种离子液体是以单一价态的聚阴离子(AlCl_4^- 或 Al_2Cl_7^-)形式存在的,而不是 Al^{3+} 形式。相似的情况还有 Mg^{2+} 也会和 Cl^- 有较强的配位作用,在常用的氯化物/四氢呋喃体系电解液中, Mg^{2+} 会形成单电荷 MgCl^+ 和 Mg_2Cl_3^+ ,Mg 在插层进入主相时需先打破较强的 Mg—Cl 离子键^[69]。由于具有较小的电荷密度和电化学极化, Ca^{2+} 在主相结构中经常比其他多价离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+})具备更好的扩散动力学性质^[70]。一般情况下,认为界面处缓慢的溶解化过程与缓慢的固体扩散同时发生,因为这 2 种因素同时阻碍了此类电池插层阴极的电化学反应^[71-72]。

5 总结和展望

综上所述,多价金属离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+})由于其自身的安全性、高能量密度、丰富的夹层剂等优点,在未来可以满足多种电化学储能系统(电网、通信基站等)的需求。但是多价金属离子类电池及电极材料还存在一些技术问题有待完善和解决。

1) 因多价阳离子有较高的电荷密度,电解质和电极主相之间的强作用力使得其存在溶剂化过程和固态扩散缓慢的问题,最近一些研究表明,质子和溶剂分子的共嵌入成为很多阴极的主要反应,因此造成了非常高的放电容量。

2) 由于多价离子复杂的插层化学反应,简单地将单价金属离子电池中的电极材料用得多价金属离子电池中是不可行的,虽然现在对于多价金属离子的研究取得了一些进展,但是对于阴极材料的研究仍然方向性不强,因此在未来对于电极形貌、结构和电化学性能之间的关系应进行深入且系统的研究,以期设计高性能电极材料提供理论和工程指导。

3) 可用于多价金属离子电池的阴极材料中,过

渡金属(Mn、V)氧化物及其衍生物具有自然储量丰富、放电容量高、工作电压高等优点,但同时也具有扩散动力学迟滞的缺点。当氧化物被硫化物取代时,可减弱离子静电引力,因此提高了扩散动力学性能。但是,硫属化合物具有对环境湿度敏感的特点,这也是阻碍其应用的重要因素。

因此,在未来的研究工作中,为了提升插层阴极材料的电化学性能,可以加强以下几个方面的工作:①构建双相复合材料;②设计氧空位;③金属掺杂;④预插入离子或分子;⑤采用更大的阴离子。

作为一种新兴的电池技术,多价金属离子电池系统需要深入的理论研究和严格的生产标准,找到从实验室研究到商业化的路径。多价金属离子电池现在仍处于初期发展阶段,有很多复杂问题需要通过进一步的研究来解决,能源存储需求的日趋高涨必然会促使此类电池的快速发展。

[参考文献]

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414: 359–367.
- [2] Pu X J, Wang H M, Zhao D, et al. Recent progress in rechargeable sodium-ion batteries: toward high-power applications [J]. *Small*, 2019, 15: 1805427.
- [3] Van Noorden R. The rechargeable revolution: a better battery [J]. *Nature*, 2014, 507: 26.
- [4] Wang H M, Pan Z B, Zhang H T, et al. A green and scalable synthesis of $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_7/\text{rGO}$ cathode for high-rate and long-life sodium-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2021, 5: 2100372.
- [5] Cao Y L, Li M, Lu J, et al. Bridging the academic and industrial metrics for next-generation practical batteries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14: 200.
- [6] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7854.
- [7] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928.
- [8] Wang H M, Chen S S, Fu C L, et al. Recent advances in conversion-type electrode materials for post lithium-ion batteries [J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3: 956.
- [9] Xie J, Zhang Q C. Recent progress in multivalent metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and metal-ion rechargeable batteries with organic materials as promising electrodes [J]. *Small*, 2019, 15: 1805061.
- [10] Pu X J, Zhao D, Fu C L, et al. Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2021, 60: 21310.
- [11] Canepa P, Sai Gautam G, Hannah D C, et al. Odyssey of multivalent cathode materials: open questions and future challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117: 4287.
- [12] Kundu D, Hosseini Vajargah S, Wan L, et al. Aqueous vs. non-aqueous Zn-ion batteries: consequences of the desolvation penalty at the interface [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 881.
- [13] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] LIU Guangqi, MA Lianxiang, LIU Jie. Handbook of chemical property data [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [15] Liang Y, Dong H, Aurbach D, et al. Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 646.
- [16] Oberholzer P, Tervoort E, Bouzid A, et al. Oxide versus nonoxide cathode materials for aqueous Zn batteries: an insight into the charge storage mechanism and consequences thereof [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 674.
- [17] Zhou J, Shan L, Wu Z, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 4457.
- [18] Wu H, Ming F W, Lei Y J, et al. Anisotropic growth of al-intercalated vanadate by tuning surface hydrophilicity for high-rate Zn-ion storage [J]. *Small Structures*, 2020, 1: 2000040.
- [19] Yan P, Zheng J, Gu M, et al. Intragranular cracking as a critical barrier for high-voltage usage of layer-structured cathode for lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14101.
- [20] Hu Z, Zhu Z, Cheng F, et al. Pyrite FeS_2 for high-rate and long-life rechargeable sodium batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8: 1309.
- [21] Kundu D, Adams B D, Duffort V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16119.
- [22] Tepavcevic S, Liu Y, Johnson C S, et al. Nanostructured layered cathode for rechargeable Mg-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 8194.
- [23] Wang H, Bi X, Bai Y, et al. Open-structured $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoflakes as highly reversible cathode material for monovalent and multivalent intercalation batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: 1602720.
- [24] Yu L, Zhang X. Electrochemical insertion of magnesium ions into V_2O_5 from aprotic electrolytes with varied water content [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278: 160.
- [25] Xu Y, Deng X, Li Q, et al. Vanadium oxide pillared by interlayer Mg^{2+} ions and water as ultralong-life cathodes for magnesium-ion batteries [J]. *Chem*, 2019, 5: 1194.
- [26] Wu F, Yang H, Bai Y, et al. Paving the path toward reliable cathode materials for aluminum-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1806510.
- [27] Yoo H D, Shterenberg I, Gofer Y, et al. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge [J]. *Energy & Environmental Science*

- ence, 2013, 6: 2265.
- [27] Juran T R, Young J, Smeu M. Density functional theory modeling of MnO_2 polymorphs as cathodes for multivalent ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122: 8788.
- [28] Huang J H, Wang Z, Hou M Y, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery [J]. Nature Communications, 2018, 9: 2906.
- [29] Zhao Y L, Zhu Y H, Zhang X B. Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries [J]. InfoMat, 2020, 2: 237.
- [30] 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: 2376.
- [31] Li H, Ma L, Han C, et al. Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives [J]. Nano Energy, 2019, 62: 550.
- [32] Alfaruqi M H, Mathew V, Gim J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a $\gamma\text{-MnO}_2$ cathode of a high capacity zinc-ion battery system [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27: 3609.
- [33] Wang D H, Wang L F, Liang G J, et al. A superior $\delta\text{-MnO}_2$ cathode and a self-healing $\text{Zn-}\delta\text{-MnO}_2$ battery [J]. ACS Nano, 2019, 13: 10643.
- [34] Liu M Q, Zhao Q H, Liu H, et al. Tuning phase evolution of $\beta\text{-MnO}_2$ during microwave hydrothermal synthesis for high-performance aqueous Zn ion battery [J]. Nano Energy, 2019, 64: 103942.
- [35] Liu G, Chi Q, Zhang Y, et al. Superior high rate capability of $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites as cathode materials for aqueous rechargeable magnesium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2018, 54: 9474.
- [36] Sun T, Nian Q, Zheng S, et al. Layered $\text{Ca}_{0.28}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a high performance cathode for aqueous zinc-ion battery [J]. Small, 2020, 16: 2000597.
- [37] Nam K W, Kim S, Aurbach D, et al. The high performance of crystal water containing manganese birnessite cathodes for magnesium batteries [J]. Nano Letters, 2015, 15: 4071.
- [38] Sun X, Duffort V, Mehdi B L, et al. Investigation of the mechanism of Mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable Mg-Ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28: 534.
- [39] Thöle F, Wan L F, Prendergast D. Re-examining the Chevrel phase Mo_6S_8 cathode for Mg intercalation from an electronic structure perspective [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 22548.
- [40] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries [J]. Nature, 2000, 407: 724.
- [41] Levi E, Gershinshy G, Aurbach D, et al. Crystallography of Chevrel phases, MMo_6T_8 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Na}, \text{Mn}, \text{and Zn}, \text{T} = \text{S}, \text{Se}$) and their cation mobility [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48: 8751.
- [42] Levi E, Lancy E, Mitelman A, et al. Phase diagram of Mg insertion into chevrel phases, MgxMo_6T_8 ($\text{T} = \text{S}, \text{Se}$). 1. crystal structure of the sulfides [J]. Chemistry of Materials, 2006, 38: 5492.
- [43] Levi E, Mitelman A, Aurbach D, et al. Structural mechanism of the phase transitions in the $\text{Mg-Cu-Mo}_6\text{S}_8$ system probed by ex-situ synchrotron X-ray diffraction [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 5131.
- [44] Geng L, Lv G, Xing X, et al. Reversible electrochemical intercalation of aluminum in Mo_6S_8 [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27: 4926.
- [45] Cheng Y, Luo L, Zhong L, et al. Highly reversible zinc-ion intercalation into Chevrel phase Mo_6S_8 nanocubes and applications for advanced zinc-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 13673.
- [46] Aurbach D, Suresh G S, Levi E, et al. Progress in rechargeable magnesium battery technology [J]. Advanced Materials, 2007, 19: 4260.
- [47] He P, Yan M Y, Zhang G B, et al. Layered VS_2 nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7: 1601920.
- [48] Zhang X, He Q, Xu X M, et al. Insights into the storage mechanism of layered VS_2 cathode in alkali metal-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10: 1904118.
- [49] Li Z, Mu X, Zhao-Karger Z, et al. Fast kinetics of multivalent intercalation chemistry enabled by solvated magnesium-ions into self-established metallic layered materials [J]. Nature Communications, 2018, 9: 5115.
- [50] Liang H, Cao Z, Ming F, et al. Aqueous zinc-ion storage in MoS_2 by tuning the intercalation energy [J]. Nano Letters, 2019, 19: 3199.
- [51] Liang K, Ju L, Koul S, et al. Self-supported tin sulfide porous films for flexible aluminum-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9: 1802543.
- [52] Yoo H D, Liang Y, Pantelides S T, et al. Fast kinetics of magnesium monochloride cations in interlayer-expanded titanium disulfide for magnesium rechargeable batteries [J]. Nature Communications, 2017, 8: 339.
- [53] Li M, Lu J, Ji X, et al. Design strategies for nonaqueous multivalent-ion and monovalent-ion battery anodes [J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5: 276.
- [54] Ma L, Schroeder M A, Pollard T P, et al. Critical factors dictating reversibility of the zinc metal anode [J]. Energy & Environmental Materials, 2020, 3: 516.
- [55] Tang B, Shan L, Liang S, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12: 3288.
- [56] Zhang X D, Yue F S, Liang J Y, et al. Structure design of cathode

- electrodes for solid-state batteries: challenges and progress [J]. *Small Structures*, 2020, 1: 2000042.
- [57] Levi E, Levi M D, Chasid O, et al. A review on the problems of the solid state ions diffusion in cathodes for rechargeable Mg batteries [J]. *Journal of Electroceramics*, 2009, 22: 13.
- [58] Zhou B, Shi H, Cao R F, et al. Theoretical study on the initial stage of a magnesium battery based on a V_2O_5 cathode [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 18578.
- [59] Dong C R, Xu F, Chen L, et al. Design strategies for high-voltage aqueous batteries [J]. *Small Structures*, 2021, 2: 2100001.
- [60] Huang S, Zhu J, Tian J, et al. Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemistry*, 2019, 25: 1.
- [61] Zeng X, Hao J, Wang Z, et al. Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 41.
- [62] Muldoon J, Bucur C B, Oliver A G, et al. Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 5919.
- [63] Zhang Y, Liu S, Ji Y, et al. Emerging nonaqueous aluminum-ion batteries: challenges, status, and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1.
- [64] Gao J W, Xie X S, Liang S Q, et al. Inorganic colloidal electrolyte for highly robust zinc-ion batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 69.
- [65] Qiu H, Du X, Zhao J, et al. Zinc anode-compatible in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation [J]. *Nature communications*, 2019, 10: 5374.
- [66] Xu K, Von Cresce A, Lee U. Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li^+ desolvation at electrolyte/graphite interface [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 11538.
- [67] Park M, Zhang X, Chung M, et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 7904.
- [68] Yamada Y, Iriyama Y, Abe T, et al. Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 12766.
- [69] Wan L F, Perdue B R, Apblett C A, et al. Mg desolvation and intercalation mechanism at the Mo_6S_8 Chevrel phase surface [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 5932.
- [70] Ji B F, He H Y, Yao W J, et al. Recent advances and perspectives on calcium-ion storage: key materials and devices [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2005501.
- [71] Zhang N, Chen X Y, Yu M, et al. Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 4203.
- [72] Wang C D, Wei S Q, Chen S M, et al. Delaminating vanadium carbides for zinc-ion storage: hydrate precipitation and H^+/Zn^{2+} co-action mechanism [J]. *Small Methods*, 2019, 3: 1900495.

Research status and prospect of intercalation cathode materials for multivalent metal ion batteries

YANG Kun¹, ZHANG Xiaoying², ZHANG Chunsheng¹, FAN Xin¹

(1. Kunming Engineering & Research Institute of Nonferrous Metallurgy Co. Ltd., Kunming 650000, China;

2. Faculty of Metallurgy & Mining Engineer, Kunming Metallurgy College, Kunming 650000, China)

Abstract: Multivalent metal ion batteries are expected to become an alternative to lithium ion batteries due to their good safety and low cost. In recent years, some encouraging results have been achieved in the research of such batteries, but the development of cathode materials still faces some practical difficulties. This paper summarized the research progress of intercalated cathodes for multivalent metal batteries in recent years, introduced intercalation mechanism of cathode materials and cathode materials such as oxides (vanadium and manganese oxides and their derivatives), sulfides, polyanionic polymers, and carbon materials. Through analysis and summary, it is concluded that there are problems with slow solvation process and solid-state diffusion in multivalent metal ion systems; the research on the application of intercalated cathode materials provides a direction for the design of electrode materials for future such batteries; and transition metal (Mn, V) oxides, sulfides, and other cathode materials to some extent weakens electrostatic forces and improves dynamics. The future development direction of intercalated cathodes for multivalent metal batteries are forwarded.

Key words: multivalent metal ion battery; cathode material; intercalation; cathode; vanadium oxide; manganese oxide