

水系锌碘电池穿梭效应的改进策略研究进展

江和栋¹, 孙玲玲¹, 朱宏林¹, 黄丹丹¹, 王艳香¹, 李家科¹, 郭平春¹, 朱 华²

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 景德镇陶瓷大学机械电子工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 水系锌碘电池因其高理论比容量、高能量密度、优异的倍率性能、丰富且低廉的原料和高安全性等特点, 而被认为是未来电能存储领域最具前景的候选储能器件之一。然而, 多碘离子的穿梭效应严重影响其自放电性能、Coulombic 效率和循环寿命, 进而限制了其大规模应用。首先介绍了水系锌碘电池的结构、储能机理及其穿梭效应产生的原因, 随后从正极、电解液和隔膜 3 个方面详细综述了水系锌碘电池穿梭效应的抑制策略, 最后总结了当前水系锌碘电池存在的问题并提出了展望, 以期为加快推进水系锌碘电池产业化提供借鉴。

关键词: 水系锌碘电池; 循环稳定性; 穿梭效应; 改进策略

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0235-13

网络出版时间: 2022-11-29



Research Progress on Improvement for Shuttle Effect of Aqueous Zinc Iodine Battery

JIANG Hedong¹, SUN Lingling¹, ZHU Honglin¹, HUANG Dandan¹, WANG Yanxiang¹, LI Jiakel¹, GUO Pingchun¹, ZHU Hua²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. School of Mechanical and Electronic Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Aqueous Zn iodine battery (AZIDB) is recognized as one of the most promising energy storage devices in the future electric power storage area due to its high theoretical specific capacity, superior energy density, good rate capability, abundant and low-cost of raw materials and high safety. However, the shuttle effect of polyiodide seriously increases the self-discharge current, decreases the Coulombic efficiency and shortens the cycle life of AZIDB, further limiting the large-scale application. In this review, the configuration of AZIDB, the corresponding energy storage mechanism and the reasons of shuttle effect were represented. The suppression strategies of shuttle effect in AZIDB from cathode, electrolyte and separator aspects were described. In addition, we summarized the current problems and shared thoughts on the future research development in AZIDBs to provide a reference for promoting the industrialization of AZIDBs.

Keywords: aqueous zinc iodine battery; cycle stability; shuttle effect; optimization strategy

随着“双碳”目标的提出, 发展以风能、光能为代表的低碳能源变得尤为重要, 然而“风光”发电方式受地域、气候、天气等因素影响较大, 具有间歇性和波动性的特点, 难以连续稳定供电^[1-4], 因此, 先进储能设备是保障电网稳定运行不可或缺的一部分。非水系锂离子电池由于其高的能量密度而在市场中占据主导地位, 但是其较低的功率密度、较高的成本及潜在的安全隐患等问题迫使科研人员

加速开发新型储能器件^[5-7]。水系锌碘电池被认为是一种在电能存储研究领域具有广阔前景的候选储能器件^[8-10], 由于其具有以下特点: 1) 优异的离子电导率(可达 1 S/cm)、快速的反应动力学、高的功率密度^[11]; 2) 高储能容量(Zn: 5 888 mA·h/cm³, 820 mA·h/g; I₂: 1 040 mA·h/cm³, 211 mA·h/g)和高能量密度(约 220 W·h/kg)^[12-15]; 3) 高放平台(1.38 V vs. Zn/Zn²⁺)^[16]; 4) 丰富的资源(锌在地壳含量高

收稿日期: 2022-08-19。 修订日期: 2022-09-21。

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ211341); 景德镇陶瓷大学博士启动金(102-01003002060)。

第一作者: 江和栋(1989—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-08-19. Revised date: 2022-09-21.

First author: JIANG Hedong (1989—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: hdjiang19@163.com

达 0.007 5%(质量分数); 碘在海洋中含量高达 55 $\mu\text{g/L}$)^[17–18]; 5) 安全不易燃。然而, 当前水系锌碘电池还难以商业化, 究其原因, 其在充电过程, 会产生 I_3^- 等中间物, 并在正负极间来回穿梭发生副反应, 从而导致器件具有较大自放电电流和较短的循环寿命^[19–20]。因此, 如何缓解碘离子的穿梭已成为当前水系锌碘电池的研究热点。

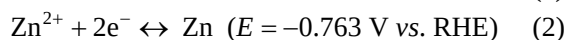
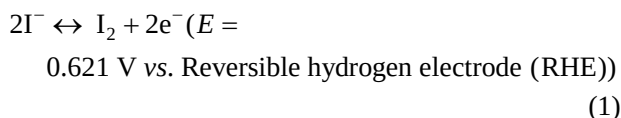
为了缓解穿梭效应, 当前研究人员分别对正极、隔膜和电解液进行了修饰和优化, 并对相关机理进行了更深入的分析。如在电极材料方面有: 通过对正极材料孔隙结构进行调整以增大碘离子扩散的空间位阻^[21–23]、进行异质元素掺杂改性来提升宿主材料对碘类物质的相互作用力^[24–26]、调控碳材料表面官能团来增加极性以提高极性–极性键引力^[27]、引入化学作用力或静电作用力来束缚聚碘阴离子^[28–31]; 而对隔膜和电解液的改进策略有: 改用或设计新型离子交换膜来限制碘离子的扩散^[32]、采用共晶电解质来提升 I_2 转变成 I_3^- 的 Gibbs 自由能以减少易于发生穿梭效应的 I_3^- 生成^[33]等。以上方式均在不同程度上缓解了穿梭效应, 对水系锌碘电池大规模应用起到了积极的促进作用。鉴于当前水系锌碘电池的快速发展, 亟需对各类穿梭效应的抑制策略进行系统性的总结。本文首先从水系锌碘电池结构出发, 介绍了其储能机制与穿梭效应产生的原因, 然后从正极材料、电解液和隔膜等方面详细地综述了各类修饰改性策略对降低穿梭效应、提升器件稳定性的积极效果及其相关的作用机理, 最后对水系锌碘电池未来的研究方向及发展趋势进行了展望。

1 水系锌碘电池储能机理与穿梭效应

1.1 水系锌碘电池结构与储能机理

与大部分二次电池一样, 水系锌碘电池同样是由正极、电解液、隔膜和负极构成(如图 1a 所示)^[20], 其中正极主要是能够束缚碘类物质的材料[如碳材料、金属有机框架(MOF)、MXene、有机聚合物、季铵盐分子等]; 电解液主体是含有 Zn^{2+} 和 I^- 的水溶液; 负极一般是锌箔; 隔膜通常是聚丙烯膜和玻璃纤维膜。储能机理为: 在充电过程中, I^- 失去电子转变成微溶的碘单质(I_2)并吸附在正极上; Zn^{2+} 将得到电子, 并沉积在锌负极上。放电时, 则发生反向反应, 具体反应过程如式(1)和式(2)^[20, 30, 34]。值得说明的是, 为了减少 I_2 的泄漏, 当前部分研究首先通过蒸汽扩散法或溶液吸附法将碘注入至多孔材料内部, 并以此为碘正极组装成水系锌碘电池^[21, 35]。由于正极中已有

活性物质碘, 电解液仅提供 Zn^{2+} 即可。



1.2 穿梭效应

锌碘电池在循环过程中, 由 I^- 失电子而氧化得到的 I_2 将会与电解液中多余的 I^- 反应形成 I_3^- 和 I_5^- 多碘离子中间物[见式(3)和式(4)]。具有高溶解度的多碘离子将扩散至锌负极, 并被还原成 I^- ; 被还原的 I^- 又会借助浓度梯度重新扩散至正极并失去电子形成多碘离子。此类不同价态的碘离子在两极之间被反复氧化、还原并来回扩散的现象被称为锌碘电池中的穿梭效应(见图 1b)。 I_3^- 和 I_5^- 的穿梭效应, 将导致正极的活性物质逐渐减少, 锌负极被严重腐蚀、消耗, 进而使得电池内部自放电效应增大, Coulombic 效率和循环寿命下降^[19]。因此, 当前锌碘电池的研究重点和热点集中在如何缓解甚至规避穿梭效应。



2 穿梭效应的抑制策略

2.1 正极材料设计

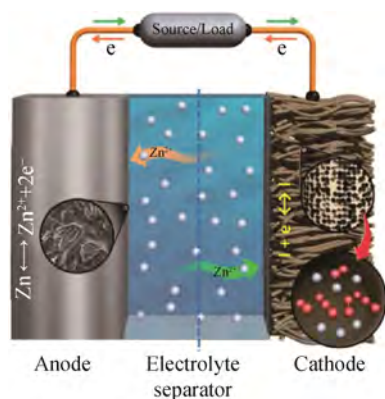
正极材料的形貌、结构及其物化性质对碘类物质的扩散有着重要的影响, 当前存在一系列对正极宿主材料进行优化、改性的研究, 包括扩大空间位阻、异质元素掺杂、引入化学作用力等。

2.1.1 扩大空间位阻 当正极材料的孔隙结构主要为微孔甚至是亚微孔时, 由碘单质转变而成的碘离子在扩散过程将受到狭小空间的限制而难以快速通过, 因此, 可以在一定程度上降低穿梭效应。将碘单质通过蒸汽法、吸附法或是电沉积法注入至各类多孔材料内部获得的碘电极, 在抑制碘类物质扩散方面取得了不错的效果。

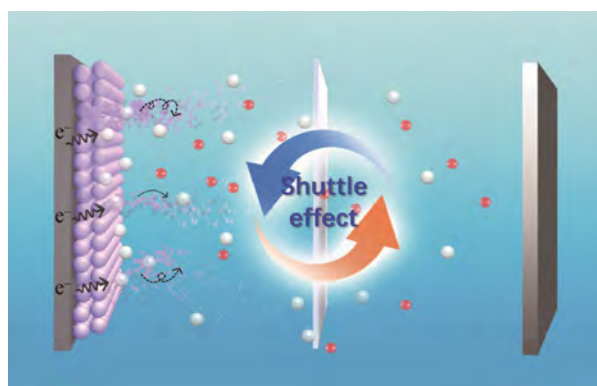
多孔碳是一类具有丰富孔隙结构的材料, 且其孔隙结构易于控制, 此特点可以使其被用来调控穿梭效应。另外, 当其作为载体还可以为碘单质提供良好的电导率, 有助于提升锌碘电池的综合性能, 因此多孔碳是最为常见的锌碘电池正极材料。如 Bai 等^[22]以纳米多孔碳布(CC)作为正极材料, 通过加热碘单质的方法将碘蒸汽注入至 CC 内部进而制备出 I_2/CC 电极。相比于纯碘单质(在水溶液中浸置 10 min 便出现扩散的现象), I_2/CC 电极浸泡 10 d 后, 溶液仍然为澄清状态, 充分说明 CC 能够将碘单质

限制在孔隙之中, 抑制其扩散。得益于孔隙的空间位阻, 由 I_2/CC 组装成的锌碘电池循环 1 500 圈后, 其容量保持率仍高达 90%, 并且每圈的 Coulombic 效率基本接近 100%。类似地, 孙鸿晨等^[36]以多孔 CC 为正极材料来负载碘单质, 所得的水系锌碘电池在 200 次循环后, 容量保持率达 90%。另外, Li 等^[23]在研究中发现, 多孔结构不仅可以通过空间位阻限制碘的扩散, 还可以使得充放电通过 $Zn + I_2 \leftrightarrow ZnI_2$ 反应进行, 避免了易于扩散的 I_3^- 的生成。得益于此, 由高负载量多孔碳/碘电极(8.8 mg/cm^2 , 基于碘的质量)组装而成的锌碘电池在 2 mA/cm^2 连续充放电 200 次后, 容量保持率高达 91%。为了研究多

孔碳孔隙结构对穿梭效应的影响, He 等^[37]在不同温度下热裂解 MOF 制备出具有不同孔隙结构的多孔碳。电化学测试发现, 以微孔比例最大的多孔碳正极所组装而成的锌碘电池展现出最优的循环稳定性, 在 5 C 的倍率下循环 10 000 次后, 容量保持率为 77%。赵晓梦^[38]同样发现: 由具有高微孔比例的分级多孔碳组装而成的水系锌碘电池展现出最大的容量($201.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和最优的循环稳定性(连续充放电循环 2 400 次后, 容量仍能保留 96.2%)。此外, 以碳纤维^[20]、石墨烯^[34]、微孔碳^[35, 38-40]、碳纳米管^[41]、碳点/石墨毡^[42]等碳材料为正极来束缚碘类物质的研究也取得了不错的效果。



(a) Configuration of AZIDB^[20]



(b) Schematic diagram of shuttle effect of iodine ions

图 1 水系锌碘电池结构及其穿梭效应

Fig. 1 Configuration of aqueous Zn iodine battery (AZIDB) and its shuttle effect

除了碳材料, 普鲁士蓝类似物(PBA)^[16]、MOF^[43]等多孔材料在限制碘扩散领域也有着较好的效果。近期, Ma 等^[16]利用蒸汽法将碘注入至 $\text{Co}[\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{3/4}(\text{CN})_6]$ 普鲁士蓝类似物中, 并将其作为碘电极应用在水系锌碘电池之中(如图 2a 所示)。该材料具有规则的孔隙结构, 内部存在大量可以吸附碘单质的化学作用力, 因此碘类物质被更加牢固地束缚在此框架之中。值得注意的是, 由于 Co、Fe 能够催化 I_2/I^- 反应, 避免了 I_3^- 的形成, 对应的锌碘电池具有较好的循环寿命。

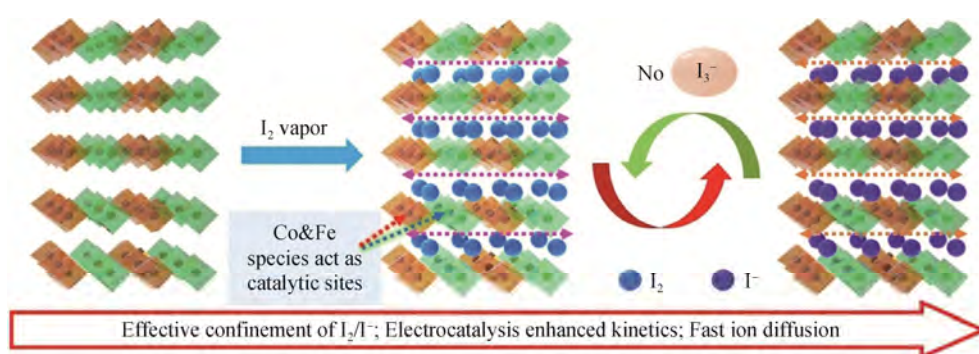
优异的孔隙结构可以在一定程度上抑制穿梭效应, 但是研究表明碘类物质在正极材料上的均匀性同样至关重要。如图 2b 所示, Li 等^[21]选用 MXene 作为碘的宿主材料, 并采用电沉积策略将 I^- 嵌入至 MXene 纳米级的片层间通道中, 制备出高度均匀电沉积 I_2 -MXene 复合电极(eIM)。该策略可以有效避免由吸附法所制备电极(aIM)的碘吸附不均匀的现象, 更重要的是, 其穿梭效应也得到了最大程度的抑制,

因此对应的电池具有更为优异的电化学性能, 如 eIM 具有更大的循环伏安曲线包裹面积、更高的倍率性能以及更为稳定的 Coulombic 效率。此外, 相比于 aIM 的自放电速率(7.5 mV/h), eIM 则仅为 5.6 mV/h ; 对应地, eIM 具有极为优异的循环寿命, 23 000 次连续充放电后, 容量保持率仍高达 80%, 而 aIM 则在 1 500 次循环后, 容量即衰减至 50% 以下。

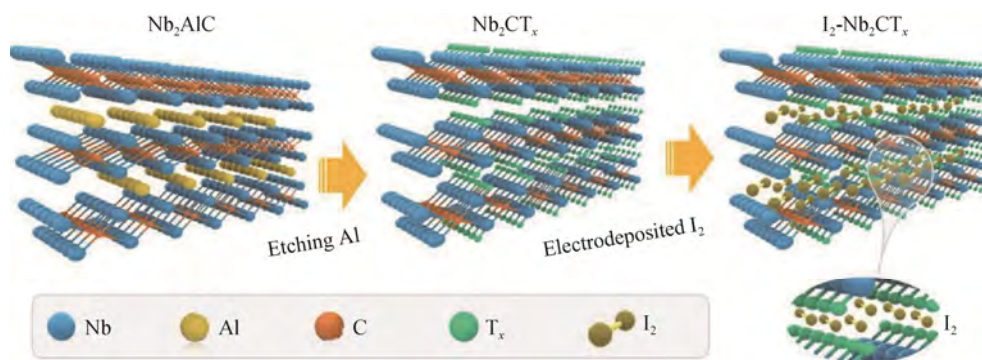
2.1.2 异质元素掺杂 空间位阻主要通过物理限制作用来抑制碘类物质的扩散, 碘与基底之间的相互作用力通常是微弱的 van der Waals 力(仅有 10 pN , 脱附能也仅有约 20 meV)^[25, 44], 因此在长时间循环后还是不足以阻止穿梭效应。研究表明, 通过在基底材料(尤其是碳材料)中引入异质元素, 可以使之与碘形成 $X-I$ ($X: \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) 卤素键(通常键能可达约 10^2 meV)^[44-45], 显著提升碘的脱附能, 从而充分抑制其扩散。例如 Chai 等^[25]以六亚甲基四胺和生物类氨基酸为前驱体, 采用碳化、活化过程制备出 N、S、O 掺杂的多孔碳电极(dPC), 并通

过复合碘单质制备出碘电极。从红外光谱测试中发现 O—H 伸缩振动峰位和 C—O、C—N 震动峰位发生增强和明显的红移, 侧面证实了 X—I 卤素键的形成。为了进一步直接证明元素掺杂对碘类物质的影响, 作者借助原位 Raman 测试手段对碘电极在不同电位的状态进行表征。如图 3a 所示, 在 A—G 点电位均未检测到 I_3^- 的存在, 因此证实了 X—I 键能够阻碍 I_2 、 I^- 扩散至电解液中以抑制 I_3^- 的形成。对应地, 由 dPC/ I_2 组装而成的电池在 96 h 后其开路电压仅下降 0.38 V, 远低于未掺杂的碳黑/ I_2 电极组装而成的电池(5 h 下降 0.6 V)。循环性能方面, dPC/ I_2 电极在 1 000 次连续充放电测试后能够保留

86.8% 的容量, 同样远优于碳黑/ I_2 电极的性能(57.2%@700 圈)。类似地, Liu 等^[26]以含有氮元素的单体为前驱体, 通过聚合—碳化—活化—蒸碘过程制备出氮掺杂的多孔碳/碘电极, 对应的锌碘电池能够在 1 000 次循环后保有 100% 的容量。Yu 等^[24]通过 X 射线光电子能谱(XPS)测试和密度泛函理论(DFT)计算分析了 C—N 键的类型与电极对碘类物质的引力大小的关系(如图 3b 所示)。结果发现, 石墨—氮官能团(N—Q)展现出对碘最大的吸附能, 而吡啶—氮官能团(N—6)则最弱, 因此当 N-6/N-Q 比值最大时, 锌碘电池电化学性能(倍率性能和循环稳定性)最佳。



(a) Preparation schematic diagram of PBAs/ I_2 ^[16]



(b) Design and fabrication of electrodeposited electrodeposited I_2 -MXene (eIM) electrode^[21]

图 2 高性能 PBAs/ I_2 电极和 MXene/ I_2 电极的设计

Fig. 2 Design of PBAs/ I_2 and MXene/ I_2 cathodes with high performance

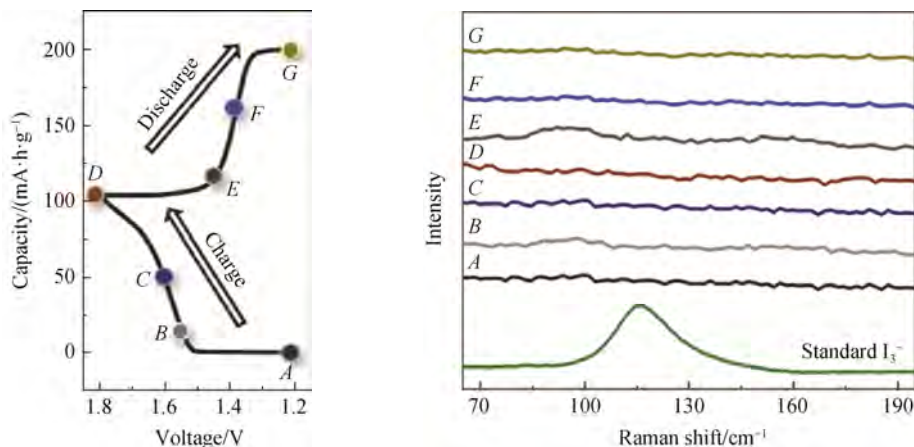
2.1.3 官能团调控 调控基底材料表面的官能团可以使得材料的极性增加从而提升对极性碘类物质的吸引力, 达到抑制穿梭效应的效果。Sun 等^[46]通过 DFT 计算出 MXene 表面—F、—O 和—OH 3 种官能团与碘原子之间的结合能(分别高达-0.32、-0.97 eV 和-3.68 eV), 证实了官能团对碘类物质扩散的限制作用。

利用碳材料表面的含氧官能团(OFG)也能高效地锚定住碘类物质, 如 Jin 等^[27]选用表面富含 OFG

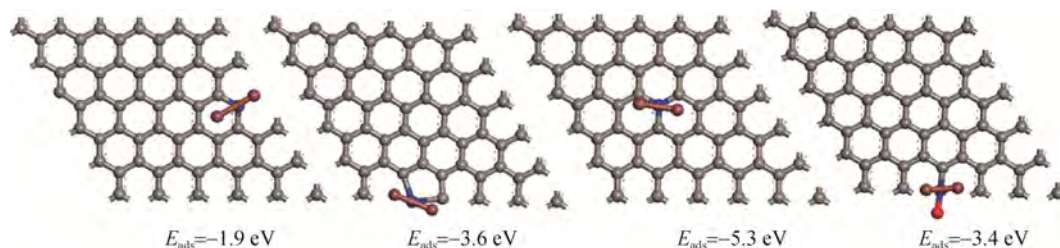
的碳纳米管(O-CNT)作为负载碘的基底材料并制备出了对应的微型锌碘电池。通过扫描式电子显微镜(SEM)和电子能谱分析(EDX)测试发现, 正极材料表面的碘含量在首圈、100 圈和 200 圈循环后几乎是一致的, 侧面反应出碘被牢固地限制在正极材料中。原位 Raman 光谱也发现, 随着器件逐渐充电至 1.5 V, I_3^- 的特征峰随之加强, 而当电压降至 0.2 V 时, 该特征峰又消失。此现象说明基于 O-CNT 正极的水系锌碘电池具有高度的可逆性。研究者还从理论计算

方面进一步证实了表面 OFG 对碘类物质的吸引力。如图 3c 所示, 在水系电池中, $\text{Zn}(\text{I}_3)_2$ 与纯 CNT、富羰基的 CNT、富羟基的 CNT 及富羧基的 CNT 的综合作用能分别为 -32.1 、 -85.5 、 -64.7 kJ/mol 和

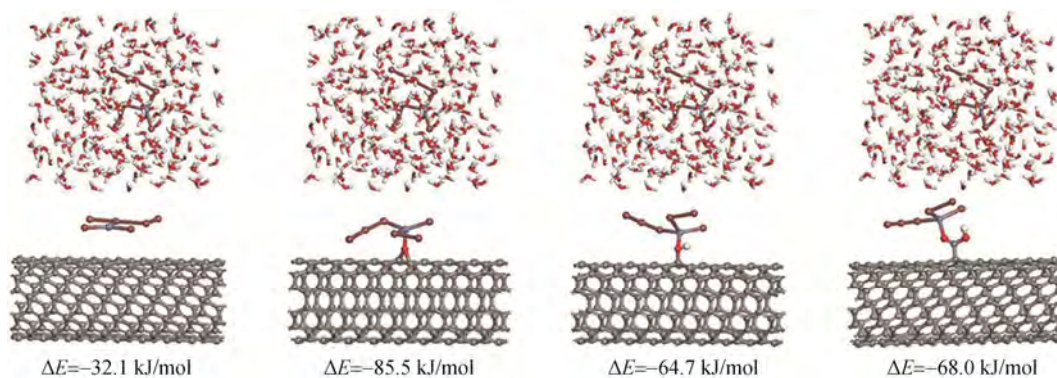
-68 kJ/mol, 充分说明 OFG 对碘类物质的束缚作用。得益于该束缚力, 对应的水系锌碘电池在 2 000 次循环后, 容量保持率达 89.2%, 并且 Coulombic 效率也高达 98.7%。



(a) Galvanostatic charge-discharge curve of doped porous carbon(dPC) based ZIDB and the corresponding *in-situ* Raman spectroscopy^[25]



(b) Adsorption models of different nitrogen groups with iodine molecules (from left to right are N-6, pyrrolic-N (N-5), N-Q and N-O group, respectively)^[24]



(c) Model and adsorption energy calculated by density functional theory (DFT) of different types of carbon nanotube (CNT) (from left to right are pure CNT, carbonyl-rich CNT, hydroxyl-rich CNT and carboxyl-rich CNT, respectively)^[27]

图 3 掺杂策略实现对穿梭效应的抑制

Fig. 3 Inhibition of shuttle effect by doping strategy

2.1.4 引入有机物高分子化学键 以高分子作为正极宿主材料也是一种抑制高溶性碘类物质穿梭效应的可行策略。例如在锂碘电池中, 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 I_2 之间的氢键作用力实现了对穿梭效应的抑制^[47]。Zhang 等^[31]受淀粉与碘之间显色反应的启发, 采用淀粉作为正极材料(图 4a), 并组装成锌碘电池进行测试, 发现该器件在 50 000 次超长

循环后, 容量保持率仍高达 90.5%。研究者首先通过氮气吸脱附法测试淀粉在结合碘单质前后的比表面积, 结果发现二者没有明显变化, 说明淀粉是通过内部结构锚定碘原子的, 而不是通过孔隙吸附的。原位 Raman 光谱测试发现在淀粉基锌碘电池中, 相比于 I_3^- , I_5^- 是 I^-/I_2 反应中最为主要的中间体; 而 DFT 计算结果表明淀粉内部独特的双螺旋结构对

I_3^- 具有强有力的束缚作用(对 I_3^- 、 I_5^- 的结合能分别为 -1.18 eV 和 -1.61 eV)，因此可以高度抑制穿梭效应的产生。此外，根据对比实验还可发现，以科琴黑(KB)为正极的锌碘电池在充电过程中，其电解液中出现大量的 I_3^- (浓度达 0.15 mmol/L)，而以淀粉为正极的锌碘电池则只有 0.07 mmol/L ，证实了淀粉电极可以减少 I_3^- 的产生与扩散，有利于器件稳定性的提升。

2.1.5 静电作用力 借助某些材料[如：聚苯胺(PANI)、聚吡咯(Ppy)、聚噻吩(PTh)等]自身正电荷所带的强劲静电引力来束缚多碘阴离子的研究也取得不错的效果。如，Wu 等^[48]通过化学聚合法制备出 PANI 电极，并将其应用在锌碘电池之中。得益于 PANI 中的带正电的 $-NH^+$ 和 $-NH=^+$ 对多碘阴离子的引力束缚作用，所得器件在 1 000 次循环后容量保持率为 99.9%，Coulombic 效率值也高达 99.2%。类似地，Miao 等^[28]、Zeng 等^[49]制备出的 PANI、Ppy 基锌碘电池也具有不错的电化学稳定性。为了进一步提升性能，Lin 等^[29]设计以 CC 为导电层、Ppy 为吸附层的双层结构正极材料。该电极不仅能够通过利用 Ppy 对碘离子的静电引力来减缓穿梭效应，而且还能保证电池的高充放电速率。

除了选用上述特定的材料作为正极材料，季铵化工程也是实现静电束缚碘负离子的新手段。如图 4b 所示，Zhang 等^[30]利用三元胺和甲基碘通过原位季铵化法制备出一类新型聚合物基碘电极(PBE)。季铵盐带有的正电荷和碘离子带有的负电荷使得电极内部出现双电层结构，因此该电极能够借助此双电层静电引力有效限制碘类物质的扩散。理论计算结果表明，季铵盐中心对 I^- 和 I_3^- 的结合能分别为 -3.97 eV 和 -2.85 eV ，证实了上述结论。从电池的循环测试结果(在 10 C 倍率下循环 2 000 圈后容量保持率为 98.71%；在 20 C 倍率下保留率为 97.24%)可知，多碘离子的穿梭效应也得到了明显遏制，充分说明该策略的有效性。更为重要的是，该策略还是一类普适性的策略：当选用商业化的 QR-D296 树脂作为原料时，所获得电极组装而成的锌碘电池能无损地连续循环 17 000 圈。除此之外，Li 等^[19]将 1, 8-辛二胺(1,8-Octylenediamine, ODA)与氢碘酸在一定的条件下反应而制备出 $ODAI_2$ 双季铵盐电极。由于主体 ODA 两端的 NH_3^+ 和客体 I^- 离子之间存在强的相互作用力，当其应用在锌碘电池中，碘离子将会被牢固地束缚，从而使得穿梭效应被大幅抑制。

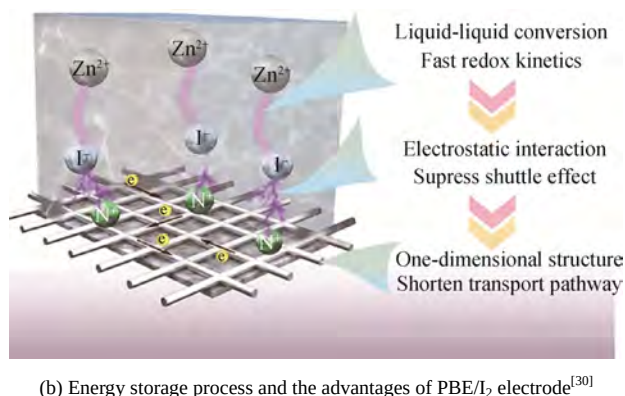
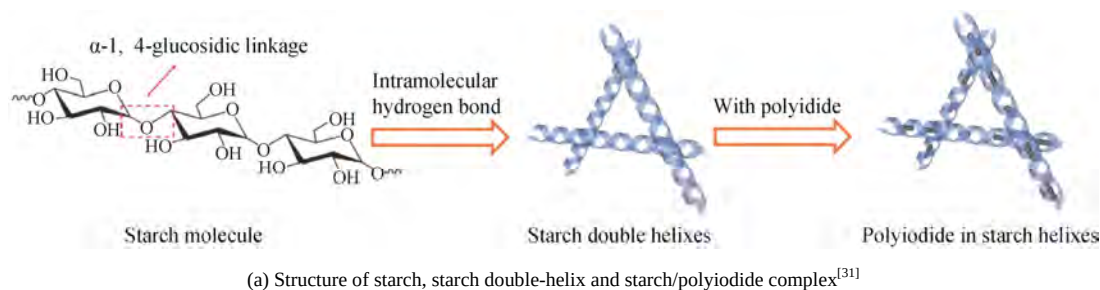


图 4 引入有机高分子化学键或静电引力实现对穿梭效应的抑制

Fig. 4 Inhibition of shuttle effect by introducing polymer chemical bond or electrostatic attraction

通过上述策略对正极材料修饰改性，水系锌碘电池的穿梭效应和自放电性能得到了高度缓解，对

应的循环寿命也显著地提升，具体改性策略及所得电池的电化学性能如表 1 所示。

表 1 正极修饰改性策略及其对应的锌碘电池性能

Table 1 Modification strategy of cathode and its corresponding performance of zinc iodine battery

Strategy	Cathode	Electrolyte	Separator	Stability	Current density	Self-discharge	Ref.
Increase Steric resistance	Prussian analogue	2 mol/L ZnSO ₄	GF	80.2%@2 000	4 A/g		[16]
	CFC	1 mol/L ZnSO ₄	GF	90%@3 000	1 C	0.21 mV/h in 48 h	[20]
	MXene	1 mol/L ZnSO ₄		80%@23 000	6 A/g	5.6 mV/h in 48 h	[21]
	Nano-porous CC	1 mol/L ZnSO ₄	Filter	90%@1 500	5 C	87% CR after 30 d	[22]
	CC	2 mol/L ZnSO ₄	IEM	91%@200	2 mA/cm ²		[23]
	Graphene	0.1 mol/L ZnI ₂ + 0.01 mol/L I ₂ + 0.05 mol/L ZnSO ₄	IEM	79%@500	0.2 A/g		[34]
	PC	1 mol/L ZnSO ₄	Filter	78.8%@100 72.3%@1 000	0.1 A/g 0.8 A/g	2.42 mV/h in 5 d	[35]
	Porous CC	1 mol/L ZnSO ₄	Non-woven fabric	90%@200	0.5 C		[36]
	PCF	2 mol/L ZnSO ₄	GF	77%@10 000	5 C	6.6 mV/h in 48 h	[37]
	HPC	1 mol/L ZnSO ₄	GF	96.2%@2 400	5 C		[38]
	HPC	1 mol/L ZnSO ₄		80%@150 53.8%@800	0.1 A/g 0.3 A/g	100% CR after 30 d	[39]
	PC	2 mol/L ZnSO ₄	GF	88.1%@3 000	12 C	2.1 mV/h in 7 d	[40]
Element doping	N-doped carbon	1 mol/L ZnSO ₄	GF	81%@10 000	10 C		[24]
	N, O, S-codoped carbon	1 mol/L ZnSO ₄ + 0.1 mol/L ZnI ₂		86.8%@1 000	4 A/g	3.9 mV/h in 96 h	[25]
	N-doped carbon	2 mol/L ZnSO ₄	GF	100%@3 500	5 A/g		[26]
OFG modifi-cation	OFG-riched CNT	2 mol/L ZnSO ₄ -I gel		89.2%@2 600	10 mA/cm ²		[27]
Polymer induced chemical bond	Starch	Catholyte: 0.1 mol/L I ₂ + 1 mol/L LiI	GF	95%@10 000 91%@50 000	2 A/g 10 A/g		[31]
		Anolyte: 0.5 mol/L ZnSO ₄ + 0.5 mol/L Li ₂ SO ₄					
Electrostatic adsorption	1,8-ODA	2 mol/L ZnSO ₄		85%@3 500 80%@10 000	1 A/g 4.5 A/g	7.8 mV/h in 36 h	[19]
	PANI	0.75 mol/L ZnCl ₂ + 1.5 mol/L KI		~76%@10 000 80%@5 000	20 mA		[28]
	CC+Ppy	0.5 mol/L ZnI ₂ + 0.1 mol/L HAc/NaAc	GF+Filter	91.3%@600 (voltage efficiency)	0.5 C	27.5 mV/h in 2 h	[29]
	PBE	2 mol/L ZnSO ₄	GF	97.2%@2 000	20 C	85.37% CR	[30]
	QR-D296			100%@17 000	10 C	after 15 d	
	PANI	1 mol/L ZnI ₂ + 9 mol/L ZnCl ₂		99.9%@1 000	6 mA/cm ²	82% CR after 12 h	[48]
	PANI	2 mol/L ZnSO ₄	GF	79%@700	1.5 A/g	5.2 mV/h in 48 h	[49]

CFC: Carbon fiber cloth; HPC: Hierarchical porous carbon; PC: Porous carbon; PCF: Porous carbon fiber; IEM: Ion exchange membrane; GF: Glass fiber; CR: Capacity retention.

2.2 电解液设计

电解液作为电池核心组成部分之一，其组成、浓度、性质对电池储能机理和整体性能有着重要的

影响^[50-51]。因此，通过对锌碘电池电解液进行精确设计能够明显降低穿梭效应和提升循环稳定性。当前设计思路主要有改变溶剂化程度、制备凝胶电解

质、共晶电解质等。

2.2.1 配位作用力、溶剂化程度调控 Li 等^[52]对比了以 2 mol/L ZnSO_4 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液与碘单质的界面相容性。根据 DFT 计算结果得知, CF_3SO_3^- 与 I_2 和 I^- 的结合能分别为 18.84 kJ/mol 和 23.86 kJ/mol, 远低于的 SO_4^{2-} 与 I_2 的结合能 (49.81 kJ/mol), 说明自由的碘单质与 CF_3SO_3^- 的配位反应可逆更高。以 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为电解液的锌碘电池在 0.1 A/g 时的能量效率为 96.7%, 并且在 10 000 次循环后容量保持率仍有 66%。为了进一步提升循环稳定性, Chen 等^[53]将 0.1 mol/L ZnI_2 加入至 2 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中, 借助 ZnI_2 电离产生的 I^- 来抑制正极材料上碘单质的溶解, 所得器件在 35 000 次循环后, 容量仍能保留 98.4%。此外, 屈小峰等^[54]发现在电解液中加入能与碘发生络合的聚乙二醇 400(PEG400)还可达到抑制 I_3^- 生成的作

用, 从而使得穿梭效应进一步被缓解。

改变电解质溶剂化程度能够控制碘离子在电解液中的存在状态(以碘离子存在或是与其他离子形成络合离子), 因此在锌碘电池中采用特定浓度的盐包水电解液能够有效避免 I_3^- 的存在, 进而减小穿梭效应。如, 在混合盐包水电解液(15 mol/L ZnCl_2 + 5 mol/L ZnI_2)中, 碘离子会自发地与锌离子形成络合离子 $[\text{ZnI}_x(\text{OH}_2)_{4-x}]^{2-x}$, 并以 $\text{I}_2/[\text{ZnI}_x(\text{OH}_2)_{4-x}]^{2-x}$ 为氧化还原对进行储能^[55]。该现象避免了易于发生穿梭效应的多碘离子的出现, 保证了电池的电化学性能和循环寿命(500 次循环后, 容量几乎无衰减)。

2.2.2 共晶电解质 对于纯水系的锌碘电池, 中间产物 I_3^- 的生成并不断积累会直接影响 I^-/I_3^- 氧化还原过程的可逆性, 造成电池循环寿命下降。为此, Yang 等^[33]通过将 N-甲基乙酰胺、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、KI 和水混合制备出共晶电解液(图 5a), 利用该电解液

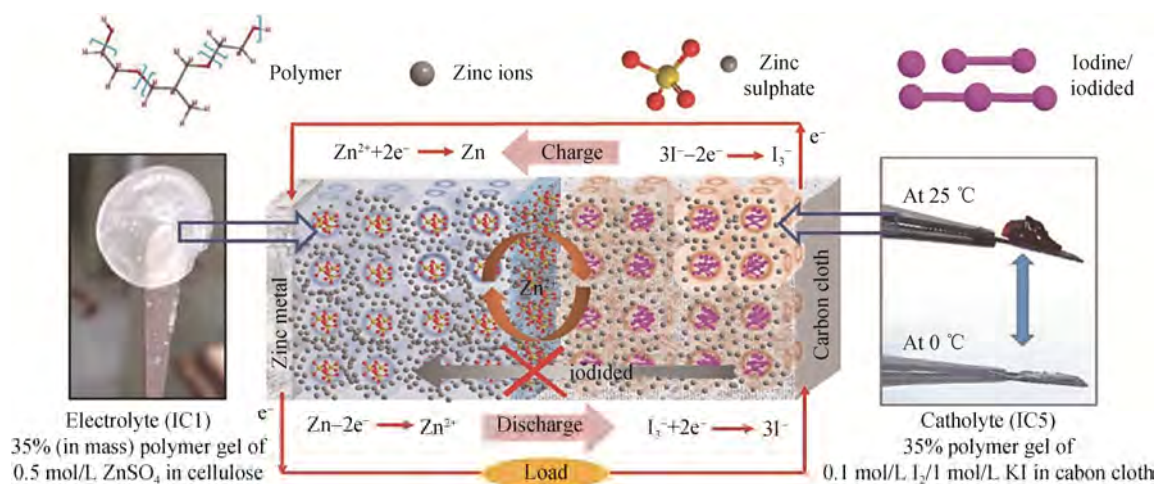
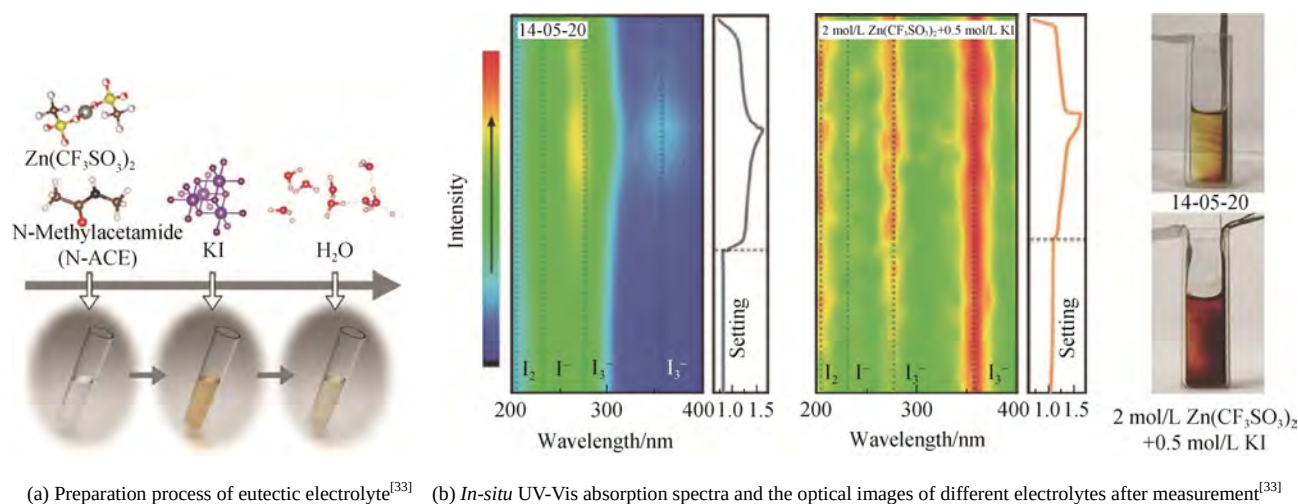


图 5 电解液改性实现对穿梭效应的抑制

Fig. 5 Inhibition of shuttle effect by the modification of electrolytes

能够提升 I_2 转变成 I_3^- 的 Gibbs 自由能来减少 I_3^- 的生成, 最终实现正极界面上的 I^-/I_2 直接且彻底的转化。如图 5b 所示, 研究者通过原位紫外可见吸收光谱测试对比了基于水系电解液和共晶电解液的锌碘电池在循环过程中碘元素的价态演变情况。结果显示: 在共晶电解质中, I_3^- 的谱带处出现轻微凸起并在随后放电过程消失; 而在水系电解质中, I_3^- 谱带处的吸光度不断增加, 并且电解液的颜色不断加深, 充分表明在共晶电解液中, 碘氧化还原反应过程中间产物 I_3^- 在电解质中的积累现象得到了有效地抑制。得益于此, 基于共晶电解液的锌碘电池在 5 000 次循环后, 容量保持率达 98.7%, Coulombic 效率接近 100%。

2.2.3 凝胶电解质 相比于液态电解液, 准固态凝胶电解液由于具有更大的黏度以及自身对碘类物质存在一定的相互作用力, 因此更能有效地限制碘的扩散运动。如, Machhi 等^[56]将铁盐、碘单质和有机链(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, BTC)混合交联制备出富碘的金属-有机凝胶(MOG-I)。由于 MOG 具有高极性和高黏度的特性, 所吸附的碘类物质被牢固地束缚在凝胶之中。通过线性伏安法(LSV)测试发现, 在 MOG-I 电解质中, 碘溶液的扩散系数为 $3.68 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 仅为相同条件下水系电解液的千分之一, 充分证实了 MOG 对碘类物质穿梭效应的抑制作用。相应地, 基于该凝胶电解质的锌碘电池在 1 500 圈循环后, 容量保持率高达 95.8%。

对凝胶电解液进行设计使其对离子具有选择通过性也是一种用来抑制碘的穿梭效应新型应对策略。如, Sonigara 等^[13]将 $0.1 \text{ mol/L } I_2 + 1 \text{ mol/L KI}$ 水系正极电解液混入在双亲嵌段聚合物之中, 并通过改变温度使得该聚合物自组装成独特的核壳微晶结构。其中, 内部的核是由疏水的聚环氧丙烷(PPO)胶团构成, 其能够限制大尺寸碘离子的扩散; 而外部的壳则是由亲水且具有大量富水通道的聚环氧乙烷(PEO)构成, 因此锌离子可以在其中高效传输(图 5c)。以上特点赋予了对应的柔性锌碘电池更为优异的 Coulombic 效率(约 100%)和电化学稳定性(500 次循环容量保留 94.3%)。

此外, 通过对凝胶进行设计, 可使得其带有电荷, 从而影响碘离子的运动, 进而达到降低穿梭效应的目的。如, Shang 等^[57]通过锌离子诱导交联法

制备了一种聚阴离子水凝胶电解液。得益于该电解质能够吸收大量的水分及自身富含大量带负电的羧基官能团, 锌离子能够在其内部顺畅的输运, 而碘离子将会受到同种电荷的排斥而难以通过。因此, 基于该凝胶电解质的锌碘电池具有高的比容量($183.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)和相对较好的循环寿命(200 次循环后容量保留 97.6%)。

2.3 隔膜

隔膜在摇摆式电化学电池中主要起着电子绝缘、离子传导的作用, 当前应用在锌碘电池中的隔膜主要是聚丙烯和玻璃纤维材料。虽然以上 2 种材料能够达到防止短路、保证锌离子快速传输的效果, 却难以限制碘离子的穿梭效应, 最终无法保证电池的循环寿命。因此, 一系列新型隔膜被提出, 如具有离子交换性的 Nafion 膜。当其充当锌碘液流电池的隔膜时, 碘离子的穿梭效应便被得到了抑制^[58]。

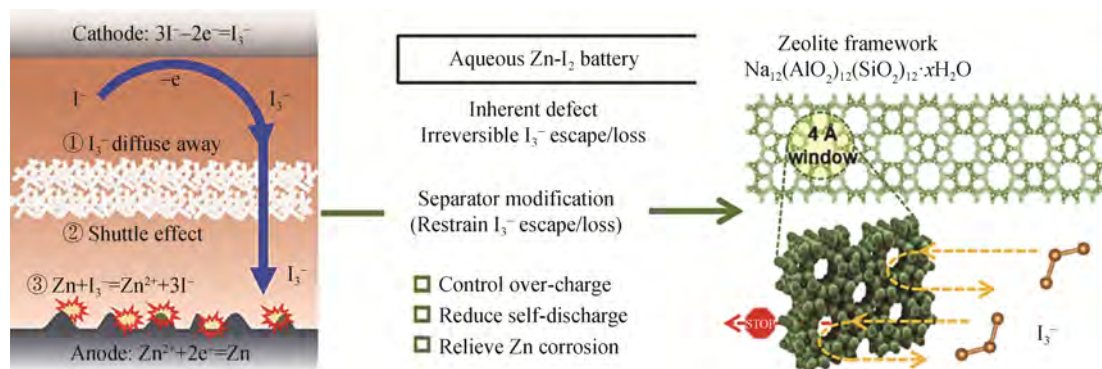
考虑到 Nafion 膜高昂的价格($500 \sim 700 \text{ \$/cm}^3$), Tangthum 等^[59]将廉价的羧甲基纤维素(CMC)分子与聚乙烯醇(PVA)交联制备出具有一定机械强度的阳离子交换隔膜。由于 CMC 分子中具有可以自由移动的正电荷, 其在隔膜中起阳离子交换性; PVA 则可以为隔膜提供机械强度。当应用在锌碘电池之中时, 该隔膜可以阻止碘单质和多碘离子在正负极来回穿梭, 进而使得电池循环寿命得到提升。

利用孔径来控制碘离子的扩散也是一种抑制穿梭效应的高效手段, 如图 6a 所示, Li 等^[32]将廉价的多功能沸石分子筛($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)制备成锌碘电池隔膜。由于该沸石的孔隙大小集中在 0.4 nm , 其能限制尺寸为 0.514 nm 的 I_3^- 从正极向负极迁移。为了证实这一观点, 研究者分别以玻璃纤维和沸石为隔膜进行了碘离子扩散测试。如图 6b 所示, 在相同条件下, 以玻璃纤维为隔膜的 H 型瓶在 30 min 内, 另一端的颜色便发生明显变化; 而以沸石为隔膜的 H 型瓶经过 6 d 的测试, 另一端仍维持原样, 此外, 从原位 Raman 测试(图 6c)也可发现, 在负极电解液中并未出现 I_3^- , 以上二者充分证实了沸石对碘离子扩散的阻碍作用。不出意料, 基于沸石隔膜的锌碘电池具有更优的 Coulombic 效率和超长的循环寿命—在 4 A/g 的电流密度下循环 30 000 圈, 容量保持率仍高达 91%。

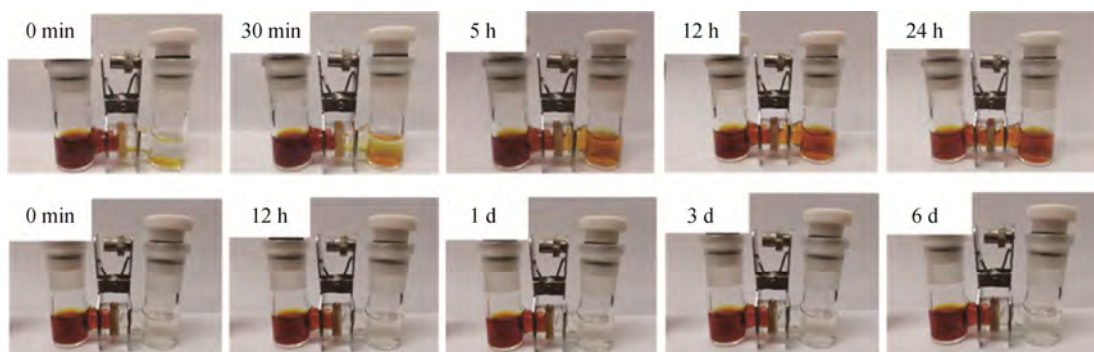
设计制备具有特定孔隙结构的 MOF 隔膜在提升水系锌碘电池稳定性方面也取得了不错的效果。如 Yang 等^[17]通过设计制备出具有高度规则的纳米通道的 $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ MOF 离子筛。当将其充当隔膜应用在水系锌碘电池时, I_3^- 的传输路径被选择性地切断, 同时, 又能保证锌离子传输不受影响。另外, 该 MOF 离子筛还可使得电解液高度去溶剂化, 有效降低水分子对锌负极的影响, 提升锌负极的稳定

性。因此, 由 $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ 膜组装而成的锌碘电池能够兼具较高的倍率性能和优异的稳定性(6 000 次循环后, 容量保持率为 84.6%)。

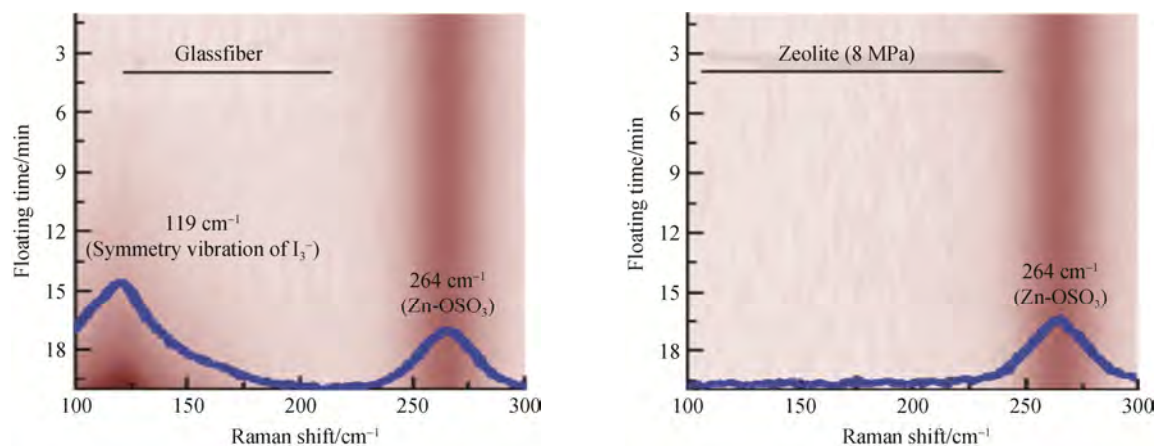
综上可知, 通过调控电解液的成分、设计共晶电解液和凝胶电解液及构筑新型隔膜, 碘类物质的穿梭效应得到了有效遏制, 水系锌碘电池的循环寿命也显著增加。具体的改性策略与电池的性能参数总结如表 2 所示。



(a) Configuration (left) and critical problems (middle) of traditional AZIDB and the working mechanism of zeolite molecular sieve (right)



(b) Iodine diffusion tests by using glass fiber (up) and zeolite (down) as separator



(c) *In-situ* Raman spectra tests observed on the Zn-metal anode surface in AZIDB assembled by glass fiber (left) and zeolite membrane (right)

图 6 隔膜改性实现对穿梭效应的抑制^[32]

Fig. 6 Inhibition of shuttle effect by separator modification^[32]

表 2 电解液及隔膜修饰改性策略及其对应的锌碘电池性能

Table 2 Modification strategy of electrolyte and separator and its corresponding electrochemical performance of zinc iodine battery

Strategy	Cathode	Electrolyte	Separator	Stability	Current density	Self-discharge	Reference
Regulation of coordination effect and solvation degree	AC	2 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$		66%@10 000	5 A/g	74.4% CR after 100 h	[52]
	AC	2 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2+0.1 \text{ mol/L ZnI}_2$		98%@35 000	50 C	80% CR after 24 h	[53]
	CC	$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2+1 \text{ mol/L KI}+25\% \text{ PEG400}$	GF	58.3%@1 200	7 mA/cm ²		[54]
	CFP	15 mol/L $\text{ZnCl}_2+5 \text{ KI}$	Filter	124.2%@300	0.3 mA/cm ²		[55]
Eutectic electrolyte	AC	1 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2+4 \text{ mol/L N-AC}+0.5 \text{ mol/L KI}+20\% \text{ H}_2\text{O}$	GF	98.7%@5 000	4 mA/cm ²		[33]
Gel electrolyte	Hydrophilic CC	Catholyte: 0.1 mol/L $\text{I}_2+1 \text{ mol/L KI}+$ Anolyte: 0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+77 \text{ block polymer}$		94.3%@500	1 C	0.1 mV/h in 120 h	[13]
		MOG	Cellulose	95.8%@1 500	1 C	0.6 mV/h in 150 h	[56]
	AC	Alginate-based hydrogel		97.6%@200	0.2 A/g	72% CR after 100 h	[57]
	KB	Catholyte: 0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+1 \text{ mol/L LiI}+0.1 \text{ mol/L I}_2$ Anolyte: 0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+0.5 \text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4$	MOF	84.6%@6 000	1.92 A/g	96% CR after 5 h	[17]
New type separator	KB	Catholyte: 0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+1 \text{ mol/L LiI}+0.1 \text{ mol/L I}_2$ Anolyte: 0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+0.5 \text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4$	Zeolite	91%@30 000	4 A/g		[32]
		0.5 mol/L $\text{ZnSO}_4+0.5 \text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4$					

AC: Activated carbon.

3 结论与展望

调研了抑制水系锌碘电池穿梭效应的最新研究进展,详细探讨了正极、电解液和隔膜的优化改性措施对缓解穿梭效应的效果,总结了不同策略对水系锌碘电池性能(自放电性能及循环寿命)的影响规律。进一步地,可将缓解穿梭效应的内在作用机理归纳为如下几点:1)通过正极的多孔结构、官能团与碘类物质之间的极性-极性键、凝胶电解液的黏度等限制碘类物质的扩散;2)借助导电聚合物、季铵盐等所带的静电引力、隔膜的离子选择通道或孔隙、高分子材料与多碘离子之间的化学键等阻碍多碘离子的传输;3)通过异质元素掺杂产生的卤素键、设计孔隙来锚定 I_2 ;4)利用盐包水电解液、共晶电解液来抑制 I_3^- 的形成。

虽然通过上述策略,水系锌碘电池的穿梭效应得到了有效遏制,但面对大规模商业化,当前还存在一系列问题需要解决,如:如何获得兼具高碘负载量、高倍率性能和高循环稳定性的“三高”水系锌碘电池、如何确定各类抑制穿梭效应策略的机理、怎样制定衡量锌碘电池性能的统一标准。针对上述问题,提出以下几点建议与展望:1)对于碘负载量的问题,可以通过选用高导电性、高比表面积的多

孔正极材料,利用电沉积的方式使得碘均匀地吸附,并且引入具有催化反应的元素以加速 I_2/I^- 之间的反应,从而获得具有“三高”特性的锌碘电池;2)穿梭效应机理探究可通过结合各种原位测试(如原位透射电子显微镜、SEM、Raman、紫外可见吸收光谱等)和 DFT 计算来确定;3)电池性能测试的统一标准可从影响因素角度来制定。如在自放电测试中,锌碘电池中碘的负载量、充电速率以及自放电的持续时间对自放电均有较大的影响,因此可规范此类参数来使得各类电池自放电测试具有对比性;此外,对电极的尺寸及电解液的量也需规范化。

参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nat Chem, 2015, 7(1): 19–29.
- [2] CHOW J, KOPP R J, PORTNEY P R. Energy resources and global development[J]. Science, 2003, 302(5650): 1528–1531.
- [3] 梅雨, 陈军, 邓文韬, 等. 高熵电化学储能材料的研究进展与新机遇[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 174–184.
MEI Yu, CHEN Jun, DENG Wentao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 174–184.
- [4] GUR M T. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11: 2696–2767.
- [5] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z, et al. Design principles for

- electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16114.
- [6] XU J, DOU Y, WEI Z, et al. Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(10): 1700146.
- [7] 江虹, 徐江海, 郭瑞松, 等. CeO₂ 与碳共包覆 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料低温电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 6–12.
JIANG Hong, XU Jianghai, GUO Ruisong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 6–12.
- [8] SUN S, LIU B, ZHANG H, et al. Boosting energy storage *via* confining soluble redox species onto solid-liquid interface[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(8): 2003599.
- [9] LIN D, LI Y. Recent advances of aqueous rechargeable zinc-iodine batteries: Challenges, solutions, and prospects[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(23): 2108856.
- [10] HE Y, LIU M, ZHANG J. Rational modulation of carbon fibers for high-performance zinc-iodine batteries[J]. *Adv Sustain Syst*, 2020, 4(11): 2000138.
- [11] 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]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16119.
- [12] ZHAO Q, LU Y, ZHU Z, et al. Rechargeable lithium-iodine batteries with iodine/nanoporous carbon cathode[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(9): 5982–5987.
- [13] SONIGARA K K, ZHAO J, MACHHI H K, et al. Self-assembled solid-state gel catholyte combating iodide diffusion and self-discharge for a stable flexible aqueous Zn–I₂ battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(47): 2001997.
- [14] DONG H, LI J, GUO J, et al. Insights on flexible zinc-ion batteries from lab research to commercialization[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(20): 2007548.
- [15] WANG Z, HUANG J, GUO Z, et al. A metal-organic framework host for highly reversible dendrite-free zinc metal anodes[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1289–1300.
- [16] 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]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(7): 3791–3798.
- [17] YANG H, QIAO Y, CHANG Z, et al. A metal-organic framework as a multifunctional ionic sieve membrane for long-life aqueous zinc-iodide batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(38): 2004240.
- [18] TUREKIAN K K, WEDEPOHL K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *Geol Soc Am Bull*, 1961, 72(2): 175.
- [19] LI X, WANG S, WANG T, et al. Bis-ammonium salts with strong chemisorption to halide ions for fast and durable aqueous redox Zn ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107278.
- [20] PAN H, LI B, MEI D, et al. Controlling solid-liquid conversion reactions for a highly reversible Aqueous zinc-iodine battery[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(12): 2674–2680.
- [21] LI X, LI N, HUANG Z, et al. Enhanced redox kinetics and duration of aqueous I₂/I⁻ conversion chemistry by MXene confinement[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(8): 2006897.
- [22] BAI C, CAI F, WANG L, et al. A sustainable aqueous Zn–I₂ battery[J]. *Nano Res*, 2018, 11(7): 3548–3554.
- [23] LI Y, LIU L, LI H, et al. Rechargeable aqueous zinc-iodine batteries: Pore confining mechanism and flexible device application[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(50): 6792–6795.
- [24] YU D, KUMAR A, NGUYEN T A, et al. High-voltage and ultra-Stable aqueous zinc-iodine battery enabled by N-doped carbon materials: revealing the contributions of nitrogen configurations[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(36): 13769–13776.
- [25] 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]. *Chem Eng J*, 2022, 439: 135676.
- [26] 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 Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(7): 8955–8962.
- [27] JIN X, SONG L, DAI C, et al. A flexible aqueous zinc-iodine microbattery with unprecedented energy density[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(15): 2109450.
- [28] MIAO X, CHEN Q, LIU Y, et al. Performance comparison of electro-polymerized polypyrrole and polyaniline as cathodes for iodine redox reaction in zinc-iodine batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 415: 140206.
- [29] LIN D, RAO D, CHIOVOLONI S, et al. Prototypical study of double-layered cathodes for aqueous rechargeable Static Zn–I₂ batteries[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(9): 4129–4135.
- [30] 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]. *Adv Sci*, 2022, 9(13): 2105598.
- [31] ZHANG S, HAO J, LI H, et al. Polyiodide confinement by starch enables shuttle-free Zn–iodine batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(23): 2201716.
- [32] LI Z, WU X, YU X, et al. Long-life aqueous Zn–I₂ battery enabled by a low-cost multifunctional zeolite membrane separator[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(6): 2538–2546.
- [33] YANG Y, LIANG S, LU B, et al. Eutectic electrolyte based on N-methylacetamide for highly reversible zinc-iodine battery[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(3): 1192–1200.
- [34] LU K, ZHANG H, SONG B, et al. Sulfur and nitrogen enriched graphene foam scaffolds for aqueous rechargeable zinc–iodine battery[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 296: 755–761.
- [35] 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]. *J Colloid Interface Sci*, 2022 610: 98–105.
- [36] 孙鸿晨, 韩亚娜, 柏冲, 等. 碘/碳纤维布正极材料的制备及其电化学性能[J]. *电源技术*, 2018, 42(11): 1649–1650, 1716.
SUN Hongchen, HAN Yana, BAI Chong, et al. *Chin J Power Sources* (in Chinese), 2018, 42(11): 1649–1650, 1716.
- [37] HE Y, LIU M, CHEN S, et al. Shapeable carbon fiber networks with hierarchical porous structure for high-performance Zn–I₂ batteries[J]. *Sci China Chem*, 2022, 65(2): 391–398.
- [38] 赵晓梦. 高效载碘的多孔碳正极材料制备及其水系锌–碘电池的性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2022.
ZHAO Xiaomeng. Preparation of high-efficiency iodine-loading porous carbon cathode materials and performance of aqueous zinc-iodine batteries (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University of Technology, 2022.
- [39] 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]. *J Alloys Compd*, 2022, 912: 165151.
- [40] 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.
- [41] WU Z, WANG S, WANG R, et al. Carbon nanotubes as effective interlayer for high performance Li–I₂ batteries: Long cycle life and superior rate performance[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(5): A1156–A1159.
- [42] 金振宇. 碳点修饰石墨毡电极的锌碘电池研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- JIN Zhenyu. The study on zinc-iodide battery with graphite felt electrode modified by carbon dots (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China Normal University, 2019.
- [43] WANG F, LIU Z, YANG C, et al. Fully Conjugated phthalocyanine copper metal-organic frameworks for sodium-iodine batteries with long-time-cycling durability[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(4): 1905361.
- [44] HUBER F, BERWANGER J, POLESYA S, et al. Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption[J]. *Science*, 2019, 366(6462): 235–238.
- [45] CAVALLO G, METRANGOLO P, MILANI R, et al. The halogen bond[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(4): 2478–2601.
- [46] SUN C, SHI X, ZHANG Y, et al. Ti₃C₂T_x MXene interface layer driving ultra-stable lithium-iodine batteries with both high iodine content and mass loading[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 1176–1184.
- [47] MENG Z, TAN X, ZHANG S, et al. Ultra-stable binder-free rechargeable Li/I₂ batteries enabled by "Betadine" chemical interaction[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(87):12337–12340.
- [48] WU W, LI C, WANG Z, et al. Electrode and electrolyte regulation to promote coulombic efficiency and cycling stability of aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131283.
- [49] ZENG X, MENG X, JIANG W, et al. Anchoring polyiodide to conductive polymers as cathode for high-performance aqueous zinc-iodine batteries[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(38): 14280–14285.
- [50] ZOU Y, LIU T, DU Q, et al. A four-electron Zn–I₂ aqueous battery enabled by reversible I⁰/I⁺ conversion[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 170.
- [51] LI X, LI M, HUANG Z, et al. Activating the I⁰/I⁺ redox couple in an aqueous I₂–Zn battery to achieve a high voltage plateau[J]. *Energy Environ Sci*, 2021,14(1): 407–413.
- [52] LI W, WANG K, JIANG K. A high energy efficiency and long life aqueous Zn–I₂ battery[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(7): 3785–3794.
- [53] CHEN C, LI Z, XU Y, et al. High-energy density aqueous zinc-iodine batteries with ultra-long cycle life enabled by the ZnI₂ additive[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(39): 13268–13276.
- [54] 屈小峰, 唐宇婷, 何鑫程, 等. PEG 水系电解液用于高性能锌碘双离子电池[J]. *电化学*. DOI: 10.13208/j.electrochem.211026.
- QU Xiaofeng, TANG Yuting, HE Xincheng, et al. *J Electrochem* (in Chinese). DOI: 10.13208/j.electrochem.211026.
- [55] HONG J J, ZHU L, CHEN C, et al. A dual plating battery with the iodine/[ZnI_x(OH₂)_{4-x}]_{2-x} cathode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(44): 15910–15915.
- [56] MACHHI H K, SONIGARA K K, BARIYA S N, et al. Hierarchically porous metal-organic gel hosting catholyte for limiting iodine diffusion and self-discharge control in sustainable aqueous zinc–I₂ batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21426–21435.
- [57] SHANG W, ZHU J, LIU Y, et al. Establishing high-performance quasi-solid Zn/I₂ batteries with alginate-based hydrogel electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 24756–24764.
- [58] YUAN Z, DUAN Y, ZHANG H, et al. Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 441–447.
- [59] TANGTHUAM P, PIMOEI J, MOHAMAD A A, et al. Carboxymethyl cellulose-based polyelectrolyte as cationic exchange membrane for zinc–iodine batteries[J]. *Heliyon*, 2020, 6(10): e05391.