



# 水系锌碘电池中碘宿主材料研究进展: 从物理限域、化学吸附到电催化

董天一<sup>1</sup>, 石会发<sup>1,\*</sup>, 张凡<sup>1</sup>, 董春伟<sup>2,\*</sup>, 朱晓阳<sup>1</sup>, 兰红波<sup>1</sup>, 黄正宏<sup>3,\*</sup>

(1. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209;

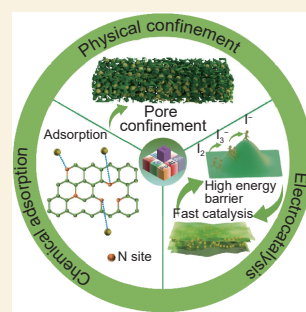
3. 清华大学 材料学院 新型陶瓷材料全国重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 水系锌碘电池中碘导电性不足、氧化还原动力学缓慢及多碘化物的穿梭效应严重限制了其实际应用。因此, 构建高效存储碘的宿主材料是解决这些问题的关键。本文系统分析了碘正极的反应机理, 探讨了其反应过程中存在的瓶颈问题。在此基础上, 本文系统综述了各类碘正极宿主材料的代表性研究进展。首先, 从物理限域、化学吸附和电催化三个维度, 总结了碘宿主材料的组成及结构与碘正极电化学性能之间的内在关联, 进而提出了用于强化碘氧化还原反应的材料设计思路。最后, 为加速锌碘电池的实用化进程, 论文从多电子体系探索、碘转化机制解析、碘宿主材料开发和负极优化角度对未来的研究提出了建议。

**关键词:** 锌碘电池; 碘宿主材料; 物理限域; 化学吸附; 电催化

中图分类号: TQ127.1<sup>+1</sup>

文献标识码: A



## 1 前言

锂离子电池因高能量密度和长循环寿命优势已广泛应用于便携式电子设备和新能源汽车, 并被视作大规模储能的理想候选<sup>[1-2]</sup>。然而, 有机电解液的可燃性仍是电池使用过程中极大的安全隐患<sup>[3-5]</sup>。随着锂资源日益枯竭和生产成本持续攀升, 开发兼具高能量密度、长循环寿命与低成本的新型储能体系已成为迫切需求<sup>[6-7]</sup>。其中, 锂硫电池、钾/钠离子电池、镁离子电池和锌离子电池等替代体系备受关注。其中, 水系锌基电池本征安全, 金属锌资源丰富(地壳丰度 ~ 75 ppm; ppm:  $10^{-6}$ ), 成本不足锂的 1/30, 导电率高( $1.69 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ )、体积比容量高( $5855 \text{ mAh cm}^{-3}$ ), 且平衡电位适中( $-0.76 \text{ V vs. SHE}$ )。基于这些优势, 水系锌基电池成为最具规模化潜力的电化学储能技术之一<sup>[8-10]</sup>。

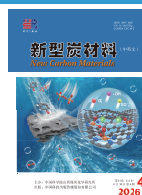
2012 年, Kang 等<sup>[11]</sup>报道了  $\text{Zn}^{2+}$  在  $\text{MnO}_2$  中的可逆嵌入/脱出机制, 随后有机正极、钒基化合物及普鲁士蓝类似物(PBAs)等被相继开发<sup>[12-14]</sup>。然而, 上述材料储存电荷的机制依赖离子插层或表面氧化还原, 容量与能量密度提升受限<sup>[15-16]</sup>。相比之下, 基于转化反应的卤素正极可通过多电子转移显著提高比容量与能量密度<sup>[17-19]</sup>。然而, 卤素正极自

身存在一些固有的本征缺陷及低电导率, 限制了其在电池中的应用。例如, 溴在常温下为腐蚀性液体, 易腐蚀电池组件, 缩短电池寿命<sup>[20]</sup>。其还原过程中产生的腐蚀性溴化物也会限制电池的安全工作电压范围<sup>[21]</sup>。氯在常温下为挥发性气体, 难以被有效限制在正极结构中。充放电过程中, 氯气易溶于电解液并扩散至负极表面发生反应, 导致严重的自放电和低库仑效率<sup>[22]</sup>。此外,  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  氧化还原反应在水系电解液中会发生歧化反应( $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$ ), 阻碍了活性物质氯的稳定储存。相较于氯的毒性和溴的腐蚀性, 碘的化学性质相对稳定, 并且碘具有丰富价态( $-1$ 、 $0$ 、 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ )<sup>[23]</sup>, 理论比容量达  $211 \text{ mAh g}^{-1}$ <sup>[24]</sup>, 氧化还原电位适中( $\sim 1.3 \text{ V}$ ), 且海洋储量丰富(约  $50 \sim 60 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 兼具可回收、低成本与高安全性<sup>[25]</sup>。因此, 锌碘电池在循环寿命、倍率性能及成本等方面优势显著(图 1a), 近年发文量持续攀升(图 1b)。

收稿日期: 2026-01-08

修回日期: 2026-04-02

接收日期: 2026-04-03



尽管碘正极研究进展迅速,其本征导电性差、多碘化物穿梭及反应动力学缓慢等问题仍限制其实际性能。本文系统梳理了锌碘电池充放电机理与瓶颈问题,并从物理限域、化学吸附及电催化角度系统综述碳基材料、共价有机框架材料(COFs)、多孔芳香骨架材料(PAFs)、聚合物材料、MXene和普鲁士蓝及其类似化合物(PBAs)等的最新进展,提出高性能宿主材料设计思路,为推进锌碘电池产业化提供参考。

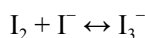
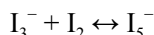
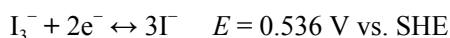
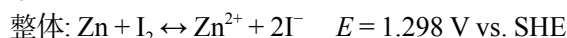
## 2 碘正极反应机理

基于碘元素丰富的氧化还原电化学,锌碘电池体系通常可划分为两电子反应路径与涉及高价碘物种的多电子反应路径两大类<sup>[6]</sup>。深入分析其中的电化学行为与反应机制,对于提升电池整体性能至关重要,也为电极材料的合理设计与结构优化提供了理论依据。

### 2.1 两电子氧化还原反应

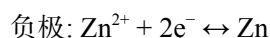
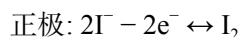
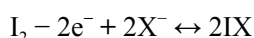
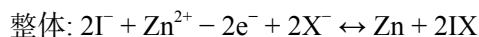
目前,根据碘的来源不同,两电子 Zn-I<sub>2</sub> 电池可分为两种类型<sup>[26]</sup>。当以 I<sub>2</sub> 作为活性物质来源时(图 2a),通常采用熔融渗透、浸泡或电沉积的方法将其负载到宿主材料中。此类体系通常使用比表面积大或多孔结构的碳基材料作为宿主。但由于 I<sub>2</sub> 本身导电性差,这类正极的活性物质含量通常低于 50%。此外, I<sub>2</sub> 的高挥发性也对正极复合材料的制备带来困难。对于另一类 Zn-I<sub>2</sub> 电池(图 2b),则以电解液中的 I<sup>-</sup> 或者 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 作为碘源<sup>[27-30]</sup>。这种方式避免了电极烘干过程活性物质碘的损失,但其缺点在于反应通常局限于正极表面,内部空间未能得到充分利用。

Zn-I<sub>2</sub> 电池放电时 Zn 失去电子氧化成 Zn<sup>2+</sup>, 同时 I<sub>2</sub> 获得电子被还原为 I<sup>-</sup>。此外,通过与过量的 I<sup>-</sup> 结合, I<sub>2</sub> 会自发转化为高度可溶的 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 I<sub>5</sub><sup>-</sup><sup>[31]</sup>。充电过程则发生其逆反应,对应的反应详细过程如下。



### 2.2 多电子氧化还原反应

新型多电子碘氧化还原体系主要分为两种,一是基于 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>/I<sup>+</sup> 途径的四电子转化,另一类是基于 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>/I<sup>+</sup>/I<sub>5</sub><sup>+</sup> 途径的十二电子转化<sup>[32]</sup>。在四电子转化过程中,充电时 I<sup>-</sup> 首先被氧化为 I<sub>2</sub>, 随后 I<sub>2</sub> 可被进一步氧化形成 I<sup>+</sup>。值得注意的是, I<sub>2</sub> 氧化成 I<sup>+</sup> 需要高的过电位以克服反应能垒,且生成的 I<sup>+</sup> 不稳定,易水解成次碘酸(HIO)。近年来的研究者通过利用卤素离子(X<sup>-</sup>)与 I<sup>+</sup> 配位,使 I<sup>+</sup> 以卤素配位络合物(LX)的形式稳定存在,从而成功激活和稳定了 I<sub>2</sub>/I<sup>+</sup> 氧化还原对。具体反应如下:



十二电子转换反应则通过生成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 实现。充电过程中, I<sup>-</sup> 被氧化为 I<sub>2</sub>, 随后 I<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应生成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>。该过程通常需要引入 CN<sup>-</sup> 或卤素离子(如 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>)以降低反应能垒。以 Br<sup>-</sup> 为例,具体反应如下。

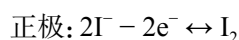
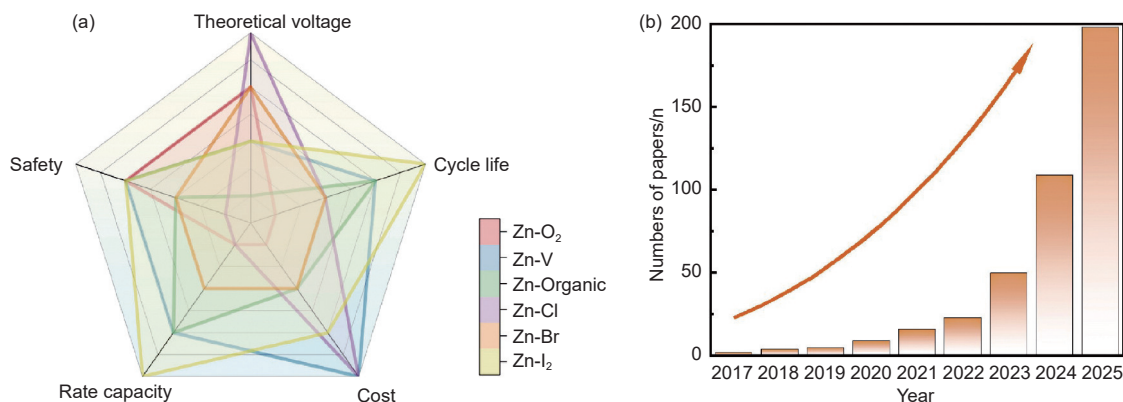


图1 (a) 锌-氧电池、锌-钒电池、锌-有机电池、锌-氯电池、锌-溴电池和锌-碘电池的性能比较<sup>[25]</sup>; (b) 近年来锌碘电池论文发表数量

Fig. 1 (a) Performance comparison of Zn-O<sub>2</sub> batteries, Zn-V batteries, Zn-organic batteries, Zn-Cl batteries, Zn-Br batteries, and Zn-I<sub>2</sub> batteries<sup>[25]</sup>. Reprinted with permission. (b) Number of publications on Zn-I<sub>2</sub> batteries over recent years

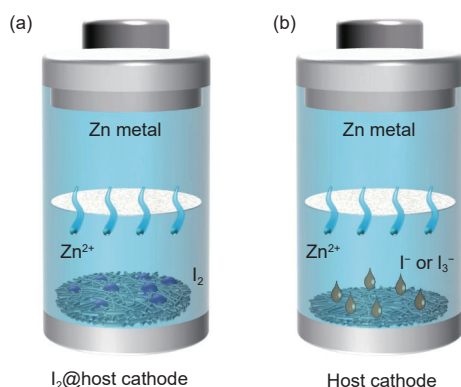
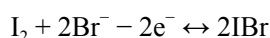
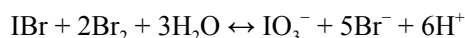
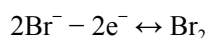
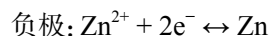
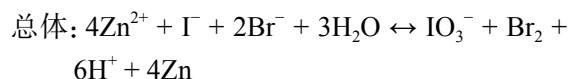


图2 两种不同碘来源的 Zn-I<sub>2</sub> 电池示意图: (a) I<sub>2</sub> 和 (b) I<sup>-</sup> 或者 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 电解质  
Fig. 2 Schematic diagram of Zn-I<sub>2</sub> batteries with (a) solid I<sub>2</sub> and (b) I<sup>-</sup> or I<sub>3</sub><sup>-</sup> in the electrolyte serving as iodine sources



### 3 碘正极存在的瓶颈问题

尽管 Zn-I<sub>2</sub> 电池具备诸多优势,但在实际应用前仍需解决以下几个关键问题(图3):

(1) 活性物质碘的低电导率。固体碘单质的电导率较低(约  $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[26,33]</sup>, 导致电荷传输困难。因此,通常需将其负载于导电性良好的宿主材料(如多孔炭)中以增强正极导电性,改善氧化还原动力学,同时缓解因电极导电性差导致的高极化。然而,导电材料的引入会降低电极中活性物质的质量占比,影响电池能量密度。目前,锌碘电池中碘负载量普遍低于 50%,故在正极构建时需权衡宿主材料质量占比与电池性能之间的平衡。此外,碘具有较高的饱和蒸气压(25 °C 时为 40.6 Pa, 113.5 °C 时为 12.1 kPa),易升华<sup>[34-35]</sup>。在电极干燥过程中,碘质量的损失会导致电池容量下降与性能波动。

(2) 可溶性多碘化物的穿梭效应。反应过程中生成的碘的中间产物(如 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 I<sub>5</sub><sup>-</sup>)会在电解液中积累,并随浓度梯度穿过多孔隔膜向负极迁移。由于 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 标准氧化还原电位(0.536 V vs. SHE)高于 Zn<sup>2+</sup>/Zn((-0.763 V vs. SHE)), I<sub>3</sub><sup>-</sup> 会氧化 Zn 金属 ( $\text{Zn} + \text{I}_3^- \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 3\text{I}^-$ ), 导致 Zn 腐蚀、活性物质损失及库伦效率降低。此外,该穿梭效应及副反应还会引起严

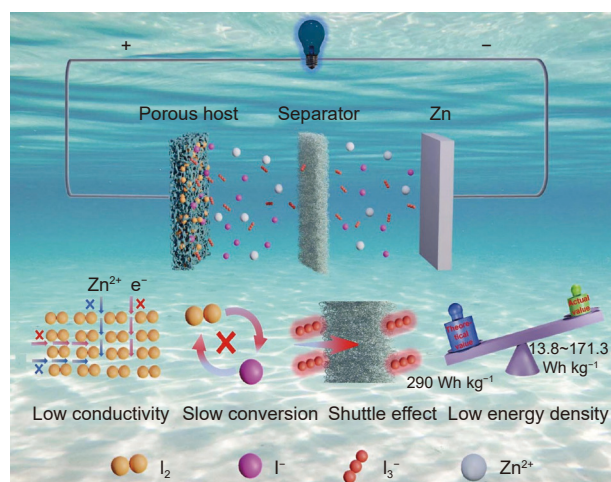


图3 碘正极存在的瓶颈问题

Fig. 3 Bottleneck issues associated with iodine cathodes in Zn-I<sub>2</sub> batteries

重的电池自放电,从而影响电池的实际放电容量<sup>[36]</sup>。

(3) 反应动力学缓慢。I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 氧化还原反应动力学受限于缓慢的电荷转移与传质过程。电荷转移缓慢源于固体 I<sub>2</sub> 的绝缘性及部分宿主材料的低电导率与电化学惰性。在传质方面,宿主孔被 I<sub>2</sub> 堵塞使物种传输受阻。此外,电解质与隔膜的低离子电导率也会限制正极反应过程中的电荷补偿,引起较大的浓差极化和电化学极化。上述因素共同导致了反应动力学缓慢,对电池整体性能产生不利影响。

(4) 低能量密度。基于两电子 I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 转换的 Zn-I<sub>2</sub> 电池理论能量密度为 290 Wh kg<sup>-1</sup>(基于 I<sub>2</sub> 的质量)<sup>[37]</sup>, 而目前报道的电池的能量密度远低于实际需求<sup>[38-39]</sup>。为了应对电网储能市场的激烈竞争, Zn-I<sub>2</sub> 电池必须提升其实际应用中的能量密度。能量密度为单位质量或单位体积电池所能储存的能量,是衡量电池储能能力的关键指标,可通过公式(1)估算其理论值<sup>[40]</sup>:

$$E = CV = nMFV$$

式中  $C$  为 I<sup>-</sup> 完全氧化为 I<sub>2</sub> 时的理论比容量,  $V$  为电池的输出电压,  $n$  为反应转移电子数,  $M$  为基于电池总质量或体积的 I 物质的量浓度,  $F$  为法拉第常数(96 485 C mol<sup>-1</sup>)。比容量  $C$ (单位质量或单位体积的电极材料可输出的电荷量)可通过反应中转移电子数量乘以 I 浓度,再乘以法拉第常数得到。由于 I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 的标准氧化还原电位(0.535 V vs. SHE)低于 Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>(1.36 V vs. SHE)<sup>[41]</sup> 和 Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>(1.08 V vs. SHE)<sup>[42]</sup>, 使得电池能量密度受限。提高能量密度的途径包括:(1)通过使用高浓度 I<sup>-</sup> 电解液或高 I<sub>2</sub> 负载来提升  $M$  值,但高浓度多碘离子的产生会加



剧穿梭效应, 固体  $I_2$  的聚集会减慢反应动力学; (2) 提高输出电压或增加电子转移数。传统的  $I_2/I^-$  氧化的放电平台约为 1.3 V, 这在理论上也限制了锌碘电池可达到能量密度。另外, 碘的多价态 (-1、0、+1、+5、+7) 意味着其可能发生多电子转化反应, 从而释放更多能量。

## 4 碘宿主材料的设计和应用

如前文所述, 碘本身导电性差、热稳定性不足, 且在氧化还原过程中多碘化物易发生穿梭效应, 因此碘不适合直接用作电极材料。引入宿主材料来存储碘并强化其氧化还原反应是一种有效的策略。宿主材料通常是具有多孔结构的材料, 例如活性炭<sup>[43]</sup>, 能够为碘及其中间产物提供充足的容纳空间, 从而抑制多碘化物在电解液中的无序扩散。此外, 杂原子掺杂炭材料、聚合物等材料可通过化学吸附作用固定碘物种, 进一步抑制穿梭效应的发生, 提高碘正极的循环稳定性<sup>[44]</sup>。最后, MXene<sup>[45]</sup>、金属单原子催化剂等材料则能降低碘氧化还原转化的能垒, 催化碘的快速转化<sup>[46]</sup>。下文将从物理限域、化学吸附和电化学催化 3 种作用机制出发, 分别阐述对应材料的设计思路、制备方法和在碘正极中的应用进展。

### 4.1 物理限域

多孔炭材料因其优异的导电性、高比表面积、可调控的孔结构和热稳定性, 被广泛用作  $Zn-I_2$  电池的宿主材料<sup>[26]</sup>。由于单质碘的挥发性强, 饱和蒸气压较低, 且在电池反应过程中多碘化物易发生穿梭, 会导致活性物质大量损失<sup>[26,47]</sup>。因此, 多孔炭材料的比表面积、孔容和孔径对碘负载行为具有重要影响<sup>[46,48]</sup>。

#### 4.1.1 微孔炭

微孔炭含有丰富的孔径 < 2 nm 的孔结构, 这些微孔对碘物种具有强吸附作用, 并能将反应限制在其内部。例如, Liu 等<sup>[49]</sup> 将碘负载于具有微孔结构的炭布中, 拉曼光谱表明其电化学反应为一步转化 ( $I_2 \leftrightarrow I^-$ ), 未检测到多碘化物生成, 说明碘的反应被限制在纳米孔内, 避免了  $I_3^-$  中间体的产生, 从而实现了活性物质  $I_2$  的高效利用。此外, 其 CV 曲线的前 3 圈几乎重合, 证明电化学反应是高度可逆的 (图 4a)。Li 等<sup>[50]</sup> 以活性炭颗粒为碘宿主得到相似地测试结论。随后, Chen 等<sup>[51]</sup> 通过 DFT 计算进一步证实微孔可以抑制  $I_3^-$  的形成。如图 4b 所示,

$Zn(I_3)_2$  扭曲八面体构型的最小直径约为 9.5 Å, 难以容纳在炭布尺寸约 6.3 Å 的微孔内, 而尺寸较小的  $I_2$  和  $ZnI_2$  分子则可稳定存在于微孔内。因此, 炭布微孔的限域效应促使反应直接生成  $ZnI_2$ , 而非  $Zn(I_3)_2$ 。原位紫外-可见光谱显示, 在放电过程中在 226 和 196 nm 处 (对应  $ZnI_2$ ) 的峰强度逐渐增加, 充电时则相应减弱, 且始终未检测到  $Zn(I_3)_2$  的特征峰 (图 4c)。因此, 结合 DFT 计算与原位紫外光谱, 证实了微孔炭布中的反应机制为  $I_2$  和  $ZnI_2$  间的一步直接转化。

微孔炭材料较大的比表面积和孔容可以增加炭表面与碘物种的接触面积, 从而提高碘的负载量和稳定性。Ma 等<sup>[52]</sup> 以废弃咖啡渣为原料, 通过 KOH 化学蚀刻, 制备了富含微孔的多孔炭材料 (图 4d)。该微孔炭比表面积为  $1220.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 孔容为  $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。碘含量分析表明, 经 KOH 蚀刻的微孔炭中碘负载量可达 54.6%, 而未蚀刻的炭材料中仅为 28.5%, 且微孔炭复合物的热稳定性更好 (图 4e)。这种优势均源于微孔的强物理限域作用。因此, 基于微孔炭的碘复合电极在  $1 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下循环 1200 次后, 容量保持率达 85.2% (图 4f)。

如上所述, 微孔炭材料的极小孔径通过毛细吸附作用强力锚定了碘及其放电产物, 并空间限制了其向电解液体相扩散, 进而提高了活性物质的利用率和抑制了穿梭效应。然而, 小孔径严重限制了电解液浸润和离子扩散速率, 影响电池倍率性能提升。并且, 孔口易被堵死。在微孔炭材料中引入介孔/大孔结构, 兼顾限域与传质, 可有效提升电池综合性能。

#### 4.1.2 层次孔炭

层次孔炭是指在同一炭材料中, 包含两种或两种以上不同尺寸孔结构 (微孔、介孔、大孔), 并且这些孔相互连通。介孔尺寸为 2 ~ 50 nm, 大孔尺寸大于 50 nm。二者的储碘性能及其关键角色同样被系统研究。Gong 等<sup>[53]</sup> 通过建立孔结构与电化学性能间的构效关系发现, 在微孔炭中引入适量介孔不仅能实现碘的均匀填充与高效转化, 并且具有一定的吸附能力, 限制多碘离子的扩散。同时, 介孔结构可防止孔被堵塞。Guo 等<sup>[54]</sup> 选用了比表面积约为  $1151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、孔径约为 3.5 nm 的有序介孔炭。负载碘后介孔炭的孔径显著减小, 表明碘被稳定限域在介孔内部。其高孔隙率和丰富有序的介孔结构不仅缩短离子/电子传输路径, 还将多碘化物转化限制



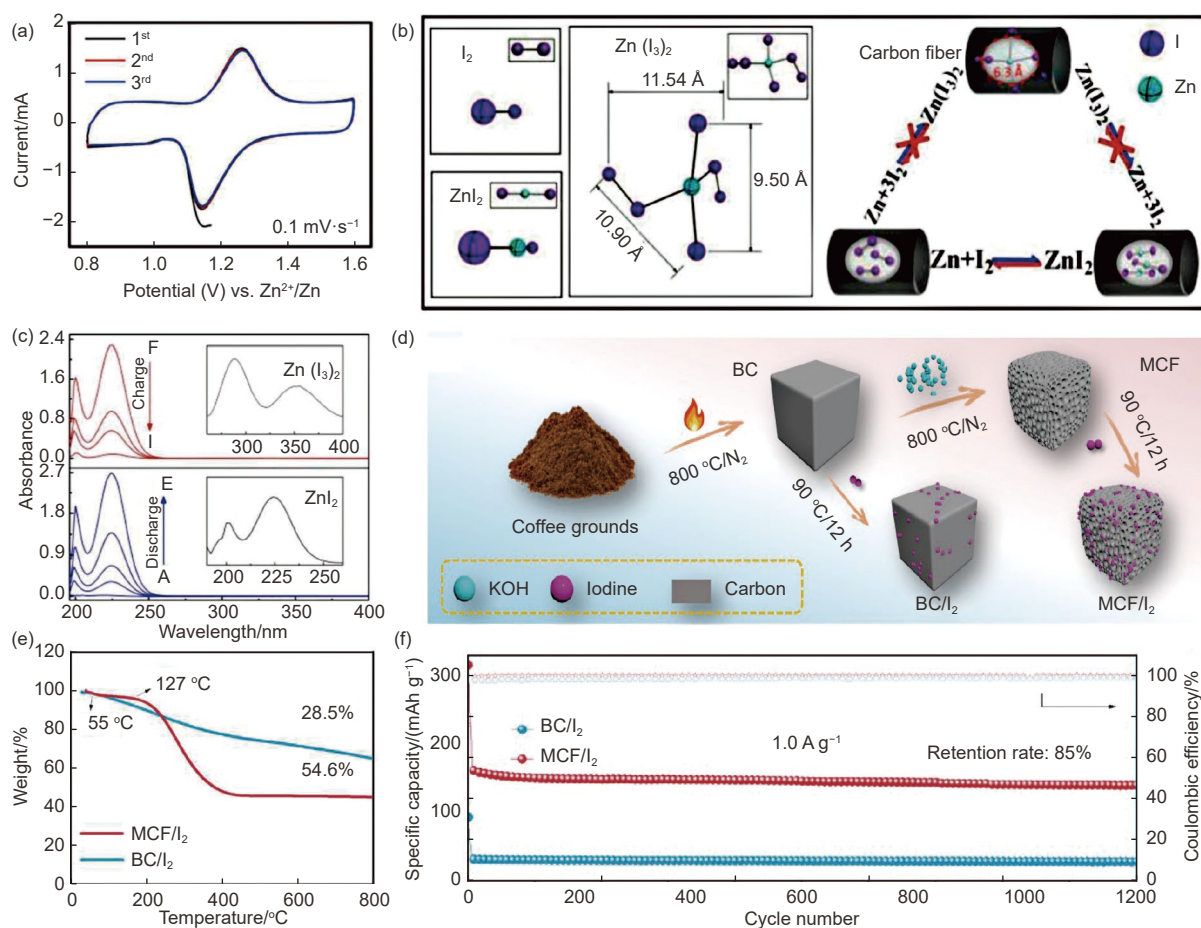


图4 (a)电池前3圈的循环伏安图<sup>[49]</sup>; (b)DFT 计算得到的  $I_2$ 、 $ZnI_2$  和  $Zn(I_3)_2$  的构型,以及炭布微孔中电极反应的示意图; (c)电池在不同充放电状态下的原位紫外-可见光光谱。插图为  $Zn(I_3)_2$  和  $ZnI_2$  的紫外-可见光光谱曲线<sup>[51]</sup>; (d)微孔炭合成过程示意图; (e)不经过 KOH 刻蚀的炭材料和微孔炭材料的热重曲线; (f)不经过 KOH 刻蚀的炭材料和微孔炭材料正极的长循环性能<sup>[52]</sup>

Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms of the first three cycles<sup>[49]</sup>. (b) DFT-calculated molecular configurations of  $I_2$ ,  $ZnI_2$  and  $Zn(I_3)_2$ , along with a schematic illustration of the proposed electrode reaction occurring in the micropores of carbon cloth. (c) Ex situ UV-Vis spectra recorded at selected states; the inset displays reference UV-Vis curves of  $Zn(I_3)_2$  and  $ZnI_2$ <sup>[51]</sup>. (d) Schematic diagram for the synthesis of microporous carbon. (e) TGA curves of carbon without KOH etching/ $I_2$  and microporous carbon/ $I_2$  composites. (f) Long-term cycling performance of cathodes based on carbon without KOH etching/ $I_2$  and microporous carbon/ $I_2$ <sup>[52]</sup>. Reprinted with permission

在孔道内部,有效抑制了穿梭效应。该介孔炭/碘电极在  $10 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下循环超过 39 000 次,容量保持率达 80.6%。

由上可知,在微孔炭材料中引入部分介孔结构,构建兼具微孔和介孔的层次孔炭,通过二者协同作用,可同时实现强碘吸附和快速传质。金属有机框架材料(MOFs)由金属离子或团簇与有机配体自组装而成,具有高比表面积和可调控的孔结构<sup>[55-56]</sup>。Pang 等<sup>[57]</sup>通过简单的溶剂热反应制备了  $Zn\text{-MOF-74}$ ,并以其为前驱体衍生出多孔炭。通过调控水/N, N-二甲基甲酰胺混合溶剂的比例,可以得到一系列直径不同(40 ~ 500 nm)的  $Zn\text{-MOF-74}$  纳米棒,随后在  $1000^\circ\text{C}$  下炭化后形成了具有六角形棱柱状结构的多孔炭纳米棒(PCN, 图 5a)。通过调节炭化温

度( $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ )还可以调节石墨化程度,从而提升导电性与碘的吸附能力。所得 PCN 样品的比表面积为  $880.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,类型以微孔和  $\sim 4.45 \text{ nm}$  介孔为主,能够对碘物种实现有效物理限域。基于此的  $I_2\text{@PCN}$  电极具有较高的可逆容量,在  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  放电比容量为  $179.9 \text{ mAh g}^{-1}$ ,在  $2 \text{ A g}^{-1}$  下循环 5000 次后仍保持  $116.6 \text{ mAh g}^{-1}$  的容量(图 5b)。Zhang 等<sup>[58]</sup>以 3,4,9,10-萘四羧酸二酐(PTCDA)为炭源,通过 KOH 的活化策略制备了富含  $<1 \text{ nm}$  微孔和介孔的层次孔炭材料(图 5c)。微孔能稳定吸附大量碘,而介孔则促进了电解质的浸润与离子快速传输。这种结构为碘物种提供了丰富的锚定和存储位点,从而提高了碘的利用率。电池在不同碘负载量下均表现出良好的倍率性能(图 5d)。当碘负载量增至

24 mg cm<sup>-2</sup> 时, 电极在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 A g<sup>-1</sup> 下放电比容量分别为 129.1、125.6、120.3、114.4 和 94.4 mAh g<sup>-1</sup>。值得注意的是, 在 1.61、5.4 和 10.3 mg cm<sup>-2</sup> 载量下, 高碘负载下的电极性能甚至优于低负载情况, 这可能与电解液体积与碘质量之比( $E/I$ )有关。过多的电解液会导致含碘物种在循环中溶解损失, 而适量的  $E/I$  比有助于快速建立平衡, 减少活性物质损失<sup>[59]</sup>。

在微孔和介孔基础上, 引入大孔结构, 可进一步提升厚电极中电解液浸润速率, 缩短离子传输距离。例如, Sun 等<sup>[60]</sup> 将铜-有机框架进行炭化, 合成了一种分层多孔的中空碳纳米管材料(HCNS)。传

统碳纳米管致密的管壁限制了离子传输路径, 而 HCNS 独特的内部空腔与管壁上互连的多孔结构使其成为优良的碘载体(图 5e), 不仅保留了前驱体的微孔(0.66 和 1.25 nm), 还形成了新的介孔(2.71 和 9.98 nm)和大孔(图 5f)。这种分层孔隙结构可协同提供更多电荷存储位点、缩短了离子/电子传输路径, 提高了碘利用率并抑制了穿梭效应。

生物质衍生的多孔炭材料因资源丰富、成本低且绿色环保, 也被广泛应用于碘宿主材料中。Xu 等<sup>[61]</sup> 以银杏叶为原料, 通过 KOH 活化制备了具有大孔、介孔、微孔结构的多孔炭, 有利于碘的存储与离子传输。然而, 电池比容量在前 20 次循

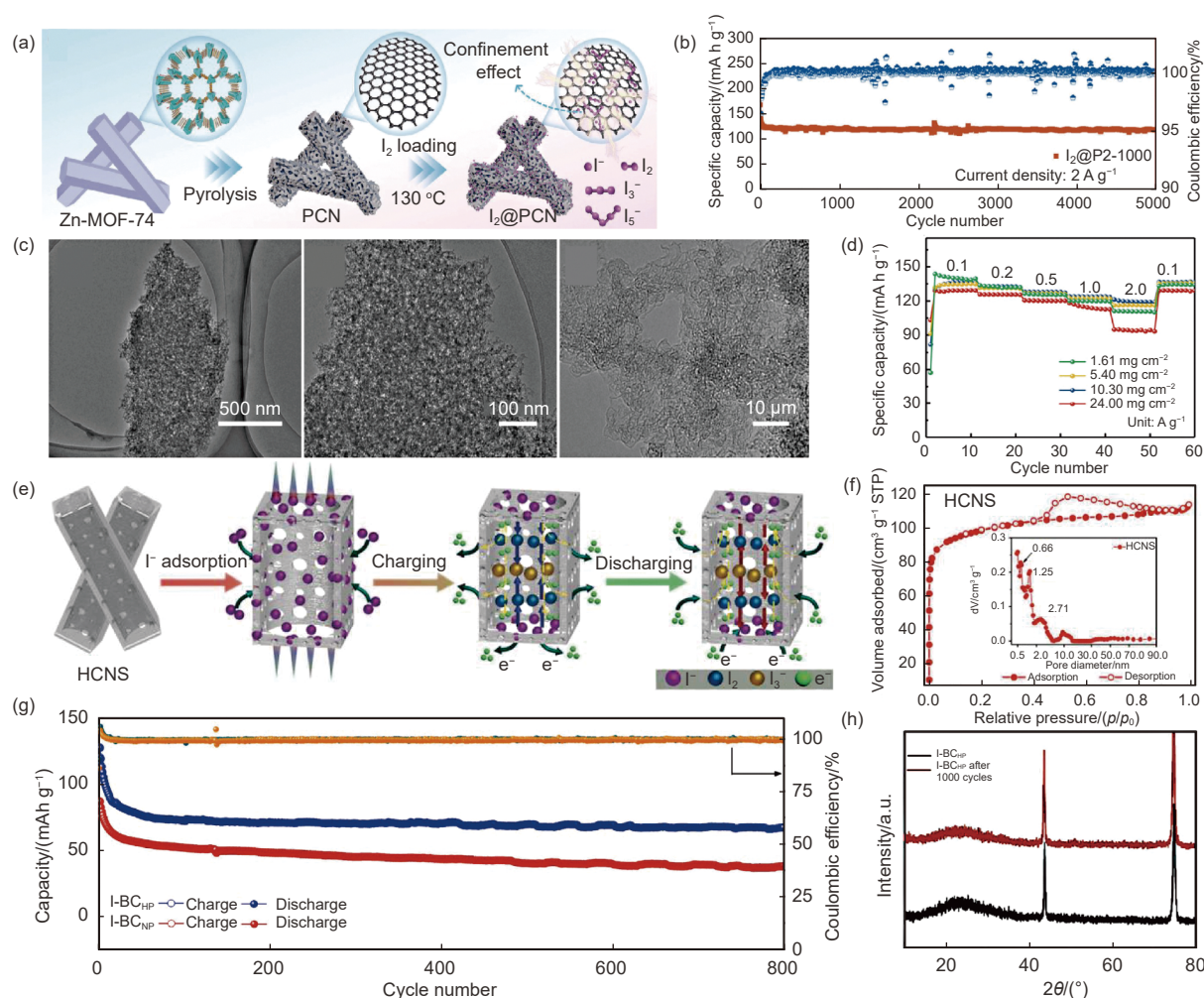


图 5 (a)  $I_2@PCN$  的合成机制示意图; (b)  $I_2@PCN$  正极在 2 A g<sup>-1</sup> 下的长循环性能<sup>[57]</sup>; (c) PTCD 衍生炭材料的透射电子显微镜照片; (d) 电极在不同电流密度下测试的倍率性能<sup>[58]</sup>; (e) HCNS 中电荷存储机制的示意图; (f) HCNS 的氮气吸附脱附等温线及孔径分布曲线<sup>[60]</sup>; (g) 银杏叶衍生碳/碘电极在 300 mA g<sup>-1</sup> 电流密度下的长期循环性能; (h) 银杏叶衍生碳/碘电极的非原位 XRD 谱图<sup>[61]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic diagram depicting the formation mechanism of  $I_2@PCN$ . (b) Long-term cycling stability of the  $I_2@PCN$  cathode tested at 2 A g<sup>-1</sup><sup>[57]</sup>. (c) TEM images of the carbon material derived from PTCD. (d) Rate capability of the electrode measured at different current densities<sup>[58]</sup>. (e) Schematic illustration depicting the charge storage mechanism within HCNS. (f)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of HCNS<sup>[60]</sup>. (g) Long-term cycling performance of ginkgo leaf-derived carbon/ $I_2$  electrodes at 300 mA g<sup>-1</sup>. (h) Ex-situ XRD patterns of ginkgo leaf-derived carbon/ $I_2$  electrodes<sup>[61]</sup>. Reprinted with permission



环内衰减较快(图 5g),这可能是源于初始循环中一些不可逆反应的贡献逐渐减少,或部分碘未被有效限域于孔道中而快速损失。循环 1000 次后电极的 XRD 谱图与原始状态基本一致,未见明显  $I_2$  衍射峰(图 5h),证明在长期循环中,碘于炭孔隙内保持了均匀分布。该电极在  $0.1\text{ A g}^{-1}$  下可稳定循环 150 次以上,剩余放电容量仍有  $100\text{ mAh g}^{-1}$ 。该工作为高性能宿主材料的绿色制备提供了思路。

总的来说,层次孔炭结合了不同尺寸孔结构的优势,不仅为电解液渗透和离子传输提供了通道,还能在循环过程中物理限域碘物种,抑制其扩散行为。因此,电极实现了碘利用率、循环稳定性和倍率性能的协同提升。但过多的大孔也会导致炭材料对碘物种的锚定吸附能力减弱,同时影响材料的振实密度和体积比容量。因此,需要对层次孔炭的孔径尺寸以及各类型孔的比例进行精细调控。在保证动力学的前提下,尽可能减少无效大孔。其次,开发无模板、免强酸或强碱洗涤的自组装热解工艺,实现层次孔炭的低成本、规模化制备。

## 4.2 化学吸附

物理限域能在一定程度上抑制多碘离子,但非极性碳与极性碘物种之间的相互作用有限,在长期循环中碘物种仍会逐渐扩散损失,且有限的孔容也制约了碘负载量的提升。相比之下,化学吸附通过强化化学键(如配位键、共价键)、静电吸引或路易斯酸碱相互作用<sup>[62]</sup>,可牢固锚定碘物种,同时加速碘氧化还原反应动力学。

### 4.2.1 非金属杂原子掺杂炭材料

在多孔炭中引入氮等杂原子,可通过调节相邻碳原子的表面电荷分布产生极性表面,从而增强对碘物种的化学吸附<sup>[48]</sup>。为探究不同氮构型的影响,Yu 等<sup>[44]</sup>将尿素和葡萄糖热解合成了氮掺杂多孔炭。其多孔结构为碘提供了充足的存储空间。密度泛函理论(DFT)计算揭示了各类氮原子(吡啶氮、吡咯氮、石墨氮及氧化吡啶氮)与碘的吸附构型,结果表明石墨氮(N-Q)与碘的相互作用最强,而吡啶氮(N-6)最弱。Liang 等<sup>[63]</sup>对不同氮原子与碘物种间相互作用强度差异产生的原因进行了深入解释。石墨化氮提供 3 个电子参与  $sp^2$  杂化,剩余 2 个电子进入石墨  $\pi$  共轭体系。由于  $p-\pi$  共轭作用远大于氮的电负性,电子发生偏移,致使石墨化氮带正电。而吡啶和吡咯氮提供 4 个电子给临近碳原子或参与  $p-\pi$  共轭,留有 1 个孤对电子。二者可

以从周围拉取电子,从而显负电性。在与碘物种作用时,石墨化氮中相邻碳原子作为活性中心,与碘间产生的强电荷重分配和化学吸附作用。而吡啶氮、吡咯氮以自身为活性中心,与碘间的电荷转移弱,吸附作用较弱。

Zhang 等<sup>[64]</sup>采用静电纺丝法制备了 Al-MOF/聚丙烯腈(PAN)自支撑复合膜,经炭化与酸洗后得到氮掺杂自支撑炭纳米纤维(NPCNFs)。其中,Al-MOF 增强了纤维在热处理中的结构稳定性。PAN 既作为氮源,也连接 Al-MOF 棒形成完整纤维结构,炭化后纤维内部富含多级孔隙和导电通道。氮掺促进了碘物种的吸附与转化,使  $I_2@NPCNFs$  电极在  $2\text{ C}$  充放电倍率下稳定循环超过 6000 次。此外,Yao<sup>[65]</sup>等采用苯酚和甲醛作为前驱体,以三聚氰胺为氮源,通过溶胶-凝胶法结合  $SiO_2$  模板法合成了氮掺杂介孔炭材料。炭材料的 N 1s 精细谱显示存在吡啶氮、吡咯氮和季胺氮等多种形态,丰富的氮活性位点增强了对碘物种的锚定<sup>[46]</sup>。因此,氮掺杂介孔炭/碘正极在  $0.1\text{ A g}^{-1}$  下循环 100 次后容量保持率达 80.7%。Chen 等<sup>[66]</sup>则通过共沉淀法合成了  $Zn_3(Co(CN)_6)_2$  微球,在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  热解后,氰化物基团的分解和 Zn 原子的蒸发形成了具有 Co 纳米颗粒的氮掺杂多孔炭球,再经过酸洗去除 Co 颗粒并将含氧官能团引入到炭骨架上,最终制得了氮氧掺杂多孔炭球 ONC。其多孔结构可以有效锚定碘物种,氮掺杂提高了导电性与吸附能力,而氧官能团还改善了材料亲水性,促进了电极-电解质接触。 $I_2@ONC$  正极在  $0.5\text{ A g}^{-1}$  的电流密度下放电比容量达  $245\text{ mAh g}^{-1}$ 。

为进一步优化对多碘化物的吸附和转化,除氮之外,引入磷、硫等杂原子共掺杂常会带来协同效应。Zhang 等<sup>[67]</sup>以生物质明胶为碳源, $(NH_4)_3PO_4$  作为发泡剂和掺杂源,制备了氮、磷共掺杂多孔炭。磷原子的引入能在炭材料中创造更多缺陷,提升导电性<sup>[68]</sup>。独特的 3D 分层结构及双元素掺杂协同提升了电池的电化学性能,使其在  $0.1\text{ A g}^{-1}$  电流密度下实现了  $170\text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量,在  $10\text{ A g}^{-1}$  的高电流密度下可稳定循环 3000 次。Zhao 等<sup>[69]</sup>将尿素和纤维素溶解于磷酸中,使磷酸基团与纤维素羟基反应形成前驱体溶胶,再经高温炭化后得到氮磷共掺杂多孔炭。X 射线光电子能谱(XPS)分析表明材料中含有吡啶-N、吡咯-N、石墨-N 和氧化态 N(图 6a),其中石墨-N 含量达 25.30%,具有良



好的催化性能,可加速碘转化动力学。P 2p 精细谱显示存在 P-C、P-N 等多种磷形态(图 6b)。氮磷共掺杂在碳表面引入了大量缺陷,并协同增强了其对碘的吸附能力。此外,DFT 计算分析了不同掺杂构型对  $\text{Zn}^{2+}$  吸附能的影响(图 6c),发现吡咯氮构型最有利于锌离子吸附,且氮磷共掺杂体系表现出协同增强的吸附能力。这为电池提供了额外的赝电容。因此,在  $13.2 \text{ mg cm}^{-2}$  的高碘负载下,基于该材料的电池在  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下实现了  $123.42 \text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量。

与氮磷共掺杂带来的协同增强作用不同,氮硫共掺杂会对电池性能产生负面影响。例如,Barz 等<sup>[70]</sup>通过水热法合成了硫掺杂、氮掺杂及氮硫共掺杂的还原氧化石墨烯自支撑电极,其化学结构如图 6d 所示。N 掺杂改变了石墨烯的电荷分布和电子结构,形成了更优的共轭网络,提高了电导率并促进了多碘化物的氧化还原,因而实现了高库仑效率 and 能量密度。然而,硫掺杂石墨烯和氮硫共掺杂石墨烯在循环过程中表现出更快的容量衰减及充放电不稳定性,这是因为带负电的多碘化物不易吸附在带负电的硫位点上,且亚硫酸根基团( $\text{SO}_3^{2-}$ )易被氧化导致电极不稳定。相比之下,氮掺杂石墨烯性能稳定,在 2 和  $5 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下分别提供

200 和  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  的比容量(图 6e)。

杂原子掺杂能够改变邻近碳原子的电荷分布,形成极性位点,进而通过化学相互作用吸附碘物种,有效抑制穿梭效应。此外,掺杂位点还可强化碘的氧化还原反应动力学。精确调控杂原子的元素组成、空间排列和局部配位环境是提高对碘物种固定和催化效率的关键。然而,如何在电导率、碘负载量、吸附性能和结构稳定性之间实现最佳平衡,仍然是一个重大挑战。同时,对杂原子与碘相互作用的机制的研究对于掺杂炭材料设计至关重要。

#### 4.2.2 共价有机框架材料(COFs)

COFs 是由有机结构单元通过共价键连接形成的结晶多孔材料<sup>[71]</sup>。其具有可调节的孔径、易于修饰的骨架以及高机械强度,在电化学储能领域展现出广阔的应用前景,特别是其有序的孔道能为离子和分子的运输提供通道<sup>[72-73]</sup>。Wang 等<sup>[74]</sup>通过溶剂热法,利用 2,2-双三氟甲基二氨基苯和 2,4,6-三醛基间苯三酚合成了三氟甲基修饰的 COFs(图 7a)。该材料呈现直径约 270 nm 的球形结构,元素分布均匀且具有层次孔隙结构。三氟甲基官能团的引入不仅增加了比表面积,还调控了骨架的电荷分布,使其静电电位升高(图 7b)。这种高的静电电位有助

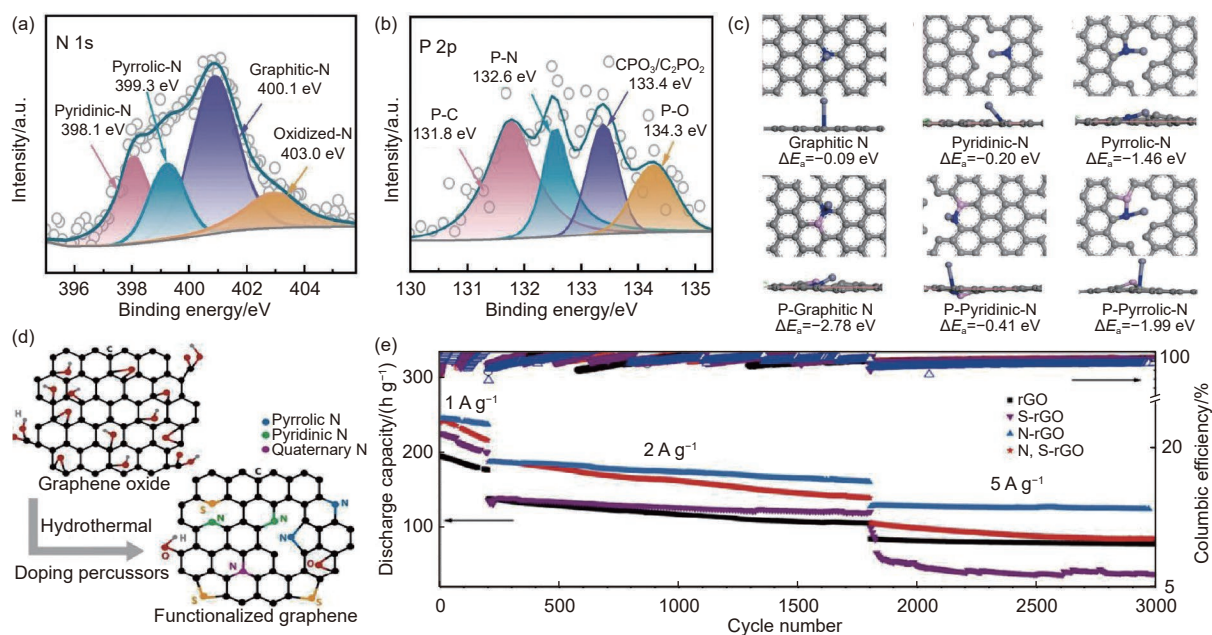


图 6 氮、磷共掺杂多孔炭的高分辨率 XPS 光谱图: (a) N 1s 和 (b) P 2p; (c) 三种碳构型上的  $\text{Zn}^{2+}$  吸附模型及吸附能; 其中黑色、蓝色、紫色和灰色球分别代表 C、N、P 和 Zn 原子<sup>[69]</sup>; (d) 原始石墨烯与氮、硫共掺杂石墨烯的化学结构示意图; (e) 不同功能化石墨烯作为正极的锌碘电池的电化学性能<sup>[70]</sup>

Fig. 6 High-resolution XPS spectra of (a) N 1s and (b) P 2p deconvolution profiles for N, P-co-doped porous carbon. (c)  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption models and energies over three carbon configurations; black, blue, purple and gray spheres denote C, N, P and Zn atoms, respectively<sup>[69]</sup>. (d) Schematic chemical structures of pristine graphene and N, S-co-doped graphene. (e) Electrochemical performance of Zn-I<sub>2</sub> batteries with differently functionalized graphene cathode<sup>[70]</sup>. Reprinted with permission

于牢固锚定多碘化物,从而抑制穿梭效应(图 7c)。因此,以该材料为碘宿主的锌碘电池具有优异的倍率性能,在 1 和 10 C 电流密度下实现了 197 和 151 mAh g<sup>-1</sup> 的放电比容量(图 7d)。

COFs 还具有良好的结晶度和单元结构可调性<sup>[75-76]</sup>。碘是缺电子物质,可与富电子基团(如-C=N-、-NH-和-NH<sub>2</sub>)通过电荷转移相互作用形成稳定的电荷转移配合物<sup>[44,77-78]</sup>,从而显著增强碘的吸附能力。通过在分子层面设计 COFs,可在其骨架上引入高含量且分布均匀的活性位点,有效缓解穿梭效应。因此,Zhu 等<sup>[79]</sup>使用 5,5',5''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三(吡啶-2-胺)(TPTA)和 4,4'-联苯二甲醛(BDA)作为结构单元,聚合合成了富含氮位点的 COFs,其氮含量高达 27.1%,包含联吡啶氮、

亚胺氮、吡啶氮和三嗪氮等多种形式。其中三嗪氮对 I<sub>3</sub><sup>-</sup>表现出最强的吸附能(图 7e)。这种富氮结构能够有效锚定碘物质,抑制碘溶解和穿梭,从而提高碘利用率。作者还研究了不同氮含量对性能的影响(图 7f),氮含量最高的 N<sub>4</sub>-COF 具有更连续的轨道分布,有助于促进电子传输,其作为碘宿主的电池在 1 C 电流密度下实现了 348 mAh g<sup>-1</sup> 的放电比容量,在 10 C 下容量仍保持 272 mAh g<sup>-1</sup>。

COFs 固有的孔结构以及单元结构可调性成为了碘宿主的理想材料。但 COFs 本征导电性远低于炭材料,导致电子传输迟缓,活性物质碘利用率低。同时,其合成过程复杂,难以规模化。进一步的研究需要引入共轭结构单元或功能性基团,化学吸附作用多碘化物的同时,提升材料导电性。并

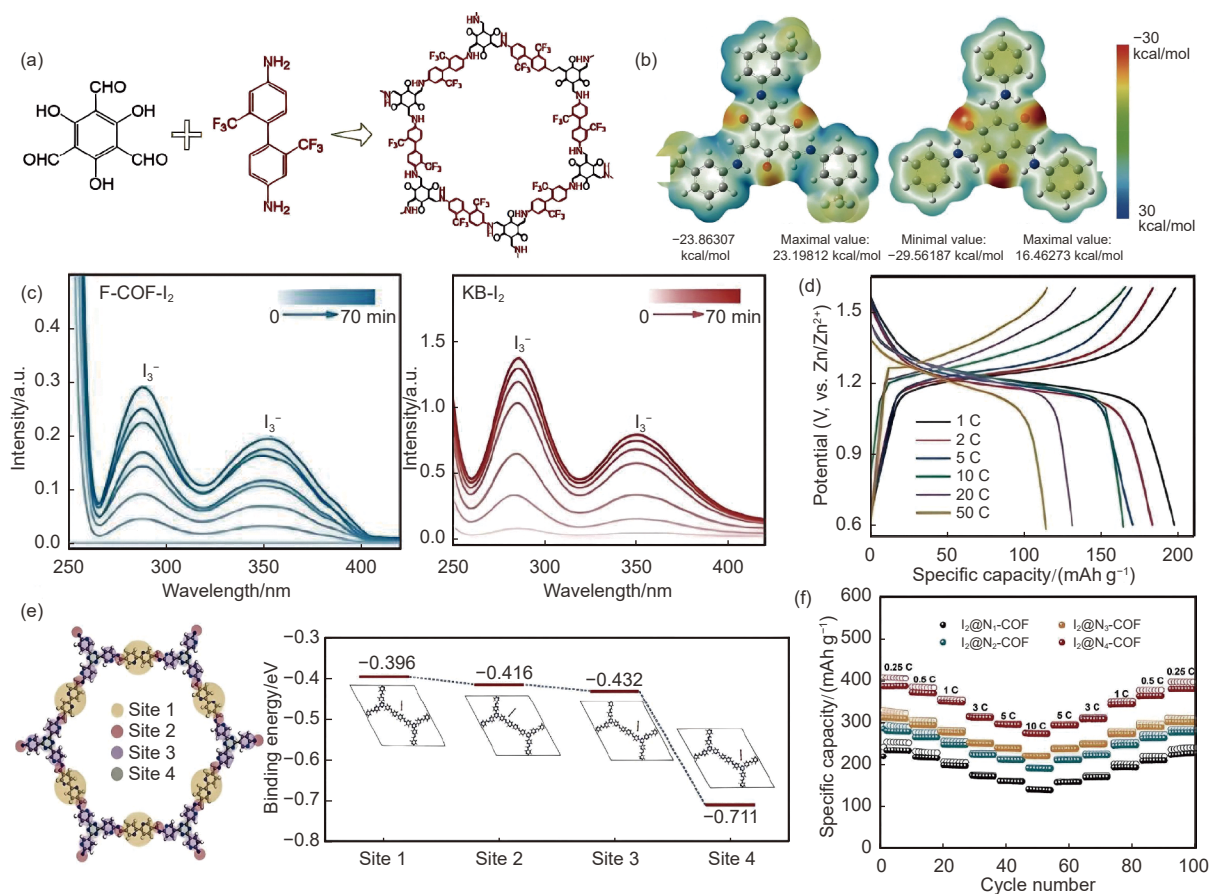


图 7 (a)溶剂热法制备三氟甲基改性 COF 的示意图;(b)三氟甲基改性的 COF (左)和未经过三氟甲基改性的 COF (右)的静电势结构;(c)经过三氟甲基改性的 COF/I<sub>2</sub> 和 KB/I<sub>2</sub> 的锌碘电池原位紫外-可见光谱;(d)采用三氟甲基改性 COF 正极的锌碘电池充放电曲线<sup>[74]</sup>;(e)含氮位点 COF 的可能活性氮位点,以及含氮位点 COF 结构中不同活性氮位点与 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相互作用能;(f)不同氮含量 COF 的锌碘电池倍率性能<sup>[79]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic of preparation of trifluoromethyl-modified COF by the solvothermal method. (b) Structure of the electrostatic potential of trifluoromethyl-modified COF (left) and structure of the electrostatic potential of without trifluoromethyl-modified COF (right). (c) In situ UV-vis spectra of Zn-I<sub>2</sub> batteries using Trifluoromethyl-modified COF/I<sub>2</sub> and KB/I<sub>2</sub>. (d) Charge-discharge curves of Zn-I<sub>2</sub> batteries using Trifluoromethyl-modified COF cathodes<sup>[74]</sup>. (e) The possible active nitrogen site of nitrogen-site COF and the interaction energies of different active nitrogen sites in the nitrogen-site COF structure with I<sub>3</sub><sup>-</sup>. (f) Rate capability of Zn-I<sub>2</sub> batteries using different nitrogen contents COF<sup>[79]</sup>. Reprinted with permission



且,尽可能地实现材料的批量化、低成本制备。

### 4.2.3 多孔芳香骨架材料(PAFs)

PAFs是由芳香结构单元通过C—C键连接形成的多孔材料,具有高比表面积、良好的化学稳定性以及优异的吸附性能<sup>[80]</sup>。其富苯环骨架还可作为电子库,增强对多碘化物的亲和力,促进电子与离子传输。PAFs已被证明对碘具有高达 $1.86\text{ g g}^{-1}$ 的吸收能力<sup>[81]</sup>。基于此,Zhu等<sup>[82]</sup>通过Yamamoto型Ullmann偶联反应,利用联苯单元合成了具有菱形拓扑结构的PAF-1(图8a)。所合成的PAF-1具有 $5600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 的超高比表面积和均匀的孔径分布(图8b),并且实现了63%的碘负载率(图8c)。碘物种在PAF-1中的储存会引起显著的电子离域,导致最高占据分子轨道(HOMOs)和最低未占据分子轨道(LUMOs)之间的能隙减小,表明 $\text{I}_3^-$ @PAF-1和 $\text{I}_5^-$ @PAF-1具有高氧化还原活性(图8d)。丰富的苯环基团和相互连接的3D通道实现了高碘负载量与强化学吸附。 $\text{I}_2$ @PAF-1电极在 $0.5\text{ C}$ 倍率下放电比容量为 $328\text{ mAh g}^{-1}$ (图8e),能量密度达 $402\text{ Wh kg}^{-1}$ ,同时在 $10\text{ C}$ 的电流密度下循环 $20\,000$ 次后容量保持率为86%。

如上所述,PAFs的高比表面积和互连的3D通道结构促进了离子的传输,其苯环基团还有效锚定了多碘化物,促进了氧化还原反应。但PAFs合成

条件苛刻、成本高,目前研究报道较少。未来需要加强PAFs合成方法和结构调控方面研究,以拓展在锌碘电池中的应用。

### 4.2.4 聚合物材料

与多孔宿主材料不同,带正电荷的导电聚合物可以通过静电相互作用捕获多碘离子。Yan等<sup>[83]</sup>利用静电相互作用将碘物种引入聚苯胺框架中(图9a)。在充放电过程中,碘以 $\text{I}^-$ 、 $\text{I}_3^-$ 或 $\text{I}_5^-$ 的形式通过库仑力固定在聚苯胺的主链内,其中带正电荷的氮位点( $-\text{NH}-$ 及 $-\text{NH}^+=$ )提供结合位点(图9b),从而抑制循环中碘物种的溶解。实际上,纯聚苯胺在弱酸性电解液中质子化程度低,缺乏足够的位点吸附碘物种。为此,Zhao等<sup>[84]</sup>设计了一种羧基碳纳米管包裹聚苯胺的3D网络复合材料(C-PANI)。利用羧基碳纳米管作为质子库,诱导聚苯胺链上形成更多的质子化位点( $-\text{NH}^+-$ 和 $-\text{NH}^+=$ )。这些位点既能通过静电作用吸附碘物种,又能抑制多碘离子 $\text{I}_3^-$ 和 $\text{I}_5^-$ 的产生,实现了 $\text{I}^-/\text{I}_2$ 的直接转化。

Guo等<sup>[85]</sup>通过将富电子供体吩嗪(PNZ)与缺电子受体 $\text{I}_2$ 结合,设计出一种电荷转移络合物PNZ- $\text{I}_2$ 作为正极。如图9c所示,分子间的电荷差异导致电子云重新分布,形成了稳定的PNZ- $\text{I}_2$ 络合物。结合碘后,PNZ的 $\text{N } 1\text{s}$ 精细谱发生明显蓝移,并出现新的 $\text{N}-\text{I}$ 峰,表明 $\text{I}_2$ 与PNZ间存在强烈的

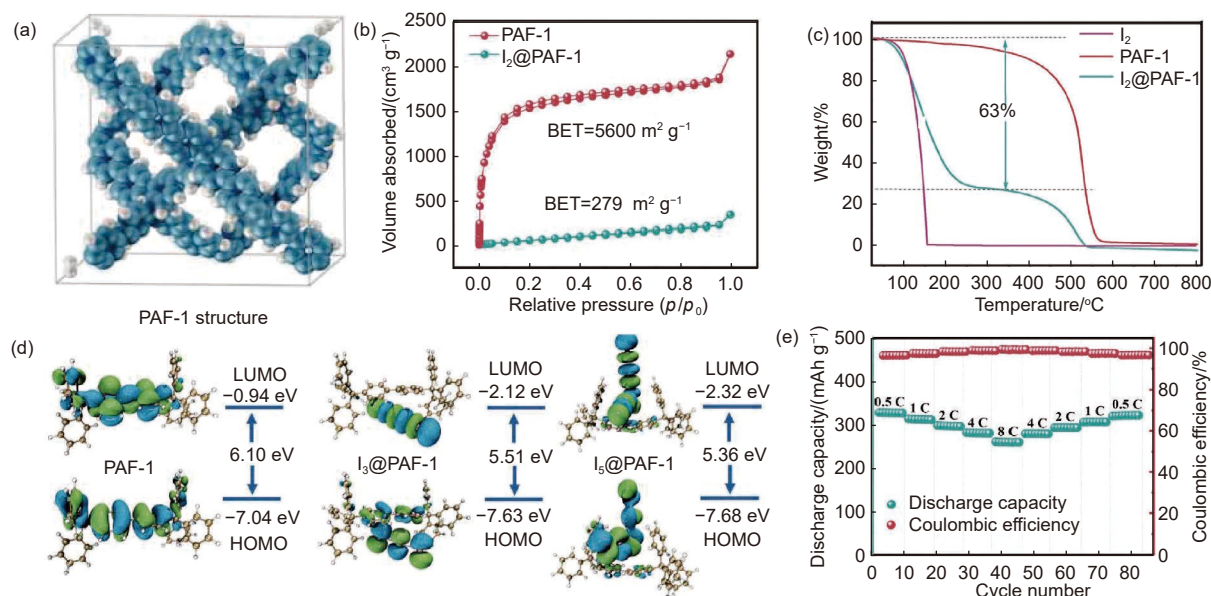


图8 (a)具有金刚石拓扑结构的PAF-1示意图;(b) $\text{I}_2$ @PAF-1和PAF-1的氮气吸附等温线;(c) $\text{I}_2$ 、PAF-1和 $\text{I}_2$ @PAF-1的热重分析图;(d)PAF-1、 $\text{I}_3^-$ @PAF-1和 $\text{I}_5^-$ @PAF-1的最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道;(e) $\text{Zn}-\text{I}_2$ @PAF-1电池的倍率性能<sup>[82]</sup>

Fig. 8 (a) Schematic structure of PAF-1 with diamond topology. (b)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of PAF-1 and  $\text{I}_2$ @PAF-1. (c) Thermogravimetric analysis curves of  $\text{I}_2$ , PAF-1 and  $\text{I}_2$ @PAF-1. (d) HOMOs and LUMOs of PAF-1,  $\text{I}_3^-$ @PAF-1 and  $\text{I}_5^-$ @PAF-1. (e) Rate performance of  $\text{Zn}-\text{I}_2$ @PAF-1 cell<sup>[82]</sup>. Reprinted with permission

电荷转移相互作用(图 9d)。PNZ-I<sub>2</sub> 的 XPS 光谱揭示了放电过程中 C=N 键的减弱、N-H 键的增强,而在完全放电状态下由于 N-H 的形成导致了 N-I 消失,充电时又恢复了原始状态,表明了一个在氮中心的可逆质子化/去质子化过程(图 9e)。<sup>1</sup>H NMR 分析进一步揭示了结构变化(图 9f)。初始的两个峰对应 PNZ 苯环上的 H<sub>1</sub> 和 H<sub>2</sub>。放电至 0.3 V 时,

出现了 3 个新的氢共振峰(H<sub>3</sub>、H<sub>4</sub>、H<sub>5</sub>)。H<sub>3</sub> 对应于新形成的 N-H 基团中的质子, H<sub>4</sub> 和 H<sub>5</sub> 则源于 PNZ 结构破坏。H<sub>3</sub> 的出现导致苯环上的电子密度增加,从而增强了屏蔽效应并引起氢原子峰位向高磁场偏移。此外,放电到 0.3 V 时, I<sup>-</sup> 与 PNZ 中的 N-H 形成了氢键(N-H...I<sup>-</sup>),有效抑制了其在电解质中的溶解。这些结果表明, PNZ-I<sub>2</sub> 络合物经历

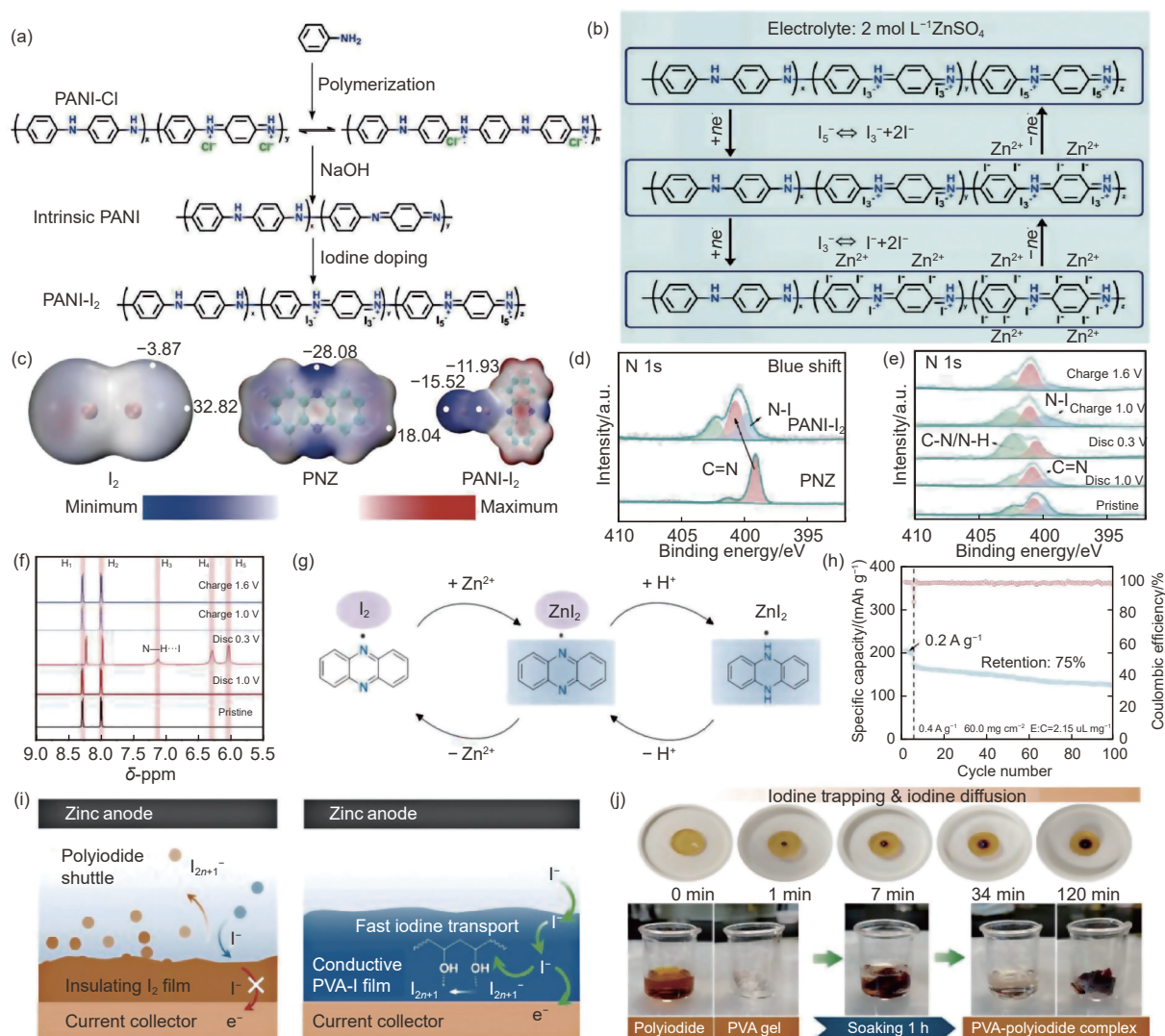


图 9 (a)聚苯胺-碘的合成示意图;(b)水系锌碘电池中聚苯胺碘正极的氧化还原反应机理示意图<sup>[83]</sup>;(c)I<sub>2</sub>/PNZ 和 PNZ-I<sub>2</sub> 分子的静电势分布图;(d) PNZ 和 PNZ-I<sub>2</sub> 的 N 1s XPS 光谱;(e)不同电位下 PNZ-I<sub>2</sub> 正极的 N 1s XPS 图谱;(f)不同电位下 PNZ-I<sub>2</sub> 正极的氢核磁共振图谱(ppm 代表百万分之一,是核磁共振氢谱里化学位移  $\delta$  的计量单位);(g)PNZ-I<sub>2</sub> 的氧化还原反应机理;(h)正极载量为 60 mg cm<sup>-2</sup> 的 Zn||PNZ-I<sub>2</sub> 电池在 0.4 A g<sup>-1</sup> 电流密度下的循环性能<sup>[85]</sup>;(i)碘离子在集流体上的氧化沉积,以及聚乙烯醇提供的快速多碘离子传输通道示意图;(j)碘在 PVA 水凝胶中的扩散光学图像(上);

PVA 水凝胶对碘化钾/碘水溶液中多碘离子的吸附光学图像(下)<sup>[86]</sup>

Fig. 9 (a) Schematic for polyaniline PANI-I<sub>2</sub> synthesis. (b) Proposed redox reaction mechanism of PANI-I<sub>2</sub> cathodes in aqueous Zn-I<sub>2</sub> batteries<sup>[83]</sup>. (c) Electrostatic potential (ESP) distribution profiles of I<sub>2</sub>/PNZ and PNZ-I<sub>2</sub> molecules. (d) N 1s XPS spectral analysis of PNZ and PNZ-I<sub>2</sub>. (e) N 1s XPS spectra of the PNZ-I<sub>2</sub> cathode at various states. (f) <sup>1</sup>H NMR of the PNZ-I<sub>2</sub> cathode at different states (ppm stands for parts per million and serves as the unit for the chemical shift  $\delta$  in <sup>1</sup>H NMR spectra). (g) Redox reaction mechanism of PNZ-I<sub>2</sub>. (h) Cycling performance of Zn||PNZ-I<sub>2</sub> cells with a cathode mass loading of 60 mg cm<sup>-2</sup> at 0.4 A g<sup>-1</sup><sup>[85]</sup>. (i) Schematic illustration showing the oxidation and deposition of I<sup>-</sup> on the collector, as well as the fast polyiodide transmission channels provided by polyvinyl alcohol (PVA). (j) Optical images of iodine particle diffusion in PVA hydrogel (top) and polyiodide adsorption from aqueous KI/I<sub>2</sub> solutions by PVA hydrogel (bottom)<sup>[86]</sup>. Reprinted with permission



了一个由  $N-H \cdots I$  氢键稳定的、可逆的质子主导的氧化还原过程(图 9g),从而减少了活性物质损失并保持了结构完整性。基于该正极的电池在  $0.4 \text{ A g}^{-1}$ 、碘负载接近  $60 \text{ mg cm}^{-2}$  下循环 100 次后,容量保持率达到了 75%(图 9h)。Zhao 等<sup>[86]</sup> 利用聚乙烯醇可直接与碘或多碘化物反应形成聚乙烯醇-碘络合物的特性,设计了聚乙烯醇改性的碳纳米管以提高锌碘电池的面容量。如图 9i 所示,在传统正极中,充电时生成的绝缘碘膜会覆盖集流体,阻断电荷转移,并导致可溶性多碘化物形成,引发穿梭效应。而聚乙烯醇链上的羟基与多碘化物之间的氢键作用不仅能阻止其溶解,还能保证了其在水凝胶层内的快速迁移,使  $I^-$  得以持续氧化,从而提高碘利用率。在充电过程中,沉积的碘与聚乙烯醇结合生成络合物,该络合物具有高的碘传输性能,将电化学反应路径从液-固转变( $I^-/I_2$ )改为液-凝胶转变( $I^-/PVA-I$ ),加速了反应并降低了阻抗。实验证实了聚乙烯醇水凝胶对碘物种的强吸附和快速转运能力(图 9j)。这种独特的受限转运机制使聚乙烯醇改性的正极面容量达到  $3.76 \text{ mAh cm}^{-2}$ ,是未改性碳纳米管正极的两倍,且在 400 次循环后容量保持率达 96.7%。

综上,聚合物宿主通过分子层面的化学相互作用,实现了对碘物种行为的多维度调控。但其固有的缺陷如导电性差、孔隙率低等严重影响了  $Zn-I_2$  电池的氧化还原反应动力学和碘利用率。并且,聚合物自身稳定性较差,如聚乙烯醇在水系电解液中可能过度溶胀,聚苯胺在长循环中可能发生链结构降解。未来需要通过将功能性聚合物与石墨烯、碳纳米管等碳材料复合,构建稳定、亲碘的导电网络。同时,还需要结合 DFT 计算和原位表征,深入揭示聚合物与碘的相互作用机制。

### 4.3 电化学催化

物理限域对碘物种吸附作用较弱无法完全阻止多碘化物的形成和扩散。化学吸附的活性位点有限,在高多碘化物浓度下,吸附位点会达到饱和。而电化学催化可降低反应能垒,加速碘的氧化还原反应动力学,是实现高性能  $Zn-I_2$  电池的重要途径<sup>[87]</sup>。

#### 4.3.1 金属单原子催化剂

金属单原子催化剂(SACs)因其不饱和配位环境和极高的原子利用率,而表现出优异的催化活性<sup>[88-90]</sup>。在锂硫电池中,d-p 轨道杂化理论常用于解

释 SAC 的高效催化机制。考虑到碘和硫都有未填充的 p 轨道,Yang 等<sup>[91]</sup> 提出了碘同样能够与过渡金属的 d 轨道杂化,形成 d-p 杂化轨道,从而改变吸附物质的电子结构(图 10a)。DFT 计算表明,不同 SACs 与碘物种的相互作用强度主要受 d-p 轨道杂化影响。在不同 SACs 中,具有较少 d 轨道电子的铌(Nb)表现出更有效的 d-p 轨道杂化。通过 ZIF-8 和乙醇铌合成的具有铌单原子的炭材料 Nb-NC 具有丰富的未填充反键态和接近费米能级的 d 带中心( $-0.271 \text{ eV}$ ),对各种碘物种展现出最强的吸附作用(图 10b)。因此, $Zn||Nb-NC/I_2$  电池在  $10 \text{ A g}^{-1}$  下稳定循环 50 000 次后容量保持率达 96%(图 10c)。

为了促进碘物种的转化,Sun 等<sup>[92]</sup> 通过水热和高温煅烧两步法制备了由高比表面积活性炭和单原子 Fe-NC 壳层构成的核壳结构正极材料(HC@FeNC,图 10d)。HC@FeNC 与碘间的强物理化学相互作用,显著提高了反应的电子转移效率,使反应机制从  $I^-/I_3^-$  反应转变为  $I^-/I_3^-/I_2$  转化机制,从而提升了能量密度(图 10e)。DFT 计算表明,与单独的 N-C 位点相比,碘物种和 Fe- $N_4$  催化位点之间存在显著的电荷转移(图 10f),并且 Fe- $N_4$  位点显著降低了碘转化反应中速率决定步骤的吉布斯自由能(图 10g)。Fe- $N_4$  位点的强化学作用与多孔炭的微孔限域效应协同,实现了快速高效的储碘机制。因此,HC@FeNC/ $I_2$  电极在  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下实现了  $460 \text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量,在  $10 \text{ A g}^{-1}$  下循环寿命下超过 60 000 次。Guo 等<sup>[93]</sup> 采用一种简单的自组装-炭化方法,制备了铁掺杂 ZIF-8 衍生的铁掺杂多孔炭(Fe-N-C, M9,图 10h)。在几种 Zn-MOF 衍生的炭材料中,ZIF-8 衍生的炭具有丰富的微孔和介孔结构,为碘负载提供了充足空间<sup>[94-95]</sup>。表面静电势图显示,Fe-N-C 中 Fe 位点附近的静电势较高,为碘物种的亲核攻击提供了有利的环境<sup>[96]</sup> (图 10i),增强了多碘离子的吸附和后续氧化还原反应。通过原位紫外-可见光谱和原位拉曼光谱测试,存在单原子铁催化位点的电池在充放电过程中呈现出更弱的  $I_3^-$  和  $I_5^-$  信号,进一步表明 Fe 位点的引入有利于催化碘的可逆转换反应。以 Fe-N-C 为宿主的锌碘电池在  $2.0 \text{ A g}^{-1}$  下循环 10 000 次后,比容量仍达  $161.9 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

除了 Fe 单原子催化剂外,Co 单原子催化剂也应用于  $Zn-I_2$  电池中。Wang 等<sup>[97]</sup> 以 ZIF-8 为前驱体, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  为钴源,通过熔盐辅助热解工艺制备了负载 Co 单原子多孔碳纳米片(图 11a)。丰

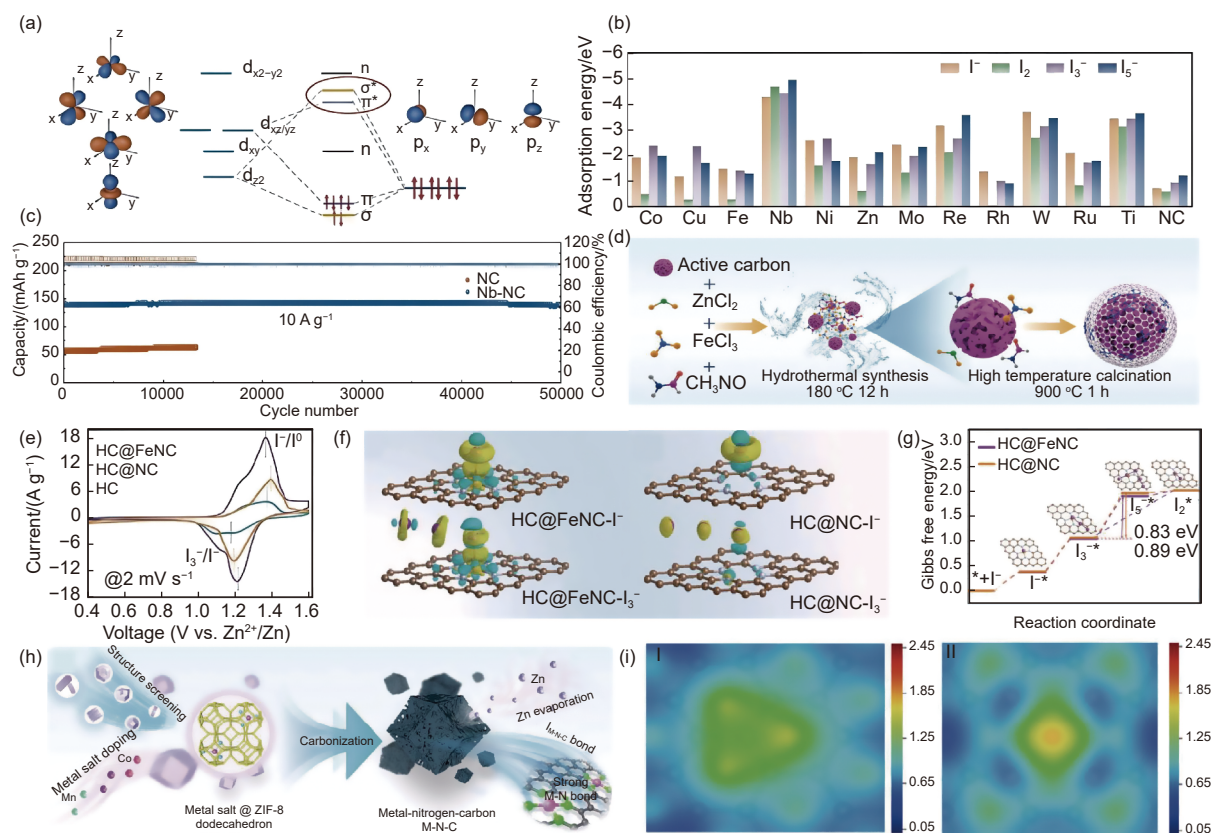


图 10 (a)d-p 轨道杂化的示意图; (b)M-NC(M 为钴、铜、铁、铌、镍、锌、钼、铑、钨、钨、钨、钨、钨)与 NC 对  $\Gamma^-$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}_5^-$  的吸附能分析对比; (c)具有 NC/ $\text{I}_2$  和 Nb-NC/ $\text{I}_2$  电极的锌碘电池在  $10 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下的长循环性能<sup>[91]</sup>; (d)HC@FeNC 的合成示意图; (e)HC@FeNC 正极的循环伏安曲线; (f) $\Gamma^-$  和  $\text{I}_3^-$  在 HC@FeNC 与 HC@NC 表面的电荷密度差分析图; (g) $\Gamma^-$  氧化反应过程中的吉布斯自由能变化<sup>[92]</sup>; (h)M9 的合成示意图; (i)无铁单原子炭材料 (I) 与 M9(II) 的表面静电势图<sup>[93]</sup>

Fig. 10 (a) Schematic illustration depicting the d-p orbital hybridization. (b) Comparative analysis of adsorption energies between M-NC ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{Rh}, \text{W}, \text{Ru}$  and  $\text{Ti}$ ) and NC for  $\Gamma^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}_3^-$  and  $\text{I}_5^-$ . (c) Long-term cycling performance of Zn- $\text{I}_2$  batteries with NC/ $\text{I}_2$  and Nb-NC/ $\text{I}_2$  electrodes at  $10 \text{ A g}^{-1}$ . (d) Schematic illustration of HC@FeNC synthesis. (e) CV curves of HC@FeNC cathodes. (f) Charge density difference patterns of  $\Gamma^-$  and  $\text{I}_3^-$  on HC@FeNC and HC@NC. (g) Gibbs free energy variation during the  $\Gamma^-$  oxidation reaction<sup>[92]</sup>. (h) Schematic synthesis of M9. (i) Surface electrostatic potential diagram of iron-free single-atom carbon material(I) and M9(II)<sup>[93]</sup>. Reprinted with permission

富的氮和氧官能团与碘物种间产生强化学吸附作用。其次,  $\text{Co-N}_4$  位点对碘转化反应起到催化作用<sup>[98-99]</sup>。DFT 计算结果显示, 负载碘后, Co 位点周围的电子分布发生重排, 电荷都在碘原子周围积累, 表明碘在 Co 位点上的吸附是热力学自发过程(图 11b)。组装的电池在  $20 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下实现了  $199 \text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量。然而, 传统的金属- $\text{N}_4$  位点表现出均匀的电荷分布, 对反应中间体的吸附能垒较高, 催化活性不足<sup>[100-101]</sup>。引入杂原子(如 B、P、S)调控金属中心的配位环境可破坏结构对称性并优化电子态密度。Pang 等<sup>[102]</sup> 通过在 MOF 衍生的多孔炭中引入磷原子, 将传统的  $\text{Co-N}_4$  配位结构转变为非对称的  $\text{Co-N}_3\text{P}_1$  活性位点(图 11c)。分波态密度(PDOS)结果显示,  $\text{Co-N}_3\text{P}_1$  的 d 带中心( $-1.83 \text{ eV}$ )比  $\text{Co-N}_4$ ( $-2.01 \text{ eV}$ )更接近

费米能级(图 11d), 表明磷原子调节了电子结构, 增强了电荷离域, 促进了电子转移与吸附。 $\text{Co-N}_3\text{P}_1/\text{I}_2$  电极在  $5 \text{ A g}^{-1}$  电流密度下循环 50 000 次后, 仍具有  $100.6 \text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量。

为制备低成本单原子催化材料, Cao 等<sup>[103]</sup> 利用食用菌渣衍生炭与锌单原子复合, 设计了一种生物质衍生炭材料  $\text{SAZn}@C_{\text{FS}}$ (图 11e)。食用菌渣炭化后形成了一种富含微/介孔的炭材料  $C_{\text{FS}}$ 。 $\text{SAZn}@C_{\text{FS}}$  具有  $1215.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  的比表面积, 对碘物种的吸附容量优于其他炭材料(图 11f)。DFT 计算表明, 锌单原子显著促进了电荷转移, 提高了  $\Gamma^-/\text{I}_3^-$  转化的反应速率(图 11g)。因此, 以  $\text{SAZn}@C_{\text{FS}}$  材料为宿主的锌碘电池在  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下实现了  $235.5 \text{ mAh g}^{-1}$  的比容量, 在  $10 \text{ A g}^{-1}$  下循环 80 000 次后容量保持率达 93.6%(图 11h)。



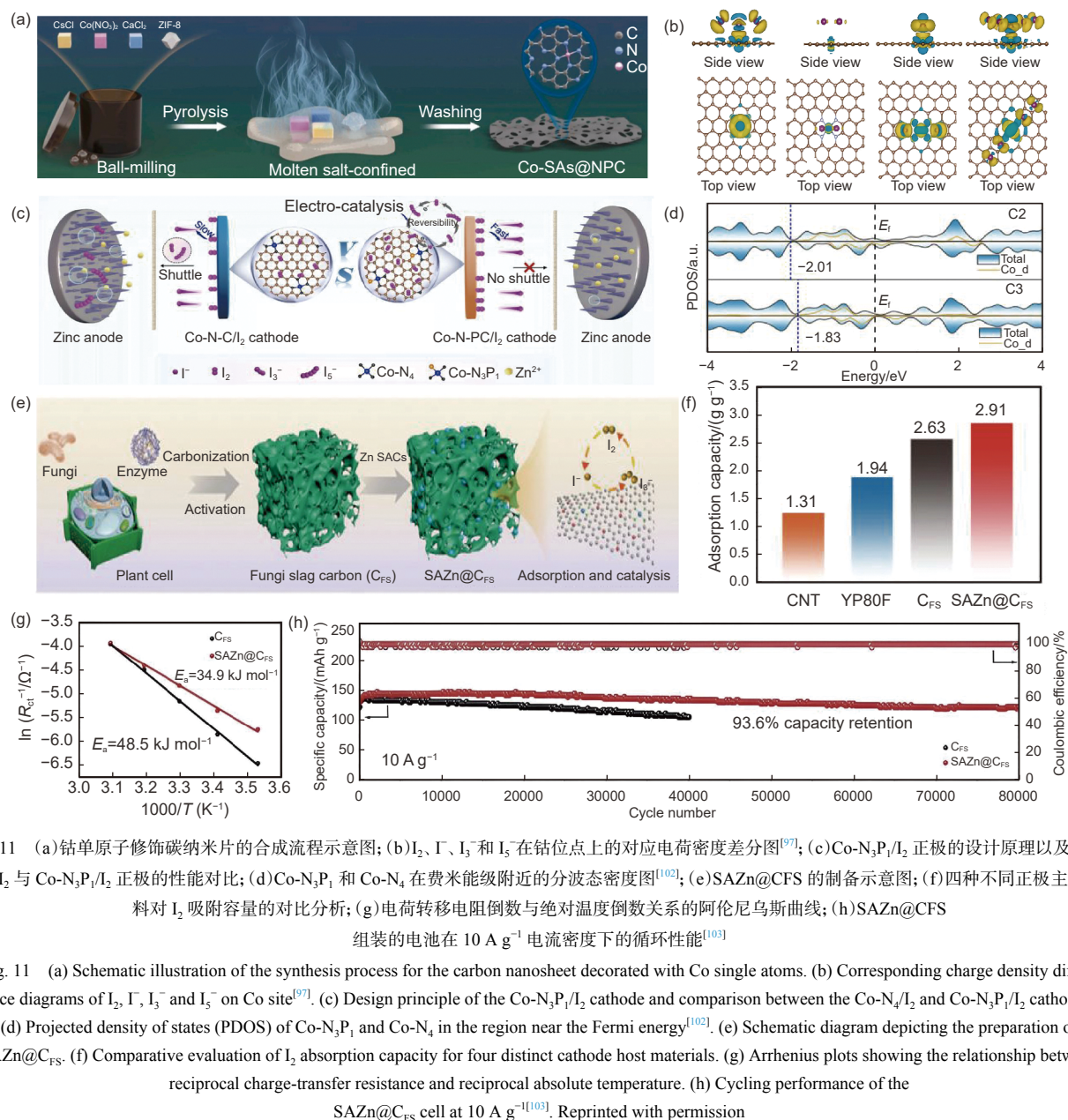


图 11 (a) 钴单原子修饰碳纳米片的合成流程示意图; (b) I<sub>2</sub>、I<sup>-</sup>、I<sub>3</sub><sup>-</sup>和 I<sub>5</sub><sup>-</sup>在钴位点上的对应电荷密度差分图<sup>[97]</sup>; (c) Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> 正极的设计原理以及 Co-N<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> 与 Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> 正极的性能对比; (d) Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> 和 Co-N<sub>4</sub> 在费米能级附近的波分态密度图<sup>[102]</sup>; (e) SAZn@CFS 的制备示意图; (f) 四种不同正极主体材料对 I<sub>2</sub> 吸附容量的对比分析; (g) 电荷转移电阻倒数与绝对温度倒数关系的阿伦尼乌斯曲线; (h) SAZn@CFS 组装的电池在 10 A g<sup>-1</sup> 电流密度下的循环性能<sup>[103]</sup>

Fig. 11 (a) Schematic illustration of the synthesis process for the carbon nanosheet decorated with Co single atoms. (b) Corresponding charge density difference diagrams of I<sub>2</sub>, I<sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup> and I<sub>5</sub><sup>-</sup> on Co site<sup>[97]</sup>. (c) Design principle of the Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> cathode and comparison between the Co-N<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> and Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> cathodes. (d) Projected density of states (PDOS) of Co-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> and Co-N<sub>4</sub> in the region near the Fermi energy<sup>[102]</sup>. (e) Schematic diagram depicting the preparation of SAZn@CFS. (f) Comparative evaluation of I<sub>2</sub> adsorption capacity for four distinct cathode host materials. (g) Arrhenius plots showing the relationship between reciprocal charge-transfer resistance and reciprocal absolute temperature. (h) Cycling performance of the SAZn@CFS cell at 10 A g<sup>-1</sup><sup>[103]</sup>. Reprinted with permission

金属单原子材料能够催化碘的氧化还原反应,降低反应能垒。但在实际应用中,单原子容易发生团聚或浸出,导致催化效率降低<sup>[104]</sup>。其次,单原子催化剂受限于线性标度关系,对反应物吸附过强时,反应产物脱附会更加困难,导致催化剂中毒。因此,需结合 DFT 计算,筛选金属位点类型,精细调控其配位环境,以最优优化其催化效果。

#### 4.3.2 金属双原子催化剂

相比于单原子催化剂,双原子催化剂(DACs)不仅能够通过电子相互作用优化两个金属的电子构型,还可以提高催化稳定性。Mai 等<sup>[105]</sup>通过热解柠檬酸三钠二水合物得到多孔蜂窝状碳载体,然后

以醋酸锌作为锌源、柠檬酸为螯合剂,与双氰胺共热解制备了锌双原子掺杂炭材料 Zn<sub>2</sub>NC(图 12a)。Zn<sub>2</sub>NC 对多碘化物表现出优异的吸附能力,并且显著加速了 I<sub>2</sub> 的双向氧化还原反应动力学。恒电位成核实验表明, Zn<sub>2</sub>NC 具有最高的响应电流及沉积和分解容量,远高于锌单原子催化剂及无催化剂的材料(图 12b)。理论计算表明,锌双原子位点优化了电子结构,促进了碘分子在 Zn<sub>2</sub>NC 费米能级下的电子填充,以实现轨道杂化。基于 I<sub>2</sub>@Zn<sub>2</sub>NC 正极的电池在 0.5 C 下比容量为 208 mAh g<sup>-1</sup>。在 50 C 的高倍率下循环 100 000 次,每次循环容量衰减率仅为 0.0002%,实现了优异的长循环稳定性

(图 12c)。Song 等<sup>[106]</sup>以壳聚糖为碳源和氮源,氯化锌和氯化锰为前驱体合成了 Mn-Zn 双原子催化剂(DACs)的结构模型,发现 Mn-Zn 键表现出最强的键合相互作用,显著提高了材料的导电性(图 12d)。理论模拟结果显示,在 Mn-Zn 催化剂位点, $I_3^-$ 的分解具有最低的解离能垒,证明催化剂加速了其还原反应(图 12e)。MnZn-NC/ $I_2$  电极在  $1\text{ A g}^{-1}$  下实现了  $224\text{ mAh g}^{-1}$  容量,在  $16\text{ A g}^{-1}$  下可运行超过 320 000 次循环(图 12f)。

双原子催化剂通过双金属间的协同效应,实现了碘物种的快速吸附-转化-解离过程,提升了催化性能。但其精准合成难度大,且对其微观结构、配位环境的表征技术有限。未来需结合机器学习和 DFT 计算,筛选针对碘转化反应的最优金属原子组合。此外,采用原位光谱、X 射线吸收精细结构谱(XAFS)等技术,从原子、分子尺度上解释双金属原子协同催化碘转化机制。

### 4.3.3 MXene

MXene 是一类新型的 2D 材料,具有高导电

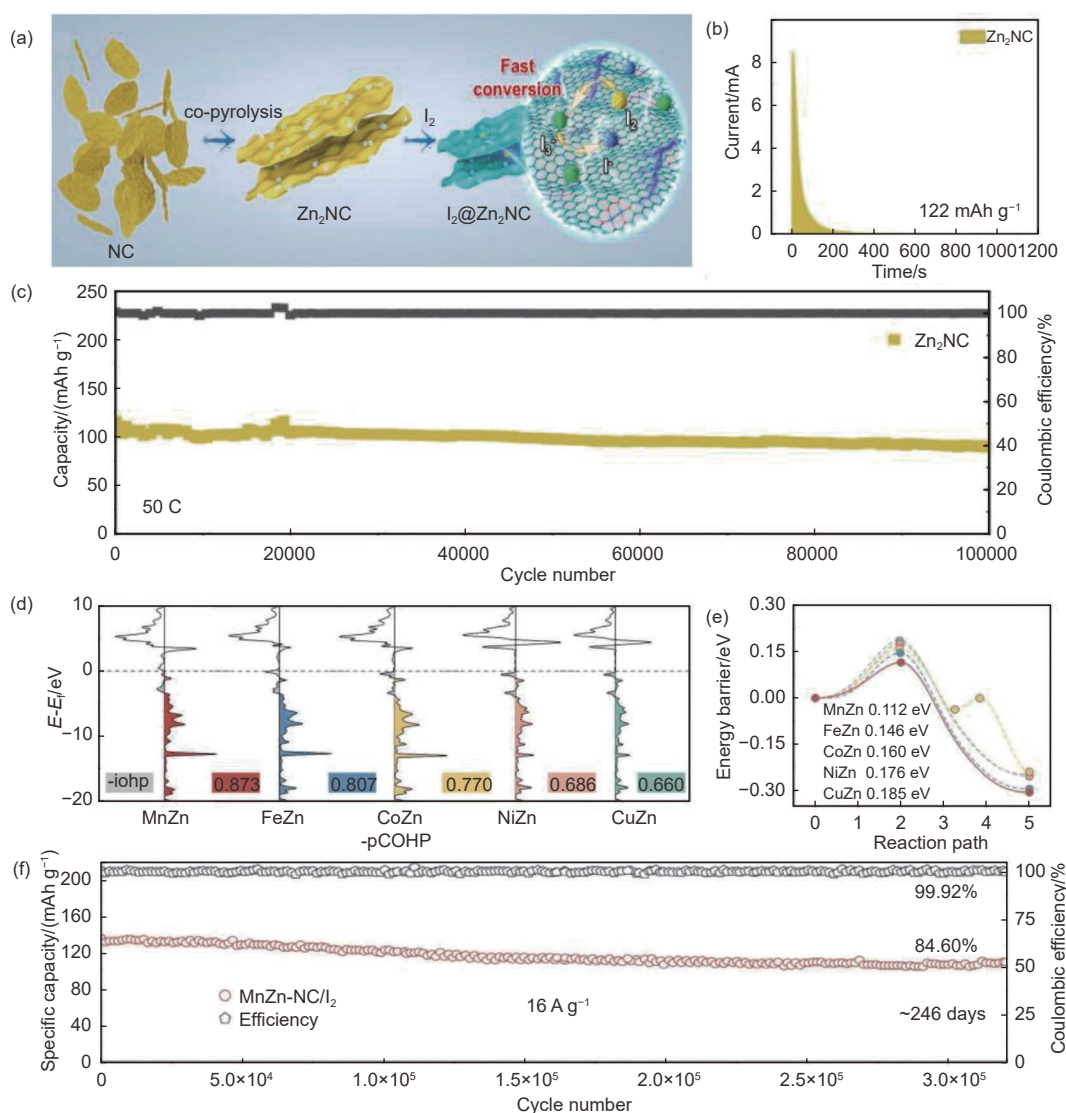


图 12 (a) $I_2$ @Zn<sub>2</sub>NC 的制备流程及作用机制示意图; (b)Zn<sub>2</sub>NC 的恒电位沉积测试曲线; (c) $I_2$ @Zn<sub>2</sub>NC 电极在 50 C 倍率下的长循环性能<sup>[105]</sup>; (d)双原子催化剂吸附  $I_2$  后的晶体轨道哈密顿布居及积分晶体轨道哈密顿布居图谱; (e) $I_3^-$  在双原子催化剂表面的解离动力学过程; (f)MnZn-NC/ $I_2$  组装电池在  $16\text{ A g}^{-1}$  电流密度下的长循环稳定性<sup>[106]</sup>

Fig. 12 (a) Schematic of the preparation process and working mechanism of  $I_2$ @Zn<sub>2</sub>NC. (b) Potentiostatic deposition measurements for Zn<sub>2</sub>NC. (c) Long-term cycling performance of the  $I_2$ @Zn<sub>2</sub>NC electrode at 50 C<sup>[105]</sup>. (d) Crystal orbital Hamiltonian population (COHP) and integrated COHP (iCOHP) profiles of the DACs upon  $I_2$  adsorption. (e) The dissociation dynamics of  $I_3^-$  on DACs. (f) Long-term cycling stability of the MnZn-NC/ $I_2$  cell at  $16\text{ A g}^{-1}$ <sup>[106]</sup>. Reprinted with permission



性、独特的层状结构、丰富的活性金属原子和表面官能团,为电极设计提供了独特的优势<sup>[107–108]</sup>。Fan 等<sup>[109]</sup>以层状铌基 MXene Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 作为碘宿主,通过电沉积方法使 I<sub>2</sub> 在电场的驱动下均匀地嵌入 Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 层间,并被原位氧化为 I<sub>2</sub><sup>+</sup>(图 13a)。由此产生的 I<sub>2</sub><sup>+</sup> 紧密附着在 Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 上,而纳米级层间间距显著限制了碘物种(I<sub>2</sub><sup>-</sup>和 I<sub>3</sub><sup>-</sup>)的穿梭。此外,DFT 计算表明,Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 中活性位点与碘物种存在自发的强相互作用(图 13b)。Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 的快速电子供应实现了 I<sup>-</sup>和 I<sub>2</sub> 的一步转换。这种限制策略和快速动力学归因于宿主与碘物种间独特的电子结构和稳定相互作用<sup>[110]</sup>。因此,基于 Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>@I<sub>2</sub> 正极的电池在 1 A g<sup>-1</sup> 下实现了 205 mAh g<sup>-1</sup> 的放电比容量,能量密度达 259.3 Wh kg<sup>-1</sup>,并表现出优异的倍率性能(图 13c)。

为了实现高碘负载, Ma 等<sup>[111]</sup>使用 MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片、网状细菌纤维素(BC)与活性炭(AC)自组装成了 3D 自支撑电极 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB(图 13d)。

该电极具有良好的机械强度和柔韧性,由细菌纤维素和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片形成的混合网络均匀地包裹活性炭(图 13e)。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片可以作为快速连续的电子传输途径,提高整体导电性。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 内的 Ti 金属中心充当活性位点,能牢固锚定多碘离子,抑制其穿梭(图 13f)。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的优异导电率和催化性能降低了 I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>转化的过电位和活化能垒,显著加速了反应动力学。因此,即使在 23 mg cm<sup>-2</sup> 碘载量下, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB@I<sub>2</sub> 复合电极在 0.1 A g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 200 循环次后仍实现 4 mAh cm<sup>-2</sup> 的面容量(图 13g)。

MXene 表面丰富的官能团和金属活性位点,可与碘物种形成强化学相互作用,抑制多碘化物的穿梭,催化氧化还原反应<sup>[112]</sup>。MXene 通常以多层或少层纳米片形式存在,二维纳米片会自发堆叠,导致离子传输通道受阻,活性位点利用率低。在实际应用中 MXene 可以通过与炭材料复合来构建 3D 导电网络,缓解堆叠问题。

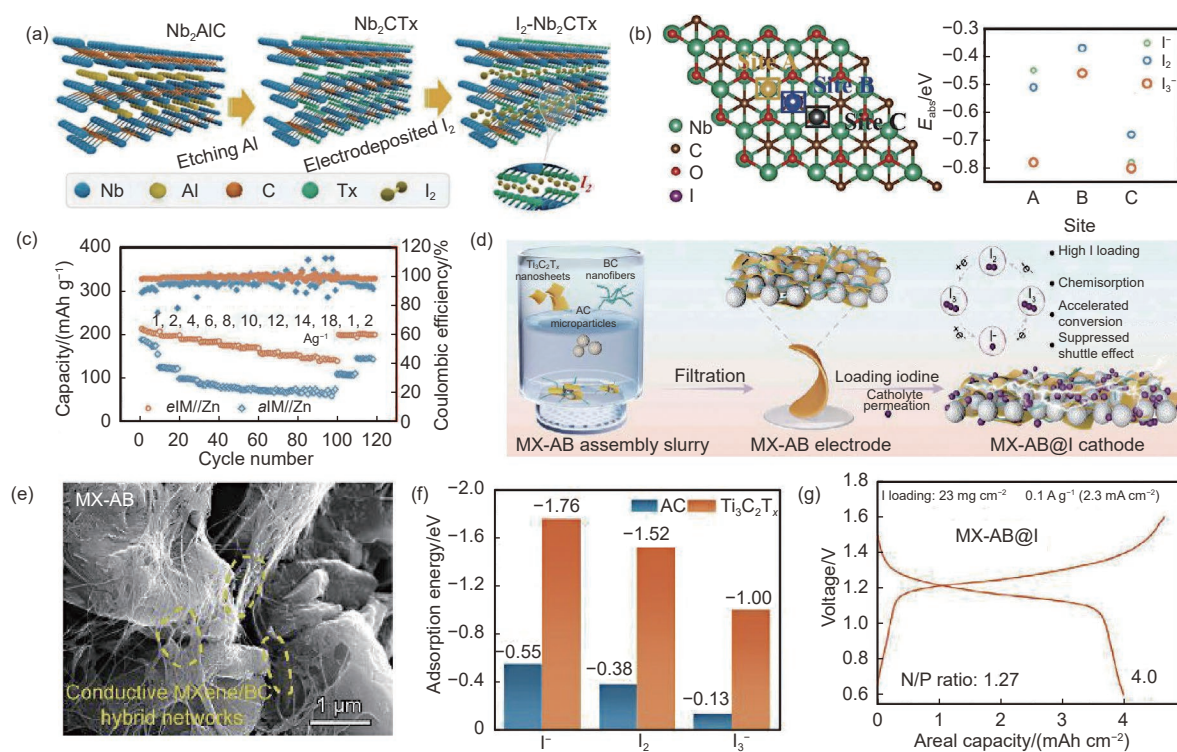


图 13 (a) 电沉积电极的设计与制备示意图; (b) Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 主体材料的晶体模型和可能的吸附位点及碘物种在 Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 上不同位点的吸附能计算结果; (c) 电沉积电极与物理吸附电极的倍率性能对比<sup>[109]</sup>; (d) 高碘负载 MX-AB 正极的制备流程及其独特优势示意图; (e) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB 电极的俯视扫描电子显微镜图像; (f) I<sup>-</sup>、I<sub>2</sub> 和 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种在活性炭与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 上的吸附能对比; (g) 具有 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB@I<sub>2</sub> 的锌碘电池在低 N/P 下基于面容量的充放电曲线<sup>[111]</sup>

Fig. 13 (a) Schematic of the design and fabrication of an electrodeposited electrode. (b) Crystal model of Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> host with proposed adsorption sites and calculated adsorption energy of iodine species on Nb<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> flakes at different sites. (c) Rate capability of electrodeposited electrode and physical adsorption electrode<sup>[109]</sup>. (d) Schematic illustration showing the preparation process and the unique advantages of the high iodine-loading MX-AB cathode. (e) Top-view scanning electron microscopy (SEM) images of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB electrodes. (f) Adsorption energies of the I<sup>-</sup>, I<sub>2</sub>, and I<sub>3</sub><sup>-</sup> species on AC and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> substrates. (g) Areal capacity-dependent charge-discharge curves of low N/P ratio Zn-I<sub>2</sub> cells with Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-AB@I<sub>2</sub> cathodes<sup>[111]</sup>. Reprinted with permission

#### 4.3.4 普鲁士蓝及其类似化合物 (PBAs)

PBAs 是一类通式为  $A_xPR(CN)_6 \cdot nH_2O$  (A 为碱金属离子, P 和 R 为过渡金属离子) 的配位聚合物<sup>[113]</sup>。PBAs 具有开放的骨架结构、无毒性 and 易于合成的特点, 在催化、超级电容器和能量存储方面表现出广阔的应用前景<sup>[114-116]</sup>。PBAs 丰富的孔结构能够提供较大的内部空间来存储碘分子。并且, 其中的过渡金属离子具有很强的获得电子的能力, 作为路易斯酸捕获位点, 可以强烈吸附路易斯碱多碘化物。

通常, PBAs 有限的活性位点难以充分固定电解液中的聚碘离子<sup>[117-119]</sup>, 导致低的碘利用率以及严重的穿梭效应。为此, Xie 等<sup>[120]</sup>采用了一种独特的方法来解决这一问题。首先, 通过简单的自模板法合成 PBAs 后, 利用氢气等离子体蚀刻技术对其进行处理<sup>[121]</sup>, 在材料中引入丰富的空位缺陷并暴露更多 Fe 活性位点(图 14a)。随后将其浸入 KI 溶液中, 得到了预嵌碘离子的 PBAs-I。该过程中  $Fe^{3+}$  被还原为  $Fe^{2+}$ , 浸入 KI 后又被氧化为  $Fe^{3+}$ 。等离子体蚀刻引入的大量空位促进了  $Fe^{3+}$  与  $I^-$  之间的键合(图 14b)。预嵌碘离子形成的 Fe-I 键能有效降低反应能垒, 提高碘离子利用率和反应动力学。PBAs-I||Zn 电池在  $0.2 A g^{-1}$  电流密度下实现了  $242 mAh g^{-1}$  的放电比容量, 在  $10 A g^{-1}$  下实现了  $197.2 mAh g^{-1}$  的容量。

Li 等<sup>[113]</sup>通过共沉淀法制备了具有锐边立方体形状 MnFe-PBAs。MnFe-PBAs 中过渡金属离子具有显著限制  $I_2$  的能力。在充放电过程中, MnFe-PBAs 纳米立方体会随着  $Mn^{2+}$  的溶解和电解液中  $Zn^{2+}$  的插入转变为 ZnFe-PBAs 纳米片(图 14c)。循环前后金属元素比例分析显示, Mn 的原子比从 55.6% 降至 9.2%(图 14d), 表明 MnFe-PBAs 产生了相变。为了研究相变后宿主材料的性能, 作者计算了  $I_2$  在 ZnFe-PBAs、NiCo-PBAs 和 ZnFe-PBAs 上的吸附能, ZnFe-PBAs 表现出与碘最强的相互作用。原位生成的 ZnFe-PBAs 具有独特的  $ZnN_4$  四面体单元, 为  $Zn^{2+}$  提供了更宽通道, 并能够承受较大的晶格变形。Fe 催化位点促进了电子传输和离子扩散。因此, 转化后的 ZnFe-PBAs/ $I_2$ ||Zn 电池在  $0.5 A g^{-1}$  电流密度实现了  $250 mAh g^{-1}$  的放电比容量, 在  $5 A g^{-1}$  下循环 21 000 次后仍实现了  $100 mAh g^{-1}$  的容量。

PBAs 中丰富的过渡金属位点和微/介孔结构能在碘宿主材料应用中潜力巨大。但是, 未经改性的 PBAs 内部活性位点难以暴露, 导致其吸附和催化碘物种能力有限。此外, 在长充放电循环中, 过渡金属离子易溶解, 造成活性位点丧失和结构坍塌。因此, 需进一步筛选热力学更稳定的金属离子及其配位结构, 同时通过形貌调控、缺陷设计和碳表面复合等途径增加活性位点与碘物种的接触。

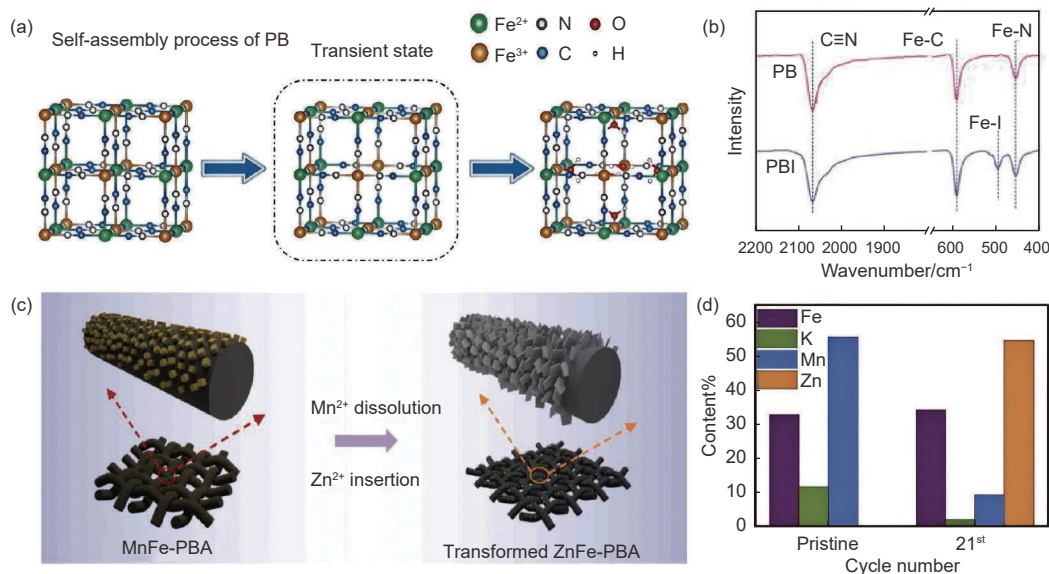


图 14 (a) 普鲁士蓝类似物的制备流程示意图; (b) 普鲁士蓝类似物/碘与普鲁士蓝的傅里叶变换红外光谱图<sup>[120]</sup>; (c) 充放电过程中锰铁普鲁士蓝类似物纳米管向锌铁普鲁士蓝类似物纳米片的转变示意图; (d) 循环过程中锰铁普鲁士蓝类似物/碘正极的金属元素占比变化曲线<sup>[113]</sup>

Fig. 14 (a) Schematic of PBAs fabrication process. (b) FTIR spectra of PBAs-I and PB<sup>[120]</sup>. (c) Schematic of MnFe-PBAs nanotube-to-ZnFe-PBAs nanosheet transformation during charge-discharge. (d) Metal element proportion variation of MnFe-PBAs/ $I_2$  cathodes during cycling<sup>[113]</sup>. Reprinted with permission



### 4.3.5 过渡金属化合物

过渡金属化合物(如氧化物、硫化物、氮化物和碳化物)在电催化和储能方面表现出很大潜力。针对碘催化转化反应,已报道的催化剂有  $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 、钴酞菁( $\text{CoPc}$ )、 $\text{W}_2\text{N}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$  等,这些材料具有良好的稳定性、可调的电子结构、丰富的氧化还原位点和高催化活性。

Li 等<sup>[122]</sup> 将  $\text{Ni}_2\text{P}$  嵌入有序微孔-介孔炭球中,设计了  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC$  纳米材料用于催化碘氧化还原。其合成过程首先制备聚丙烯酸-钙纳米球( $\text{PAA-Ca}$ ),其吸收  $\text{Ni}^{2+}$  后在水解反应作用下转化为  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PAA-Ca}$ 。进一步,通过焙烧、清洗和磷化处理得到  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC$ (图 15a)。该材料具有丰富的微孔和介孔能有效的固定碘物种,而  $\text{Ni}_2\text{P}$  作为催化位点增强了吸附与转化。原位拉曼光谱表明,  $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}_5^-$  的峰仅在完全充电状态下出现,在其他电位下基本未检测到(图 15b),表明反应动力学和可逆性得到明显强化。基于  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC-\text{I}_2$  的电池在  $10 \text{ A g}^{-1}$  下

的放电比容量为  $141.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ,循环 60 000 次后容量保持率为 85.4%。Zhang 等<sup>[123]</sup> 将  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  和  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$  粉末高温热解,Mo 原子与碳反应形成碳化钼( $\text{Mo}_2\text{C}$ )纳米晶体并负载于同步生成的炭球上,得到炭球/ $\text{Mo}_2\text{C}$ 。当热处理时间延长至 3 h 时,碳进一步在  $\text{Mo}_2\text{C}$  表面积形成碳包覆层,最终得到炭球/ $\text{Mo}_2\text{C}@C$  材料(图 15c)。该碳包覆层优化了催化剂供电子能力,实现对碘物种的适度吸附,进而增强了界面电荷转移和反应动力学。而炭球/ $\text{Mo}_2\text{C}$  中裸露的  $\text{Mo}_2\text{C}$  则因吸附空气中  $\text{O}_2$  导致功函数增加,这增加了其界面电荷转移能垒,进而阻碍  $\text{I}_2$  解离和  $\text{I}^-$  脱附。原位拉曼光谱显示,炭球/ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{I}_2$  仍存在残留的  $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}_5^-$ ,表明碘分子未完全还原(图 15d)。相比之下,炭球/ $\text{Mo}_2\text{C}@C/\text{I}_2$  正极表现出优异的循环稳定性,在  $5 \text{ A g}^{-1}$  下循环 25 000 次后容量保持率为 89.6%(图 15e)。

过渡金属化合物通过精确调节过渡金属中心的价态、电子结构和化学配位环境,可以很好地控

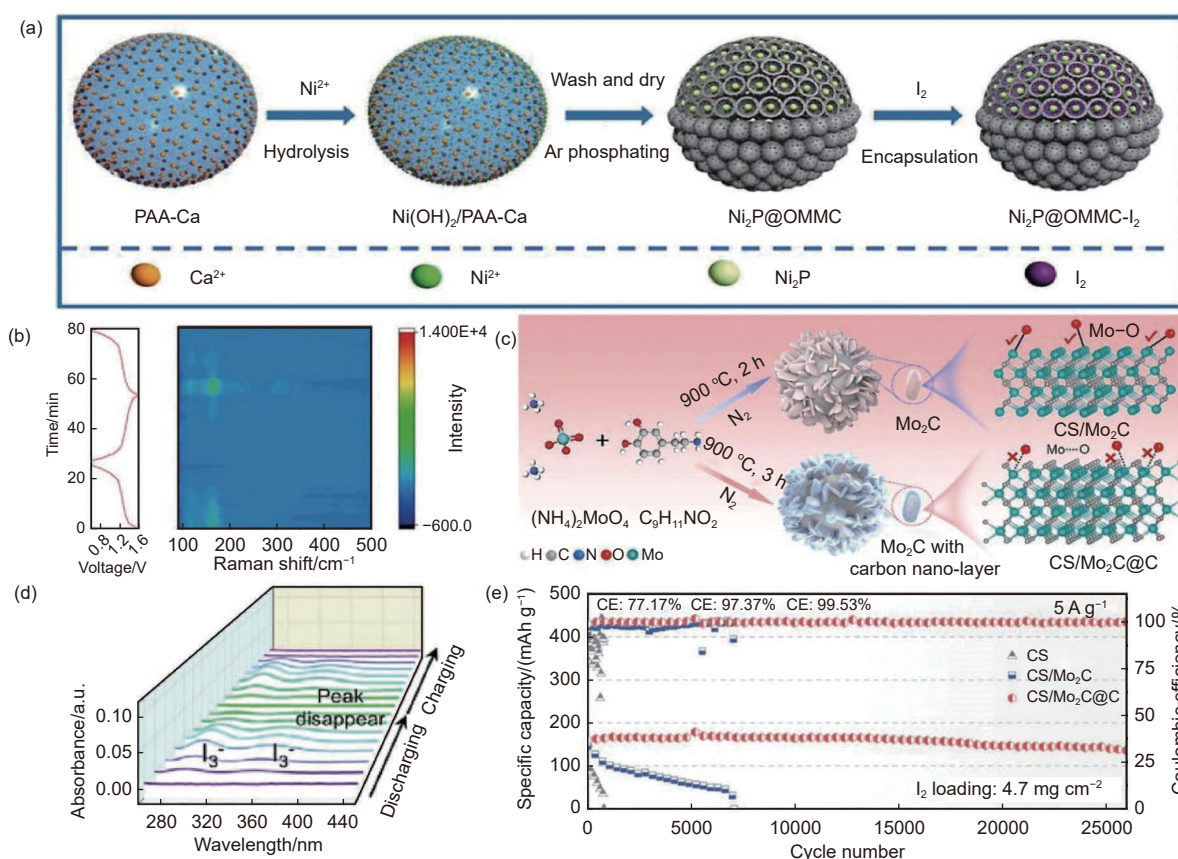


图 15 (a)  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC-\text{I}_2$  的合成示意图; (b)  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC-\text{I}_2$  的充放电曲线及原位拉曼光谱图<sup>[122]</sup>; (c)  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}$  与  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}@C$  催化剂的制备示意图; (d) 锌碘电池中  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{I}_2$  正极在充放电过程中的原位拉曼光谱图; (e)  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}@C/\text{I}_2$  复合正极的长循环稳定性曲线<sup>[123]</sup>

Fig. 15 (a) Schematic of  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC-\text{I}_2$  synthesis. (b) Charge-discharge curves and in-situ Raman spectra of  $\text{Ni}_2\text{P}@OMMC-\text{I}_2$ <sup>[122]</sup>. (c) Schematic of  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}@C$  catalyst preparation. (d) In-situ Raman spectra on  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{I}_2$  of the Zn- $\text{I}_2$  battery during the discharge-charge process. (e) Long-term cycling stability of  $\text{CS}/\text{Mo}_2\text{C}@C/\text{I}_2$  composite cathode<sup>[123]</sup>. Reprinted with permission

制碘氧化还原反应的电催化性能、反应能垒和转化动力学。但适合于锌碘电池正极的过渡金属化合物的报道还很少,更多具有复杂结构的过渡金属化合物值得开发。并且,有必要深入研究实际的吸附和催化位点,并进一步加深对过渡金属化合物与各种碘物种之间相互作用机理的理解,以促进 Zn-I<sub>2</sub> 电池的发展。

## 5 结论与展望

本综述阐述了水系锌碘电池的基础反应机制,分析了充放电过程中碘正极面临的挑战,包括其本征电导率低、反应动力学缓慢以及多碘化物中间体的严重穿梭效应。针对上述问题,文章全面回顾了碘正极材料的研究进展,涵盖导电宿主材料的结构设计及碘氧化还原动力学的催化调控。通过构建分级多孔炭、进行杂原子掺杂、构筑原子级催化位点以及设计功能性聚合物宿主等创新手段,研究人员在提升碘利用率与抑制多碘离子穿梭方面取得了显著进展。理论上,基于 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> 两电子转换的锌碘体系,其理论能量密度约为 290 Wh kg<sup>-1</sup> (以 I<sub>2</sub> 质量计)。对于四电子 I<sub>2</sub>/I<sup>+</sup> 或十二电子 I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应体系,能量密度有望成倍提升。循环稳定性方面,已报到的锌碘电池已展现出可突破十万乃至几十万次。然而,需要注意的是,现有多数性能测试仍以纽扣电池为主,缺乏对活性物质负载、负极/正极容量 (N/P) 比与电解液/容量比等商业化电池指标的考

虑,导致所报道高容量与长寿命往往难以在大容量软包电池中复现。Qiao 等<sup>[124]</sup> 设计的 12 Ah 锌碘软包电池,基于两电子反应能量密度可达 90.6 Wh kg<sup>-1</sup>,基于 Cl<sup>-</sup> 激活的四电子体系为 128.5 Wh kg<sup>-1</sup>。未来锌碘电池的发展需基础研究与工程化同步推进。一方面深入解析水系温和条件下多电子反应与容量衰减机制,开发更高效的碘宿主材料与电解液添加剂以提升放电电压/容量、抑制碘穿梭并加速动力学。另一方面,性能测试与评价需转向更贴近实际应用的软包电池,重点关注高面容量、贫电解液、低 N/P 比以及锌金属负极的高稳定性等。对下一步锌碘电池发展,本综述建议重点关注以下方向(图 16)。

(1) 开发基于多电子碘转化的新型反应体系。目前的研究多集中于双电子 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> 转换,限制了电池的容量和能量密度。而基于 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>/I<sup>+</sup> 转化的四电子体系具有 422 mAh g<sup>-1</sup> 的理论容量和更高的放电电压 (约 1.83V),能大幅提升能量密度。然而, I<sup>+</sup> 的高水解活性易导致活性物质损失。未来研究应聚焦于通过降低电解液中水的活度,或引入亲核物质(卤化物、氰化物、胺类)以稳定高价碘中间体。此外,进一步提高碘的氧化价态,可构建基于 I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的十二电子转换反应,其理论比容量高达 1266 mAh g<sup>-1</sup>。但反应过程涉及多步质子耦合电子过程,导致过高的过电位和较慢的反应动力学<sup>[125]</sup>。与此同时,高价态碘同样会发生歧化或水解反应,降低反应效率。

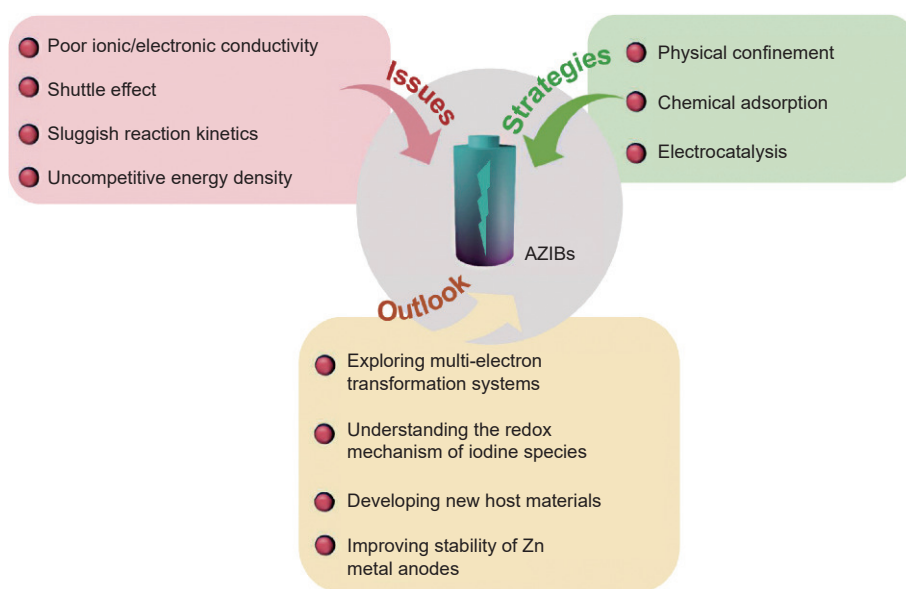


图 16 水系锌碘电池正极的挑战、策略与展望

Fig. 16 A summary of cathode challenges, strategies, and perspectives in aqueous Zn-I<sub>2</sub> batteries



针对高价态碘转化反应的问题,研究人员从正极材料、电解液添加剂等角度进行优化设计。这些添加剂可改变反应路径、稳定中间产物和降低反应能垒,进而优化电化学性能。以  $\Gamma/\text{I}_2/\text{IO}_3^-$  转化为例,通过在电解液中引入  $\text{Br}^-$ ,可构建溴-碘酸盐循环,加速  $\Gamma/\text{IO}_3^-$  间转化反应动力学<sup>[126]</sup>。此外,在电极中引入  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  氧化还原介质也可以催化碱性电解液中  $\text{IO}_3^-$  向  $\Gamma$  的还原反应<sup>[127]</sup>。然而,强酸/强碱电解液和卤素添加剂会腐蚀电池部件或引发析氢反应、锌枝晶生长等。因此,温和的有机组分或添加剂是更为可行的选择。例如,近期一种乙酸锌和乙酸钡组成的中性电解质体系被提出,乙酸根和钡阳离子的协同作用,实现对碘六电子氧化还原的激活调控<sup>[128]</sup>。未来研究中,需通过先进的表征技术进一步揭示多电子碘转化反应的充放电行为,包括中间产物类型、转化步骤及可逆性等,以帮助寻找更安全、高效的添加剂。

(2)深入理解碘正极的氧化还原机制。明晰碘反应中间体及其转化路径对于理解储能机制至关重要。采用原位拉曼光谱、原位紫外-可见光谱(UV-vis)、原位透射电镜等先进表征技术,能够实时监测活性物质充放电过程的动态变化。理论计算则能深入分析材料的电子结构、吸附能及反应的吉布斯自由能等关键参数,为预测材料性能与设计新型电极材料提供指导。例如,原位拉曼和原位 UV-vis 表征技术可准确探测到  $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}_5^-$ ,针对性地抑制这些中间产物的生成有助于提升电池的比容量和库伦效率。此外,电解质和正极宿主材料的调控可能导致不同的碘转化途径( $\Gamma \leftrightarrow \text{I}_3^-$ 、 $\Gamma \leftrightarrow \text{I}_5^- \leftrightarrow \text{I}_2$ 、 $\Gamma \leftrightarrow \text{I}_2$ )。例如,通过宿主材料微孔的约束效应可避免生成大尺寸的  $\text{Zn}(\text{I}_3)_2$ ,实现理想的  $\Gamma \leftrightarrow \text{I}_2$  直接转化,从根本上抑制了穿梭效应的发生。可通过 DFT 计算和分子动力学模拟等方式对上述过程进行深入解析。因此,未来需进一步加强表征技术与理论计算的使用,以更全面地揭示锌碘电池的性能本质与反应机理,为高性能碘正极设计提供理论指导。

(3)开发高性能碘宿主材料。为构建高性能锌碘电池,理想的宿主材料应具备锚定多碘离子的能力以抑制穿梭,同时兼具高导电性与丰富的催化位点以加速缓慢的碘转化动力学。材料的孔结构(尺寸、分布、连通性)与表面性质(官能团、掺杂、缺陷)对碘的存储与转化化学有重要影响,需深入研究其构效关系。未来可探索更多新型材料作为潜

在宿主,如 MXene、MOFs、氢键有机框架材料(HOFs)及其他能与碘物种产生强相互作用的材料。基于在锂硫电池等领域的研究成果,过渡金属碳化物、硫化物、硒化物及各类单/双原子催化剂在催化碘转化方面具有广阔前景。开发兼具物理限域、化学吸附及电催化功能的宿主材料,通过多策略协同是强化碘物种锚定、抑制穿梭效应的有效方向。

(4)提高锌金属负极的稳定性。从全电池角度考虑,锌金属负极的稳定性是实现高效、长寿命锌碘电池的另一关键挑战。锌枝晶生长会导致电池库伦效率降低,并引发短路。在弱酸性电解液中,锌表面的析氢反应造成电解液的持续消耗。此外,析氢反应引起负极界面区域 pH 升高,进而导致  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等副产物产生。对于锌碘电池体系,正极侧生成的多碘化物通过电解液穿梭到负极侧,与锌发生反应( $\text{Zn} + \text{I}_3^- \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 3\Gamma$ ),导致锌腐蚀。为缓解上述问题,研究人员从电解液添加剂<sup>[129]</sup>、功能性隔膜<sup>[130]</sup>、合金负极<sup>[131]</sup>和锌界面涂层<sup>[132]</sup>等角度进行了针对性的锌负优化。这些策略阻隔多碘离子的同时,引导  $\text{Zn}^{2+}$  均匀沉积,抑制枝晶生长与腐蚀。因此,报道的锌碘电池寿命甚至可达数十万次循环<sup>[106]</sup>。然而,需要指出的是,绝大多数优异性能均是基于低活性物质载量、充足电解液的扣式电池测得的。在实际的软包电池中,高的电极面容量和面电流密度会加剧析氢反应、多碘化物的腐蚀以及枝晶的形成。此外,为了提高能量密度,N/P 比和电解液用量都会严格控制,这会加速锌碘电池的失效。因此,需对进一步开发严苛条件下稳定运行的锌金属负极。

综上所述,本综述期望能拓展对 Zn-I<sub>2</sub> 电池正极材料的研究视野,并为探索先进正极材料、提升锌碘电池的核心竞争力提供有益的参考和指导。

## 参考文献

- [1] Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging[J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 190-193.
- [2] Yang Q, Wang Y, Li X, et al. Recent progress of MXene-based nanomaterials in flexible energy storage and electronic devices[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2018, 1(4): 183-195.
- [3] Jin B, Liu Y, Cui J, et al. Amorphization boost multi-ions storage for high-performance aqueous batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(31): 2301909.
- [4] Wang X, Li Y, Wang S, et al. 2D amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$ /graphene heterostructures for high-safety aqueous Zn-ion batteries with unprecedented capacity and ultrahigh rate capability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(22): 2000081.

- [ 5 ] Yang Z, Xu C, Yan H, et al. Laser-induced graphene assisting self-conversion reaction for sulfur-free aqueous Cu-S battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2103893.
- [ 6 ] Bai C, Jin H, Gong Z, et al. A high-power aqueous rechargeable Fe-I<sub>2</sub> battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 247-254.
- [ 7 ] Dai C, Hu L, Chen H, et al. Enabling fast-charging selenium-based aqueous batteries via conversion reaction with copper ions[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1863.
- [ 8 ] Dai C, Hu L, Jin X, et al. The Emerging of aqueous zinc-based dual electrolytic batteries[J]. *Small*, 2021, 17(33): 2008043.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] Wu W, Xu S, Lin Z, et al. A polybromide confiner with selective bromide conduction for high performance aqueous zinc-bromine batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 11-18.
- [ 11 ] Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 933-935.
- [ 12 ] Xue Y, Shen X, Zhou H, et al. Vanadium hexacyanoferrate nanoparticles connected by cross-linked carbon nanotubes conductive networks for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448(15): 137657.
- [ 13 ] Yan L, Zhu Q, Qi Y, et al. Towards high-performance aqueous zinc batteries via a semi-conductive bipolar-type polymer cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(42): e202211107.
- [ 14 ] Yang Y, Tang Y, Liang S, et al. Transition metal ion-preintercalated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as high-performance aqueous zinc-ion battery cathode with broad temperature adaptability[J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 617-625.
- [ 15 ] Fang G, Zhou J, Pan A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [ 16 ] Li W, Wang K, Cheng S, et al. An ultrastable presodiated titanium disulfide anode for aqueous “rocking-chair” zinc ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(27): 1900993.
- [ 17 ] Bao W, Wang R, Qian C, et al. Porous heteroatom-doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene microspheres enable strong adsorption of sodium polysulfides for long-life room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 16207-16217.
- [ 18 ] He J, Chen Y, Lv W, et al. Three-dimensional hierarchical reduced graphene oxide/tellurium nanowires: a high-performance freestanding cathode for Li-Te batteries[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8837-8842.
- [ 19 ] Yang W, Yang W, Dong L, et al. Enabling immobilization and conversion of polysulfides through a nitrogen-doped carbon nanotubes/ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheet core-shell architecture for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13103-13112.
- [ 20 ] Lv Y, Ma Y, Zhu J, et al. Regulating the conversion efficiency and kinetics of halogen-based reactions for high-performance aqueous Zn batteries[J]. *EcoEnergy*, 2025, 3(4): e70014.
- [ 21 ] Wen H, Wen H, Sun Y, et al. The frontiers of aqueous zinc-iodine batteries: a comprehensive review on mechanisms, optimization, and industrial prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(31): 2500323.
- [ 22 ] Ma W, Liu C, Wu Y, et al. Wide-temperature operation of high-capacity aqueous chlorine batteries enabled by complexation chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(46): e202515933.
- [ 23 ] Li X, Li M, Huang Z, et al. Activating the I<sup>0</sup>/I<sup>+</sup> redox couple in an aqueous I<sub>2</sub>-Zn battery to achieve a high voltage plateau[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 407-413.
- [ 24 ] Bai Z, Wang G, Liu H, et al. Advancements in aqueous zinc-iodine batteries: a review[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(9): 3071-3092.
- [ 25 ] Hao J, Yuan L, Zhu Y, et al. Low-cost and non-flammable eutectic electrolytes for advanced Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(39): e202310284.
- [ 26 ] Yan L, Zhang S, Kang Q, et al. Iodine conversion chemistry in aqueous batteries: challenges, strategies, and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 339-365.
- [ 27 ] Yang H, Qiao Y, Chang Z, et al. A metal-organic framework as a multifunctional ionic sieve membrane for long-life aqueous zinc-iodide batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(38): 2004240.
- [ 28 ] Tan Y, Tao Z, Zhu Y, et al. Anchoring I<sub>3</sub><sup>-</sup> via charge-transfer interaction by a coordination supramolecular network cathode for a high-performance aqueous dual-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42): 47716-47724.
- [ 29 ] Tan Y, Chen Z, Tao Z, et al. A two-dimensional porphyrin coordination supramolecular network cathode for high-performance aqueous dual-ion battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(12): e202217744.
- [ 30 ] Ma J, Liu M, He Y, et al. Iodine redox chemistry in rechargeable batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(23): 12636-12647.
- [ 31 ] Li B, Nie Z, Vijayakumar M, et al. Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6303.
- [ 32 ] Qi D, Jiang H, Chen X, et al. Design strategies, challenges, and prospects of nanomaterials for aqueous Zn-iodine batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(27): 24592-24620.
- [ 33 ] Li K, Chen S, Chen S, et al. Nitrogen, phosphorus co-doped carbon cloth as self-standing electrode for lithium-iodine batteries[J]. *Nano Research*, 2019, 12(3): 549-555.
- [ 34 ] Xing M, Zhao Z Z, Zhang Y J, et al. Advances and issues in developing metal-iodine batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100534.
- [ 35 ] Li P, Li X, Guo Y, et al. Highly thermally/electrochemically stable I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> bonded organic salts with high I content for long-Life Li-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(15): 2103648.
- [ 36 ] Pei Z, Zhu Z, Sun D, et al. Review of the I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox chemistry in Zn-iodine redox flow batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 141: 111347.



- [37] Jin Y, Cao J, Huang C, et al. Dual-site functional orchestration enables synergistic anodic modulation and cathodic mooring for durable zinc-iodine batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 301.
- [38] Zhang S J, Hao J, Wu H, et al. Electroactive ferrocene/ferrocenium redox coupling for shuttle-free aqueous zinc-iodine pouch cells[J]. *Nature Chemistry*, 2026, 18(2): 266-274.
- [39] Yang X, Xie M, Yan Z, et al. High-iodine-loading quasi-solid-state zinc-iodine batteries enabled by a continuous ion-transport network[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(10): 4730-4739.
- [40] Jin X, Song L, Dai C, et al. A flexible aqueous zinc-iodine microbattery with unprecedented energy density[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2109450.
- [41] Sui Y, Lei M, Yu M, et al. Reversible  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  redox for low-temperature aqueous batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(2): 988-994.
- [42] Zhang Y, Wei C, Wu M X, et al. A high-performance COF-based aqueous zinc-bromine battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138915.
- [43] Chen Z, Zhang J, Zhou C, et al. Sulfonated lignin binder blocks active iodine dissolution and polyiodide shuttle toward durable zinc - iodine batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(8): 2404814.
- [44] Yu D, Kumar A, Nguyen T A, et al. High-voltage and ultrastable aqueous zinc-iodine battery enabled by N-doped carbon materials: revealing the contributions of nitrogen configurations[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(36): 13769-13776.
- [45] Ma J, Linghu Y, Yuan K, et al. The synergistic effect of triazine-N and secondary amine-N anchors iodine species with MXene composite cathode for stable aqueous  $\text{Zn-I}_2$  battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523: 168594.
- [46] Jia D, Shen Z, Tan H, et al. Dual - enhanced iodine confinement and conversion of single - atom Mn -  $\text{N}_3$  - C catalyst for long - life electrolytic Zn -  $\text{I}_2$  batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(7): e05589.
- [47] Baxter G P, Hickey C H, Holmes W C. The vapor pressure of iodine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1907, 29(2): 127-136.
- [48] 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.
- [49] Bai C, Cai F, Wang L, et al. A sustainable aqueous  $\text{Zn-I}_2$  battery[J]. *Nano Research*, 2018, 11: 3548-3554.
- [50] Li W, Wang K, Jiang K. A high energy efficiency and long life aqueous  $\text{Zn-I}_2$  battery[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2020, 8(7): 3785-3794.
- [51] Li Y, Liu L, Li H, et al. Rechargeable aqueous zinc-iodine batteries: pore confining mechanism and flexible device application[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(50): 6792-6795.
- [52] Zhu L, Guan X, Li P, et al. Waste coffee grounds-derived micropores carbon framework as an efficient iodine host for zinc iodine battery[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(5): e70045.
- [53] 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.
- [54] Guo Q, Wang H, Sun X, et al. In situ synthesis of cathode materials for aqueous high-rate and durable  $\text{Zn-I}_2$  batteries[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(10): 1872-1881.
- [55] Dang J, Yun S, Zhang Y, et al. Constructing double-shell structured N-C-in-Co/N-C electrocatalysts with nanorod and rhombic dodecahedron-shaped hollow morphologies to boost electrocatalytic activity for hydrogen evolution and triiodide reduction reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137854.
- [56] Cao X, Tan C, Sindoro M, et al. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: preparation and applications in energy storage and conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2660-2677.
- [57] Li N, Yang Z, Li Y, et al. Size confinement strategy effect enables advanced aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(44): 2402846.
- [58] 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 Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173041.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] Jin Y, Qin J, Cao J, et al. Fused-ring topology orchestrates crystallographic control and polyiodide sequestration for ultra-durable zinc-iodine batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2026, 19(4): 1266-1281.
- [63] 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.
- [64] He Y, Liu M, Chen S, et al. Shapeable carbon fiber networks with hierarchical porous structure for high-performance  $\text{Zn-I}_2$  batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(2): 391-398.
- [65] Zhang M, Hou Y, Zhu Y, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon for high-performance zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 976(1): 118798.
- [66] Qian Y, Chang G, Huang C, et al. Three-pronged approach enhances porous carbon spheres for high-performance aqueous zinc-iodine batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(30): 12057-12066.

- [ 67 ] Zhang X, Wei L, Wang Y, et al. Gas template assisted activation for N, P dual doped carbon toward high performance zinc-ion hybrid capacitors and zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104(20): 114539.
- [ 68 ] Cao K L A, Rahmatika A M, Kitamoto Y, et al. Controllable synthesis of spherical carbon particles transition from dense to hollow structure derived from kraft lignin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589: 252-263.
- [ 69 ] Hou Y, Wei L, Sun N, et al. Mesoporous dominated porous carbon with high nitrogen and phosphorus doping levels toward high area capacity zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 120(1): 116495.
- [ 70 ] Dang H X, Sellathurai A J, Barz D P. An ion exchange membrane-free, ultrastable zinc-iodine battery enabled by functionalized graphene electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 680-690.
- [ 71 ] Li Y, Yang L, He H, et al. In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1355.
- [ 72 ] Guan X, Li H, Ma Y, et al. Chemically stable polyarylether-based covalent organic frameworks[J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(6): 587-594.
- [ 73 ] He L, Chen L, Dong X, et al. A nitrogen-rich covalent organic framework for simultaneous dynamic capture of iodine and methyl iodide[J]. *Chem*, 2021, 7(3): 699-714.
- [ 74 ] Tan L, Wei J, Xue L, et al. Regulating the electron structure of covalent organic frameworks to enable excellent cycle life and high rate toward advanced Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 35(13): 2416931.
- [ 75 ] Lohse M S, Bein T. Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(33): 1705553.
- [ 76 ] Tan K T, Ghosh S, Wang Z, et al. Covalent organic frameworks[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, 3(1): 1.
- [ 77 ] Guo S J, Zhang G H, Zhu Q H, et al. Efficient capture of iodine by charge-induced effect of nitrogen-rich ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475(1): 146221.
- [ 78 ] Lyu Y, Yuwono J A, Wang P, et al. Organic pH buffer for dendrite-free and shuttle-free Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(21): e202303011.
- [ 79 ] Yin L, Guo X, Hu J, et al. Strategic nitrogen site alignment in covalent organic frameworks for enhanced performance in aqueous zinc-iodide batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(14): e202423265.
- [ 80 ] Tian Y, Zhu G. Porous aromatic frameworks (PAFs)[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8934-8986.
- [ 81 ] Pei C, Ben T, Xu S, et al. Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(20): 7179-7187.
- [ 82 ] Hu J, Zhang Z, Deng T, et al. Porous aromatic frameworks enabling polyiodide confinement toward high capacity and long lifespan zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(29): 2401091.
- [ 83 ] 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.
- [ 84 ] Liu M, Abdalla K K, Xu M, et al. "Proton-iodine" regulation of protonated polyaniline catalyst for high-performance electrolytic Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 79.
- [ 85 ] Guo J, Zhang Z, Zhu F, et al. Aqueous zinc-organoiodine battery with high kinetics and dense cathodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(43): 39652-39661.
- [ 86 ] Yin D, Li B, Zhao L, et al. Polymeric iodine transport layer enabled high areal capacity dual plating zinc-iodine battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e202418069.
- [ 87 ] Gao Y, Chen C, Zhang J, et al. Integrated confinement-chemisorption-catalysis cathode for highly stable zinc-iodine batteries[J]. *Nano Materials Science*, 2025, 8(1): 175-182.
- [ 88 ] Zhang H, Zhang S, Guo B, et al. MoS<sub>2</sub> hollow multishelled nanospheres doped Fe single atoms capable of fast phase transformation for fast-charging Na-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(17): e202400285.
- [ 89 ] Zhang H, Chen H C, Feizpoor S, et al. Tailoring oxygen reduction reaction kinetics of Fe-N-C catalyst via spin manipulation for efficient zinc-air batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(25): 2400523.
- [ 90 ] Li J, Liu Z, Han S, et al. Hetero nucleus growth stabilizing zinc anode for high-biosecurity zinc-ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 237.
- [ 91 ] Yang J, Kang Y, Meng F, et al. Theoretical calculation-driven rational screening of d-block single-atom electrocatalysts based on d-p orbital hybridization for durable aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(1): 236-245.
- [ 92 ] Wang Y, Jin X, Xiong J, et al. Ultrastable electrolytic Zn-I<sub>2</sub> batteries based on nanocarbon wrapped by highly efficient single-atom Fe-NC iodine catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2404093.
- [ 93 ] Guo X, Xu H, Tang Y, et al. Confining iodine into metal-organic framework derived metal-nitrogen-carbon for long-life aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(38): 2408317.
- [ 94 ] He J, Hong H, Hu S, et al. Chemisorption effect enables high-loading zinc-iodine batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109096.
- [ 95 ] 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.
- [ 96 ] Xiao W, Yoo K, Kim J H, et al. Breaking barriers to high-practical Li-S batteries with isotropic binary sulfiphilic electrocatalyst: creating a virtuous cycle for favorable polysulfides redox environments[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(33): 2303916.
- [ 97 ] Sun J, Wang Z, Zhang J, et al. Shuttle-free zinc-iodine batteries enabled by a cobalt single atom anchored on N-doped porous carbon host with ultra-high specific surface area[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 90(15): 111716.



- [ 98 ] Lin D, Li Y. Recent advances of aqueous rechargeable zinc-iodine batteries: challenges, solutions, and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2108856.
- [ 99 ] Chai S, Yao J, Wang Y, et al. Mediating iodine cathodes with robust directional halogen bond interactions for highly stable rechargeable Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439(1): 135676.
- [ 100 ] 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(1): 276-285.
- [ 101 ] Ma Q, Xie Y, Wei J, et al. Single-atom catalysis with anion-enriched environments for enhanced stability of Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2026, 11(2): 1732-1740.
- [ 102 ] Guo X, Xu H, Qiu Z, et al. Heteroatom-modulated asymmetric cobalt single-atom catalysts on MOF-derived carbon enabling durable zinc-iodine batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(45): e14035.
- [ 103 ] Pei L H, Xu D M, Luo Y Z, et al. Zinc single-atom catalysts encapsulated in hierarchical porous bio-carbon synergistically enhances fast iodine conversion and efficient polyiodide confinement for Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(10): 2420005.
- [ 104 ] Gloag L, Somerville S V, Gooding J J, et al. Co-catalytic metal-support interactions in single-atom electrocatalysts[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(3): 173-189.
- [ 105 ] Dong C, Yu Y, Ma C, et al. Tailoring zinc diatomic bidirectional catalysts achieving orbital coupling-hybridization for ultralong-cycling zinc-iodine batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(6): 3014-3025.
- [ 106 ] Hei P, Sai Y, Li W, et al. Diatomic catalysts for aqueous zinc-iodine batteries: mechanistic insights and design strategies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(49): e202410848.
- [ 107 ] Guo J, Ma G, Liu G, et al. Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> MXene cathode host for enhanced zinc-bromine battery performance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(20): 2304516.
- [ 108 ] Liu P, Liu W, Liu K. Rational modulation of emerging MXene materials for zinc-ion storage[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(1): 60-76.
- [ 109 ] Li X, Li N, Huang Z, et al. Enhanced redox kinetics and duration of aqueous I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> conversion chemistry by MXene confinement[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(8): 2006897.
- [ 110 ] Xiao Z, Li Z, Li P, et al. Ultrafine Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanodots-interspersed nanosheet for high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3608-3617.
- [ 111 ] Li D, Zhu Y J, Cheng L, et al. A MXene modulator enabled high-loading iodine composite cathode for stable and high-energy-density Zn-I<sub>2</sub> battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(12): 2404426.
- [ 112 ] Yan W, Liu Y, Qiu J, et al. A tripartite synergistic optimization strategy for zinc-iodine batteries[J]. *Nature. Communications*, 2024, 15(1): 9702.
- [ 113 ] Qian Y, Chang G, Huang C, et al. A transformed prussian blue analog as host of I<sub>2</sub> for long-life aqueous zinc-iodine battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503(1): 158392.
- [ 114 ] Bornamehr B, Presser V, Zarbin A J, et al. Prussian blue and its analogues as functional template materials: control of derived structure compositions and morphologies[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2023, 11(20): 10473-10492.
- [ 115 ] Dai P, Ma W, Zhou Y, et al. Superfast phase transformation driven by dual chemical equilibrium enabling enhanced electrochemical energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(22): 2308357.
- [ 116 ] Wang W, Xing Z, Ren H, et al. MnFe prussian blue analogue open cages for sodium-ion batteries: simultaneous evolution of structure, morphology, and energy storage properties[J]. *Small*, 2024, 20(38): 2402072.
- [ 117 ] Du M, Geng P, Pei C, et al. High-entropy prussian blue analogues and their oxide family as sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(41): e202209350.
- [ 118 ] Qiu L, Wang Q, Yan P, et al. Chemical-physical synergistic etching enabling deep reconstruction of NiFe prussian blue analogue for efficient oxygen evolution reaction and Zn-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(40): 21251-21259.
- [ 119 ] 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*, 2021, 133(7): 3835-3842.
- [ 120 ] 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.
- [ 121 ] Jung E, Kim S-J, Kim J, et al. Oxygen-plasma-treated Fe-N-C catalysts with dual binding sites for enhanced electrocatalytic polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(8): 2646-2653.
- [ 122 ] Li Y, Jia H, Ali U, et al. Built-in electrocatalytic nanoreactors anchoring ultrahigh iodine utilization for long-lasting zinc-iodine batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483(1): 149320.
- [ 123 ] Zhang L, Wang J, Yang L, et al. Surface electron affinity modulation: balancing iodine oxidation and reduction reaction kinetics on Mo<sub>2</sub>C cathode host catalyst toward efficient Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(37): 2504281.

- [124] Zhang S J, Hao J, Wu H, et al. Toward high-energy-density aqueous zinc-iodine batteries: multielectron pathways[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(42): 28557-28574.
- [125] Du W, Huang Q, Zheng X, et al. High-conversion-efficiency and stable six-electron Zn-I<sub>2</sub> batteries enabled by organic iodide/thiazole-linked covalent organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(13): 6540-6547.
- [126] Ma W, Liu T, Xu C, et al. A twelve-electron conversion iodine cathode enabled by interhalogen chemistry in aqueous solution[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5508.
- [127] Ma W, Li J, Wang H, et al. High efficiency alkaline iodine batteries with multi-electron transfer enabled by Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> redox mediator[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(52): e202410994.
- [128] Liu G, Guo Y, Feng T, et al. High efficiency aqueous Zn-iodine batteries with six-electron redox enabled by halogen-additive-free electrolyte engineering[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 84: 104868.
- [129] Wu J, Guo S, Xie X, et al. Zinc-compound iodine battery chemistry with dual functional oxalate-based electrolyte[J]. *Advanced Powder Materials*, 2025, 5(3): 100385.
- [130] Liu W, Ma H, Zhao L, et al. Anionically-reinforced nanocellulose separator enables dual suppression of zinc dendrites and polyiodide shuttle for long-cycle Zn-I<sub>2</sub> batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 59.
- [131] Zhong Y, Liu M, Lu Y, et al. An in-depth study of heterometallic interface chemistry: Bi-component layer enables highly reversible and stable Zn metal anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 575-586.

## Research progress on iodine host materials in aqueous Zn-I<sub>2</sub> batteries: from physical confinement and chemical adsorption to electrocatalysis

Dong Tianyi<sup>1</sup>, Shi Huifa<sup>1,\*</sup>, Zhang Fan<sup>1</sup>, Dong Chunwei<sup>2,\*</sup>, Zhu Xiaoyang<sup>1</sup>,  
Lan Hongbo<sup>1</sup>, Huang Zhenghong<sup>3,\*</sup>

(1. Shandong Engineering Research Center for Additive Manufacturing, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong Province, China;

2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China;

3. State Key Laboratory of New Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In aqueous Zn-I<sub>2</sub> batteries, the low conductivity of iodine, slow redox kinetics, and shuttle effects of polyiodides seriously limit their practical application. Therefore, constructing efficient host materials for iodine storage is key to addressing these issues. This review analyzes the reaction mechanisms of iodine cathodes and explores the problems present during their reactions. Research progress on various iodine cathode host materials is reviewed and the relationship of their composition and structure to their electrochemical performance is discussed. Strategies to design materials with enhanced iodine redox reactions are proposed. Finally, to accelerate the practical application of Zn-I<sub>2</sub> batteries, suggestions for future research are given from the perspectives of multi-electron system exploration, iodine conversion mechanism analysis, iodine host material development and anode optimization.

**Key words:** Zn-I<sub>2</sub> batteries; Iodine host materials; Physical confinement; Chemical adsorption; Electrocatalysis

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (22409110, 52405493), the open foundation of State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology (SKL-ChE-24B03), the State Key Laboratory of New Ceramic Materials Tsinghua University (KF202513), the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2024ME221, ZR2022QE077), and the CHN Energy Investment Group (GJNY-25-104).

**Corresponding authors:** Shi Huifa, Associate Professor. E-mail: [shihuifa@qut.edu.cn](mailto:shihuifa@qut.edu.cn);  
Dong Chunwei, Doctor. E-mail: [20066669@chnenergy.com.cn](mailto:20066669@chnenergy.com.cn);  
Huang Zhenghong, Professor. E-mail: [zhhuang@tsinghua.edu.cn](mailto:zhhuang@tsinghua.edu.cn)

**First author:** Dong Tianyi, Master Student. E-mail: [15934220238@163.com](mailto:15934220238@163.com)