

能源光电转换与大规模储能二次电池 关键材料的研究进展

梁叔全¹, 程一兵^{2,3}, 方国超¹, 曹鑫鑫¹, 沈文剑²,
钟 杰², 潘安强¹, 周 江¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

3. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Monash University, VIC3800, Australia)

摘 要:化石能源的过度使用引发了一系列严峻的环境问题, 有可能在化石能源枯竭前带来十分严重的环境伤害。发展清洁能源和与之相匹配的高效储能新技术意义特别重大。太阳能绿色环保、取之不尽, “光伏+储能”将最有可能成为能源问题的终极解决方案。经多年研究, 钙钛矿太阳能电池已被公认为是最具潜力的系统, 目前的主要挑战是器件的稳定性还需突破, 对环境友好也还需改善。能量存储方面, 将锂离子电池拓展到大规模储能领域, 必须克服资源短缺及安全性因素的制约; 钠离子电池和水系锌离子电池由于资源、成本、安全和环保等优势明显, 在大规模储能领域有很大的发展空间。本文综述了相关关键材料的最新研究进展, 主要包括钙钛矿材料、钠/锌离子电池的关键正负极材料。通过关键材料成分、结构和性能本征关系的解析, 为高品质钙钛矿太阳能电池和低成本、高比能、长寿命的大规模储能二次电池新系统研发提供指导。

关键词:光电转换; 储能; 太阳能电池; 钠离子电池; 水系锌离子电池; 材料科学

文章编号: 1004-0609(2019)-09-2064-51

中图分类号: TM912.9; O646.54

文献标志码: A



期刊官网扫码浏览



更多信息扫码浏览

能源与环境问题已经成为制约人类社会可持续发展非常突出的问题, 特别是对于我国这样一个人口众多、能源需求量巨大的发展中国家而言, 这个问题尤为突出。提高能源利用效率, 开发高效可再生清洁能源, 优化能源产业结构, 成为保护生存环境、促进社会健康可持续发展的不二之选^[1]。我国已在新能源汽车、新光伏、新水能等领域取得重要突破。然而, 这些技术突破最终能否完全解决所有问题, 主要取决于相关的能量转换与存储系统, 特别是系统所需的关键材料的资源情况、服役性能、生产成本和安全性能等^[2]。因此, 发展高性能、低成本、长寿命、高安全的能量收集、转换与存储关键材料的研究意义特别重大^[3]。

根据国家能源局印发的《国家能源科技“十二五”规划》文件中未来 100 年世界能源结构预测结果显示(如图 1 所示)^[4]: 在不远的将来, 太阳能将成为能源主体。它最大的特点是来源丰富、受地域因素限制较小, 如果能将太阳能转化材料制备过程污染加以克服, 将实现无污染。自 20 世纪 50 年代, 第一块具有实用价

值的太阳能电池制备成功以来^[5], 太阳能电池技术的发展历经了三代。第一代晶硅太阳能电池是目前商业化应用最为成熟的技术^[6-7]。但单晶硅的提纯导致的高能耗和十分严格的工艺要求影响了晶硅太阳能电池的进一步发展。第二代为薄膜太阳能电池, 它具有高效、稳定的优势, 但镓、铟等稀有元素阻碍了其商业化进程。第三代太阳能电池主要包括钙钛矿太阳能电池和量子点太阳能电池等, 统称为新型太阳能电池^[8-9]。该类材料具有优异的光电特性, 比如消光系数高(约 10^5 cm^{-1}), 几百纳米即可实现对太阳光的充分吸收^[10], 同时钙钛矿也具有带隙可调(1.1~2.3 eV)、激子束缚能低(19 meV)、载流子扩散长度较长(1 μm)、双极性传输等特点, 吸收光谱能覆盖可见光区^[11-12]。从 2009 年发展至今, 钙钛矿太阳能电池的认证效率已超过了 25%。此外, 钙钛矿太阳能电池制备工艺简单、能耗低、效率高, 前景十分可期。太阳能主要不足是它的间隙性和不稳定性, 因此, 必须开发与之适配的高效储能系统(如图 2 所示)。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51932011, 51872334, 51572299); 科技部国际合作重点项目(2017YFE0131900)

收稿日期: 2019-06-22; 修订日期: 2019-08-12

通信作者: 梁叔全, 教授, 博士; 电话: 0731-88836375; E-mail: lsq@csu.edu.cn

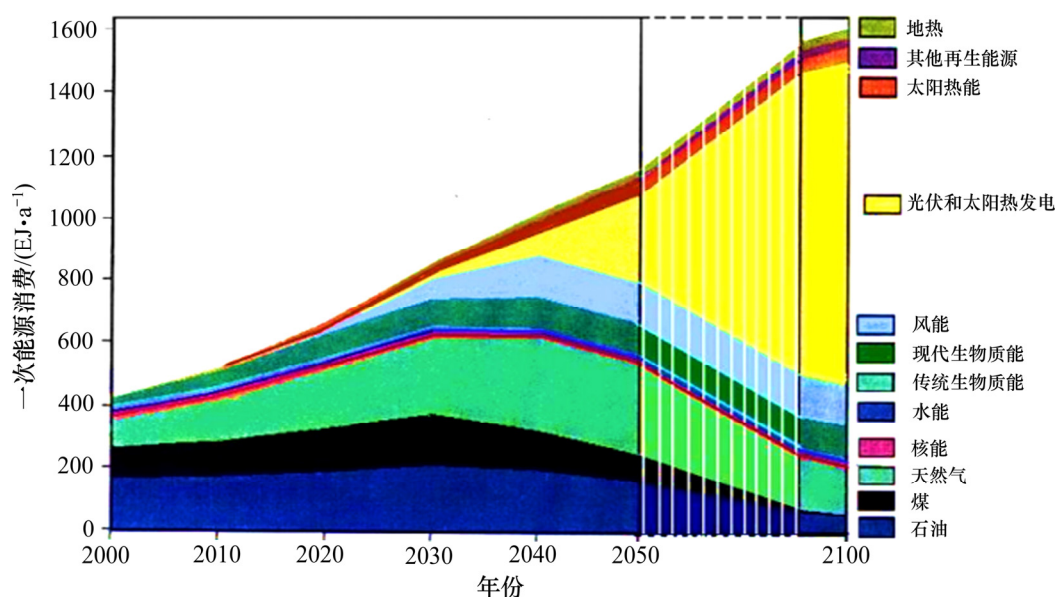
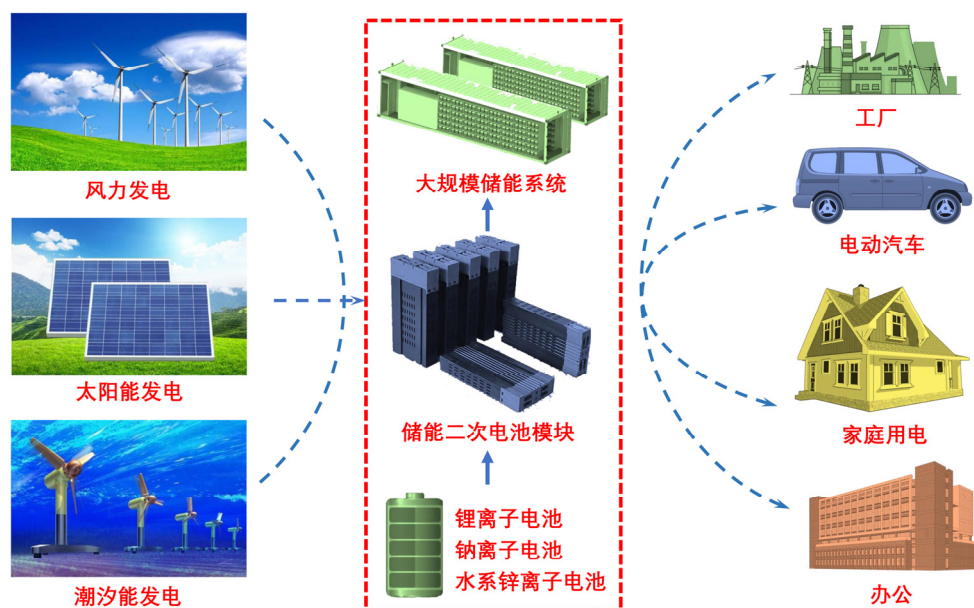
图 1 未来 100 年世界能源结构变化预测^[4]Fig. 1 World energy composition in the next 100 years^[4]

图 2 未来清洁能源系统预测

Fig. 2 Forecast of future clean energy system

100 多年来, 储能二次电池历经了铅酸电池、锂离子电池、钠离子电池、锌离子电池等发展历程(如图 3 所示)^[13]。自从 Sony 公司于 1990 年推出第一款商业化的锂离子电池以来, 锂离子电池已在移动电子设备、电动汽车和智能电网等方面引起多次中等规模的技术和产业革命^[14]。

随着发展的深入, 资源、成本、安全等因素的影响日益凸显。特别是锂离子电池中关键资源匮乏和有机电解液安全性较差引发安全隐患, 促使人们纷纷将

目光转向后锂二次电池, 寻找更安全、更廉价的储能体系, 以便在不久的将来应对电池高可持续性、低成本和高安全性的挑战^[15-16]。其中, 钠离子电池和水系锌离子电池就是其中两种最具代表性的后锂电时代的二次电池。锂、钠、锌金属地壳储量、金属碳酸盐价格比较如表 1 所示^[17]。钠在地壳中的储量约是锂的 1353 倍, 工业级金属及碳酸盐价格也远远低于锂(碳酸锂价格约是碳酸钠的 115 倍), 而钠离子电池研发又可以借鉴锂离子电池的成熟经验, 进一步节约生产和

时间成本。因此，钠离子电池被认为是后锂时代中十分经济而理想的选择，可为大型储能系统提供有力的解决方案^[18]。特别是近年来，钠离子电池的相关研究受到了越来越多研究人员的关注，其进展十分顺利。目前，钠离子电池已有中小规模商业尝试，如法国的 Energy RS2E 公司采用氟磷酸钒钠和硬碳匹配的全电池能获得 90 W·h/kg 的能量密度，日本的夏普公司组装的普鲁士白类/硬碳全电池获得 120 W·h/kg 的能量密度，且可循环 1200 次，国内的中科海钠公司(陈立泉院士团队)开发的 Na-Cu-Fe-Mn-O 层状化合物/软碳全电池具有 120 W·h/kg 的能量密度以及 2000 次循环寿命。

水系锌离子电池 also 具有很强的资源优势，且兼具安全、廉价、无毒、环境友好和功率性能好等诸多优点，也被视作目前另一个最具应用前景的后锂二次电池。目前对水系锌离子电池的研究工作主要集中在正极材料开发、储能机理探索、电解液优化及锌负极

改善等，已取得了较大进展^[19]。如美国太平洋西北国家实验室 LIU Jun 博士等研发的 Zn/MnO₂ 电池获得 285 mA·h/g 的放电比容量，且在 5C(1C=308 mA·h/g) 电流密度下循环 5000 次仍然保持 92% 的容量^[20]。总体而言，未来锂离子电池重点向动力电池方向发展，而钠离子、锌离子电池由于资源和成本优势在大规模储能方面有很大的发展空间。

无论是新型太阳能电池光电转化系统，还是钠离子电池和锌离子电池储能系统，其性能，包括转化效率、能量/功率密度、工作寿命、安全性、稳定性等，均受限于关键材料。因此，新材料的创新研究十分重要。本文围绕最具应用潜力的太阳能光电转化及钠离子电池和水系锌离子电池能量存储系统，结合作者近年来的研究工作基础，展开相关研究进展的系统综述，详细介绍了各种关键材料的结构、性能、技术难题及应对策略。

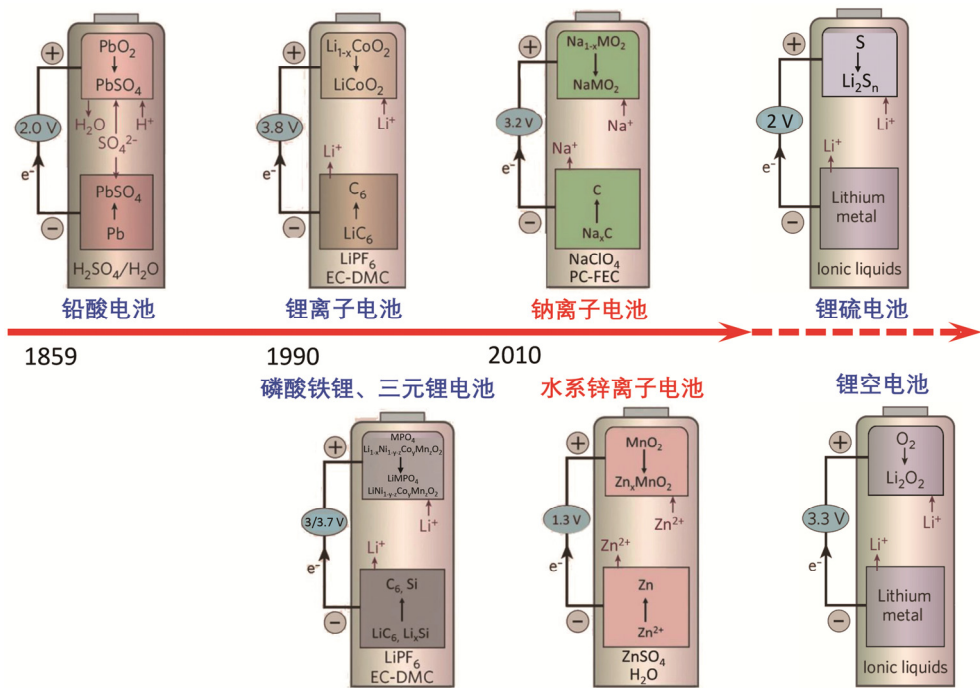


图 3 储能二次电池发展大致历程^[13]

Fig. 3 Developing process for energy storage systems^[13]

表 1 锂、钠、锌的离子半径、地壳储量、原料价格及理论容量对比^[17]

Table 1 Comparison of ion radius, crust reserve, cost, and gravimetric capacity of Li, Na, and Zn ^[17]					
金属元素	离子半径/Å	地壳储量/%	工业级金属价格/(US·t ⁻¹)	碳酸盐价格/(US·t ⁻¹)	理论容量/(mA·h·g ⁻¹)
锂	0.76	0.0017	100000	23000	3861
钠	1.02	2.3	3000	200	1166
锌	0.74	0.0075	2200	—	820

1 钙钛矿太阳能电池

首次发现钙钛矿结构材料具有优良光伏特性的是日本科学家 MIYASAKA^[21], 2006 年他将溴铅甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)填充到纳米多孔的二氧化钛(TiO_2)中制备的新材料得到了 2.19% 的光电转换效率; 2009 年, MIYASAKA 等再次将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与碘铅甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)作为吸光材料, 分别得到了 3.1% 和 3.8% 的效率。2011 年, 韩国材料科学家 PARK 等^[22]将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为量子点敏化剂附着在 TiO_2 颗粒上, 组装成液态电解液的敏化太阳能电池, 得到了 6.5% 的效率。次年, 他们将液态电解液用 Spiro-MeOTAD 空穴传输材料取代制备出首个全固态的钙钛矿太阳能电池, 并获得了 9.7% 的效率^[23]。随后, 针对钙钛矿薄膜的优化、界面工程、元素掺杂的研究如雨后春笋, 钙钛矿太阳能电池的原理也更加完善。截至 2019 年 8 月, 钙钛矿太阳能电池的认证效率已达 25.2% (如图 4 所示)^[24]。

1.1 钙钛矿晶体结构及器件制备

1.1.1 钙钛矿晶体结构

钙钛矿的通式为 ABX_3 , 其晶胞结构如图 5(a)所示^[25], B 与 X 构成 $[\text{BX}_6]$ 八面体, 八面体共顶点形成三维网格结构, A 填充在八面体网格空隙中。在钙钛矿的立方晶胞中, A 位于立方晶胞的八个顶点, B 位于立方晶胞的体心, X 位于立方晶胞的面心。A 通常

为大半径阳离子, 如碱金属离子(铯离子 Cs^+)、甲铵离子(CH_3NH_3^+ , 简称 MA^+)和甲脒离子($\text{HN}=\text{CHNH}_3^+$, 简称 FA^+)等; B 通常为小半径阳离子, 如铅离子(Pb^{2+})、锡离子(Sn^{2+})等; X 为卤素离子, 如碘离子(I^-)、溴离子(Br^-)和氯离子(Cl^-)等。钙钛矿的带隙受卤素离子影响, 带隙从碘离子至氯离子逐渐变宽, 吸收光谱相应变窄。

钙钛矿结构具有较高的对称性, 且在温度、压力、外加电场或掺杂影响下, 晶格会发生多种畸变, 从而形成对称性较低的四方或斜方晶相, 为结构性能调控留下较大空间。为了描述钙钛矿相稳定, GOLDSCHMIDT^[26]于 1926 年提出了, 利用离子半径比例来定量描述钙钛矿结构稳定性的容忍因子(tolerance factor, 简称 t), 计算公式为:

$$t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2}(R_B + R_X)] \quad (1)$$

当 t 介于 0.78~1.05(如图 5(b)所示)^[27]。研究发现, 容忍因子并不能准确表征钙钛矿结构稳定性, 他又提出了八面体因子(Octahedral factor, 简称 μ)来描述 $[\text{BX}_6]$ 八面体的稳定性, 并进一步引入堆积比 η 来判断钙钛矿相的稳定性, 其计算公式分别为:

$$\mu = R_B / R_X \quad (2)$$

$$\eta = \frac{v_A + v_B + 3v_X}{S^3} \quad (3)$$

将以上 3 个因子作 $(\mu+t)^\eta$ 的分布图, 发现钙钛矿的热力学稳定性正比于 $(\mu+t)^\eta$, 从而将预测钙钛矿相对稳定性的准确率由 70%提升至 90%^[28]。

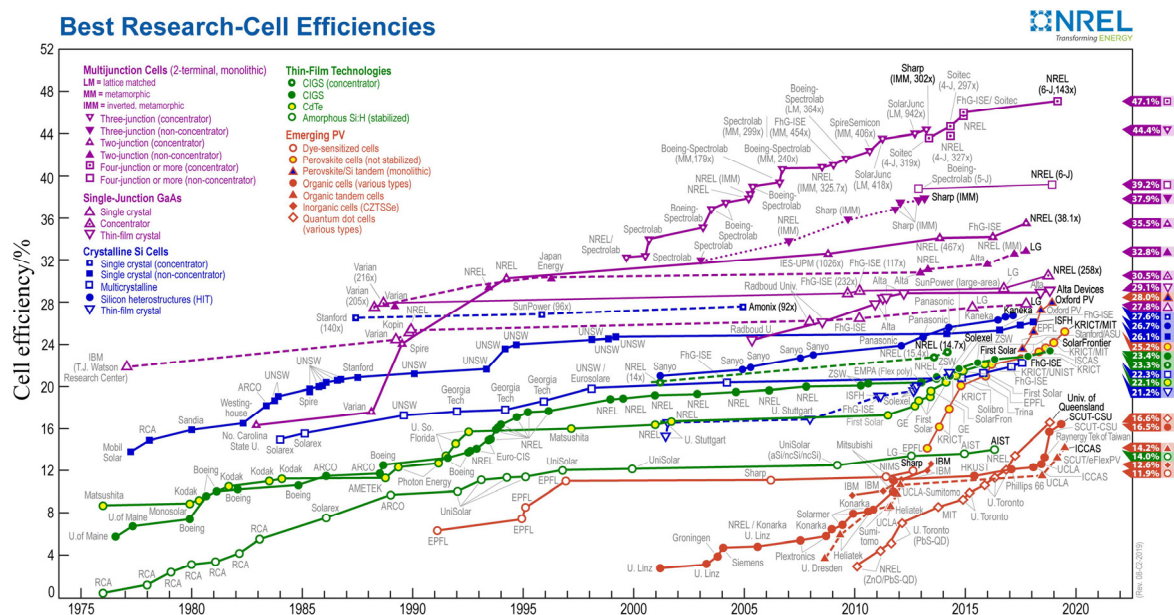


图 4 太阳能电池认证效率图^[24]

Fig. 4 Best research-cell efficiencies (NREL)^[24]

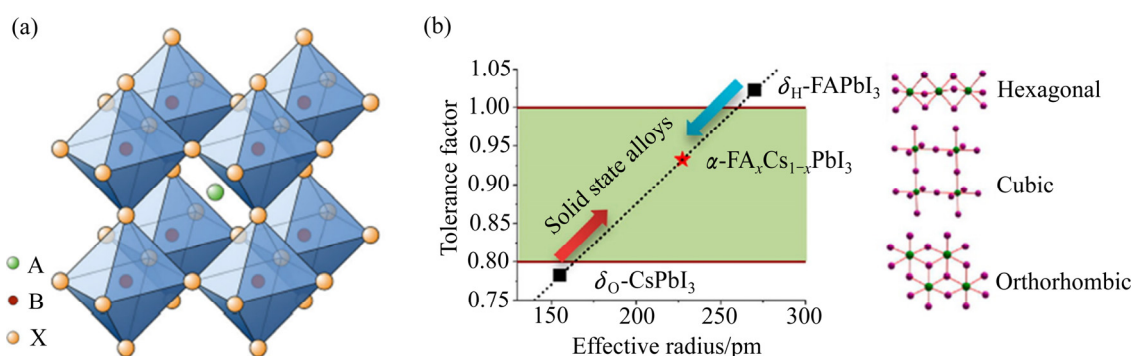


图5 钙钛矿结构^[25](a)和不同钙钛矿材料的容忍因子与离子半径的相关性^[27](b)

Fig. 5 Crystal structure of ABX_3 -type metal halide perovskites^[25](a) and correlations between tolerance factor and crystal structure of perovskite materials^[27](b)

1.1.2 钙钛矿电池器件制备

钙钛矿太阳能电池发展至今,形成了四种结构:介孔结构(如图6(a)所示),平面异质结结构(如图6(b)所示),单基板三层介孔薄膜结构(如图6(c)所示)与叠层结构(如图6(d)所示)^[29]。比较典型的是平面异质结结构,由导电玻璃基底/致密层(电子传输层)/钙钛矿光吸收层/空穴传输层/金属电极构成,钙钛矿作为芯层夹在电子传输层与空穴传输层之间。介孔结构与平面异质结结构类似,但在致密层上制备了介孔层,致密层与介孔层共同作为电子传输层,介孔层同时为钙钛矿的生长提供了支撑层,常用介孔层材料为二氧化钛(TiO_2)、二氧化锡(SnO_2)。单基板三层介孔薄膜结构由染料敏化太阳能电池发展而来,钙钛矿晶粒附着在介孔层颗粒上,接触面积得到大幅度增加。三层介孔层通常由 TiO_2 介孔层、氧化锆(ZrO_2)介孔层、多孔碳层组成, ZrO_2 层作为绝缘层隔离 TiO_2 与碳层。为防止它们直接接触导致严重的载流子复合现象,其中绝缘层也可用氧化铝(Al_2O_3)代替,多孔碳层同时作为空穴传输层与对电极传输并收集空穴^[29]。电子传输层为N型半导体,空穴传输层为P型半导体,上述的三种电池结构由下至上为n-i-p型,称为正式结构(Formal structure,见图6(a)(左)和图6(b)(左))。在介孔结构与平面异质结结构的太阳能电池中,还存在一种反式结构(Inverted structure,见图6(a)(右)和图6(b)(右)),即p-i-n型。太阳能电池利用了半导体的光伏效应,典型的能级结构如图6(e)所示^[30],钙钛矿吸收光子后,将处于价带的电子激发至导带而在价带留下空穴,电子和空穴在库仑力的作用下形成激子,钙钛矿中的激子束缚能低,在内建电场的作用下分别向钙钛矿两侧界面扩散,并被相应的载流子传输层提取,即电子被电

子传输层提取、空穴被空穴传输层提取;最终,电子传导至FTO(Fluorine-doped tin oxide)导电电极,空穴传导至金属电极或碳电极,两电极之间形成光电压,当外电路导通时产生光电流。

1.2 钙钛矿电池的主要问题及其关键材料

虽然钙钛矿太阳能电池的效率快速增长,但本身仍然存在几个严峻的问题限制其实现应用。首先是钙钛矿的稳定性,包括热不稳定性^[31]、湿度不稳定性与紫外光不稳定性^[32],这是阻碍钙钛矿太阳能电池商业化进程中的一座大山;其次是钙钛矿太阳能电池的迟滞现象,不仅影响了电池的工作效率,严重的迟滞现象甚至会降低电池组件的稳定性^[33];第三是钙钛矿太阳能电池中的铅元素使用对环境、人类健康造成的潜在威胁。

1.2.1 钙钛矿电池稳定性与改性

1) 钙钛矿电池热稳定性

钙钛矿太阳能电池组件服役过程中的稳定性是最具挑战性的问题之一,也是商业化道路上必须解决的障碍^[34]。无论是有机无机杂化钙钛矿还是全无机钙钛矿都存在稳定性问题。有机无机杂化钙钛矿中最早使用的有机离子为 MA^+ ,其半径为217 pm,在高温、高湿度条件下稳定性较差,易发生分解而导致电池效率断崖式下降^[35]。研究发现钙钛矿在50℃左右,会发生四方相到立方相的相变^[36]。PHILIPPE等^[37]在真空中,于室温、100℃、200℃下将钙钛矿恒温20 min,结果表明:在100℃和200℃下 $MAPbI_3$ 均会发生分解生成 PbI_2 的反应,他们利用X射线紫外光电子能谱(HAXPES)探测了薄膜中的I/Pb、N/Pb原子比,通过计算发现 $MAPbI_3$ 与 PbI_2 的比例由85:15降至70:30(100℃)和0:100(200℃),说明钙钛矿在200℃

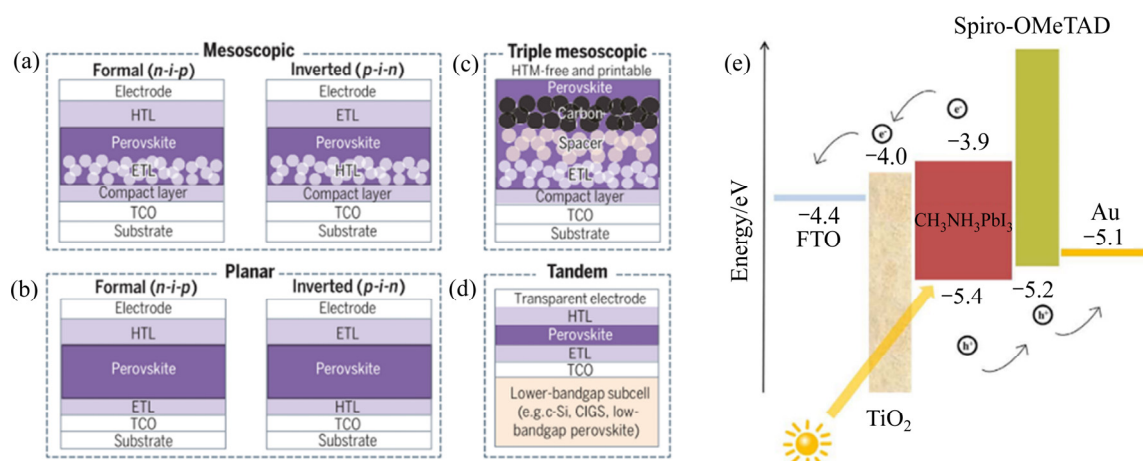


图 6 钙钛矿太阳能电池发展出了多种结构包括介孔结构, 平面异质结结构, 单基板三层介孔薄膜结构, 叠层结构^[29]和钙钛矿太阳能电池中的能级结构^[30]

Fig. 6 Perovskite solar cells have been developed in various device configurations, including mesoscopic(a), planar(b), triple mesoscopic(c), tandem structures^[29](d) and energy diagram of a typical Perovskite solar cells representing the energy levels of typical materials used in the different layers^[30](e)

下已完全分解。COINGS 等^[31]将钙钛矿置于暗态下, 分别在纯净的氮气、氧气和相对湿度为 50% 的空气中加热至 85 °C 保持 24 h 后, 发现钙钛矿即使在氮气氛围中亦会被分解, 而分解速率受气体氛围的影响。密度泛函理论计算得到 MAPbI₃ 的形成能为 0.11~0.14 eV, 而 85 °C 对应平均热能为 0.093 eV, 非常接近钙钛矿的理论形成能, 因此可以认为钙钛矿的热不稳定性来源于其内在性质。根据国际测试标准(IEC 61 646 climatic chamber tests), 如果钙钛矿太阳能电池要实现商业化与传统的晶硅电池竞争必须在 85 °C 下保持长期稳定, 而在低纬度地区如赤道附近, 电池的工作温度将达到 85 °C, 此环境下的钙钛矿极易降解。

为了解决有机无机杂化钙钛矿的热稳定性, 首先采用的方法是掺杂或取代钙钛矿中导致不稳定的成分, 例如 MA⁺。钙钛矿中的价带与导带主要由 Pb 6s 6p 轨道与 I 5s 轨道相互作用产生, A 位离子虽未直接参与钙钛矿能带的形成, 但其大小能够调控晶格参数并对钙钛矿的带隙实现微调, 同时也能调控钙钛矿晶体的稳定性。FA⁺有着更大的半径(253 pm), 取代 MA⁺会使晶格膨胀, 因此 FAPbI₃ 的带隙为 1.47 eV, 较小的带隙能够吸收更多的光子, 增加电池的短路电流密度。FAPbI₃ 热稳定性较高但在室温下相不稳定, 即能够作为吸光材料的 α -FAPbI₃ 在室温下容易退化为宽带隙的 δ -FAPbI₃, 当温度升高到 125~165 °C 时会再次转变为 α 相^[38]。在 FAPbI₃ 中掺杂 MA⁺ 离子, 得到 A 位混合离子型的钙钛矿 FA_xMA_{1-x}PbI₃, 使钙钛矿的温度稳定性和相稳定性都得到提高^[39]。

用无机离子取代有机离子形成全无机钙钛矿太阳能电池能够有效地提升电池的长期稳定性。例如, 以离子半径为 167 pm 的 Cs⁺ 离子取代有机离子后形成的 CsPbI₃^[40]、CsPbBr₃^[41] 等全无机钙钛矿, 三维结构能够得到较好的维持, 带隙分别为 2.38 eV 和 1.77 eV, 通过调整 I/Br 比例可以实现带隙的调控。研究表明: CsPbI₃ 长期暴露在空气中也会发生相变, 由黑色的钙钛矿相(α -CsPbI₃)生成黄色的非钙钛矿相(δ -CsPbI₃), 将 CsPbI₃ 制备成钙钛矿量子点^[42]或者离子掺杂可使其稳定在 α 相^[43]。

2017 年, GRANCINI 等^[44]发展出一种 2D/3D (HOOC(CH₂)₄NH₃)₂PbI₄/CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿异质结(见图 7(a)), 丰富了钙钛矿家族结构^[45], [BX₆]八面体层与 A 位长链有机烷基胺交替叠层, 能够抑制层间离子迁移, 提高电池稳定性。这种复合结构将 2D 钙钛矿的高稳定性与 3D 钙钛矿的高吸收系数和优异的电荷传输性能结合, 在碳对电极三层介孔薄膜结构的电池中效率为 12.9%, 传统的介孔结构中效率为 14.6%, 并对 100 cm² 的大面积模组(活性面积约 50 cm²)进行了稳定性测试, 循环测试温度最高为 90 °C, 电池性能在超过 10000 h 后仍未出现衰减(如图 7(b)所示)。界面钝化工程也是提升电池效率和稳定性的重要方法^[46]。LIAO 等^[47]在钙钛矿前驱液中添加定量的 g-C₃N₄, 有助于钙钛矿成膜, g-C₃N₄ 分布在晶粒界面处并加快了载流子的提取(如图 7(c)所示), 得到了 21.1% 的效率, 电池组件在持续工作 500 h 后仍保持了 90% 的初始效率, 稳定性得到显著提升(如图 7(d)所示)。

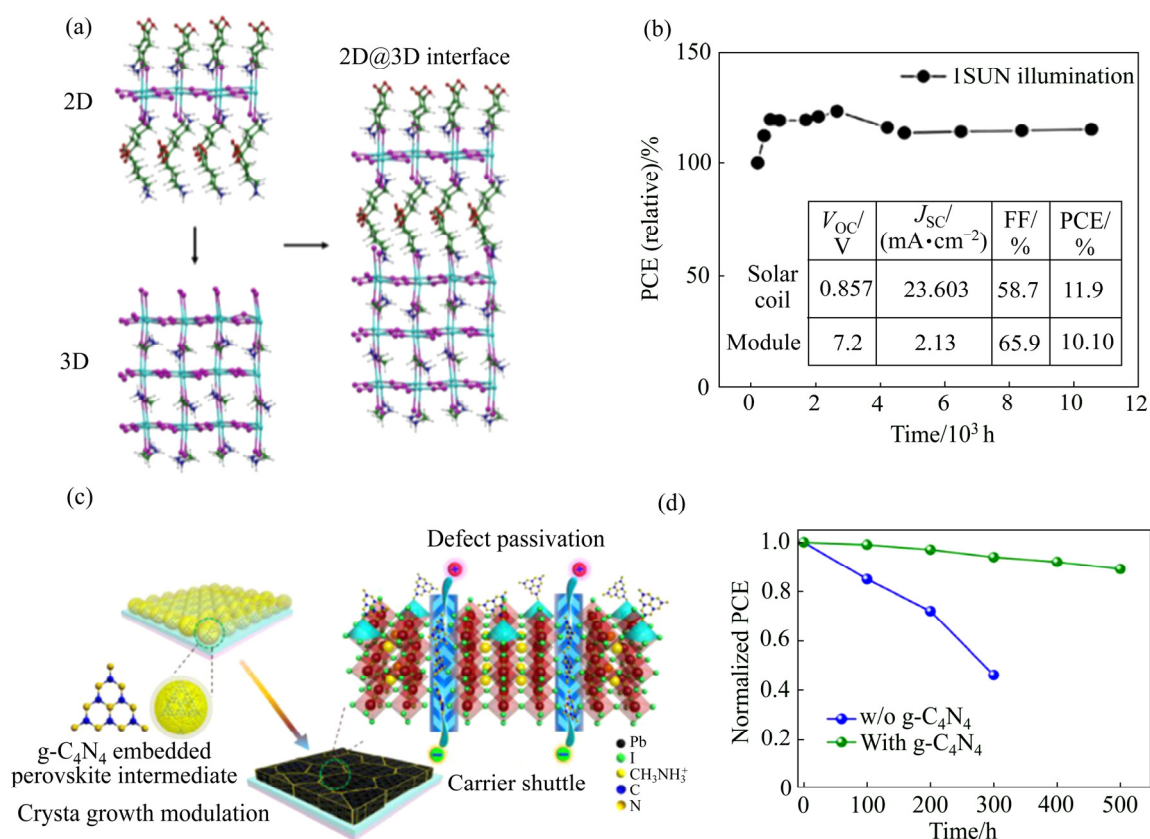


图 7 g-C₃N₄ 钝化钙钛矿薄膜示意图(a), 太阳能电池的稳定性测试^[47](b), 二维钙钛矿与三维钙钛矿的界面结构示意图(c)和在标准老化条件下 2D/3D 异质结钙钛矿太阳能电池的热稳定性测试^[44](d)

Fig. 7 Schematic illustration of the functions of the gC₃N₄ incorporated in perovskite films(a), operational stability of the encapsulated PSCs fabricated with or without g-C₃N₄ under constant 1 sun illumination^[47](b), interface structure with the 2D phase contacting the TiO₂ surface(c) and typical module stability test under 1 sun AM 1.5 G conditions at stabilized temperature of 55° and at short circuit conditions. Stability measurements done according to the standard aging conditions^[44](d)

2) 钙钛矿电池湿度稳定性

研究认为, 钙钛矿电池湿度不稳定性是由胺盐的吸湿性导致的^[34, 48]。钙钛矿从环境氛围中吸收水汽, 并生成一种透明的宽带隙(3.1 eV)中间相, 该相变是可逆的, 在完全干燥后能够重新得到 MAPbI₃; 钙钛矿长时间与水气接触生成含一个结晶水的钙钛矿水合物; 当湿度很高时, 会导致 MAPbI₃ 的直接分解。钙钛矿发生水解反应的过程为: 钙钛矿先分解为 PbI₂ 和 CH₃NH₃I, 后者进一步分解为甲胺(CH₃NH₂)与碘化氢(HI), 最后 HI 在氧气作用下分解为碘单质与水, 或者直接分解为碘单质与氢气^[34]。研究指出精确控制湿度有助于钙钛矿晶粒的生长, 得到高质量的钙钛矿薄膜。例如, BASS 等^[49]在湿度为 58.2%环境中制备了成膜较好的 MAPbI₃ 与 MAPbBr₃。EPERON 等^[50]将制备的钙钛矿薄膜放置于 65%和 35%湿度环境中加热一定时间, 在 35%湿度下处理 4 h 得到了最高效率。提升钙

钛矿太阳能电池对水汽的稳定性, 常用的方法包括对电池进行封装或在钙钛矿表面制备一层疏水层。同样的, 2D 钙钛矿材料也具有较好的湿度稳定性, TASI 等^[51]制备了接近单晶质量的 2D 钙钛矿薄膜(如图 8(a)和(b)所示), 电池效率达到了 12.52%, 湿度稳定性也得到了相应的提升(如图 8(c)和(d)所示)。

3) 钙钛矿电池紫外光稳定性

钙钛矿太阳能电池在紫外光(UV light)照射下也会发生降解而导致效率下降。在使用介孔 TiO₂ 材料的太阳能电池中, LEIJTENS 等^[32]发现即使在氮气氛围中电池封装后, 电池的性能在含有紫外光成分的模拟光照下也出现降低。他们认为, 这是 TiO₂ 中氧空位的深层陷阱导致的。虽然钝化 TiO₂ 薄膜可以在一定程度上优化电池的稳定性, 但最有效的办法是省去 TiO₂ 介孔层, 例如, 用 Al₂O₃ 介孔层组装成介孔结构的电池。另一方面, 提高电池的光稳定性也可以从空穴传

传输层入手, HOU 等^[52]利用钽掺杂氧化钨($\text{WO}_x\text{:Ta}$)与聚噻吩衍生物(PDCBT)作为双层空穴传输层抑制紫外光导致的离子迁移, 电池的光稳定性能超过 1000 h, 在无离子掺杂剂空穴传输层的电池中取得了 21.2% 的效率。氧化石墨烯作为材料领域的研究热点, 将其应用在钙钛矿太阳能电池的界面钝化工作中能有效提升电池的紫外光稳定性。ARORA 等^[53]将还原氧化石墨烯(rGO)修饰硫氰酸亚铜(CuSCN)空穴传输层作为空穴传输层, 在 60 °C、一个标准光照下老化 1000 h 后,

效率保持率达到了初始值的 95%。TASI 等^[51]制备的 2D 钙钛矿薄膜在持续光照下连续工作超过了 2500 h, 效率未发生衰减, 显示了二维钙钛矿良好的紫外光稳定性(如图 8(e)和(f)所示)。

影响钙钛矿太阳能电池的稳定因素除了以上三个方面外, 还有其它因素, 如 I^- 的氧化、离子迁移、载流子传输特性等, 通常可通过掺杂、界面修饰及寻找稳定性更好的材料来加以改进^[34, 54]。

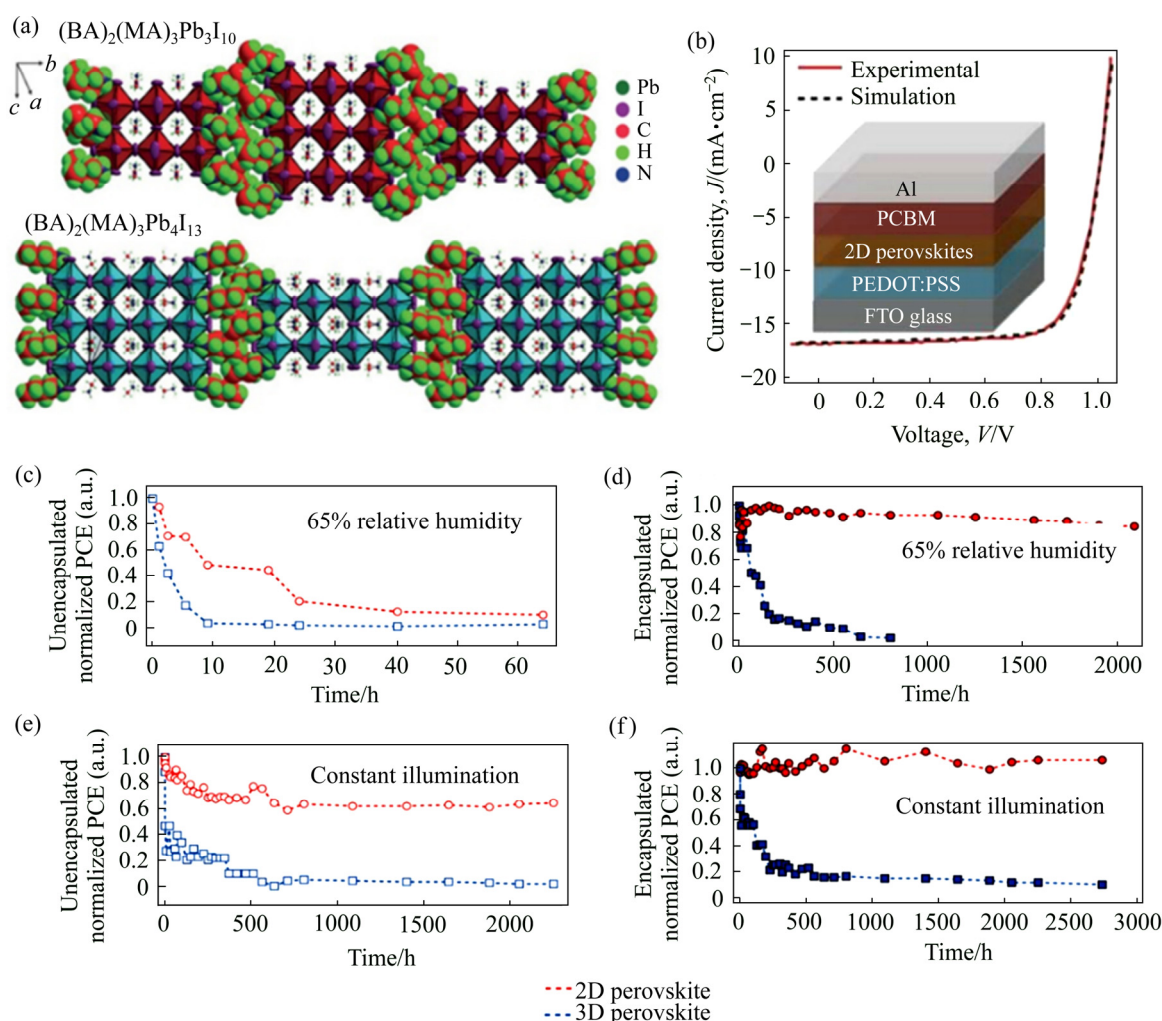


图 8 二维层状钙钛矿 $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 和 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 的晶体结构示意图(a), 二维钙钛矿 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 组装成的钙钛矿太阳能电池在 AM1.5G 光照下的 J - V 曲线(b)(钙钛矿最佳厚度为 230 nm, 插图为电池结构示意图); 二维钙钛矿太阳能电池的持续光照稳定性测试((c)未封装, (d)封装); 65% 相对湿度下钙钛矿太阳能电池的稳定性测试((e)未封装; (f)封装; (红色: $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$; 蓝色: MAPbI_3)^[51]

Fig. 8 Crystal structure of Ruddlesden-Popper $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ and $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ layered perovskites(a), experimental current-density-voltage (J - V) curves under an AM1.5G solar simulator for planar devices using 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ perovskites as the absorbing layer at optimized thickness of 230 nm (The inset shows the device architecture(b)); photostability tests under constant AM1.5G illumination for 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ (red) and 3D (MAPbI_3 ; blue) perovskite devices without encapsulation(c) and with encapsulation(d); humidity stability tests under 65% relative humidity at in a humidity chamber for 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$; red) and 3D (MAPbI_3 ; blue) perovskite devices without encapsulation(e) and with encapsulation^[51](f)

1.2.2 钙钛矿电池迟滞与改性

钙钛矿太阳能电池因电压扫描方向不同而导致 I - V 测试结果不同的现象,称之为迟滞现象(Hysteresis effect),扫描电压从开路电压(V_{OC})降至 0 V 称为反向扫描,反之,则称为正向扫描。迟滞现象并不是钙钛矿太阳能电池所独有的,钙钛矿太阳能电池的主要问题是,测试中将电压的扫描速率降至足够低时,仍然有明显的迟滞现象。有研究表明,迟滞现象与较深的陷阱态、界面电荷的积累有关^[55]。2014年, SNAITH 等^[56]首次报道了钙钛矿太阳能电池中的迟滞现象,他们探究了平面异质结构、 TiO_2 介孔结构和 Al_2O_3 介孔结构中的迟滞现象,发现随着扫描速度的减慢,迟滞现象反而愈加突出,并且随着 TiO_2 薄膜厚度的增加,迟滞现象减弱,但电池性能也随着降低。导致迟滞的可能原因有三个:首先是钙钛矿晶体内部或晶界

处的缺陷成为载流子陷阱;其次是钙钛矿的铁电性,目前还存在较多的争议;最后是间隙缺陷的离子迁移。有两种方法可用来消除迟滞现象,首先是通过掺杂在提高电池性能的同时减少缺陷,抑制迟滞现象;其次是通过界面工程,优化钙钛矿与载流子传输层之间的界面接触制备高质量的异质结,抑制电荷积累和离子迁移。

1) 碱金属离子掺杂钙钛矿材料

BU 等通过掺杂 K^+ 得到 A 位,得到混合离子型有机无机杂化钙钛矿(简称为 KCsFAMA), K^+ 的掺杂有利于降低界面缺陷态密度、延长载流子的寿命、加快电荷传输,最后得到无迟滞、稳定且效率高达 20.56% 的太阳能电池(如图 9(a)所示),并且在未封装、空气湿度为 $(10 \pm 5)\%$ 能够保持 1000 h 而不出现效率衰减(如图 9(b)所示),利用该混合离子型钙钛矿的优势,他们在

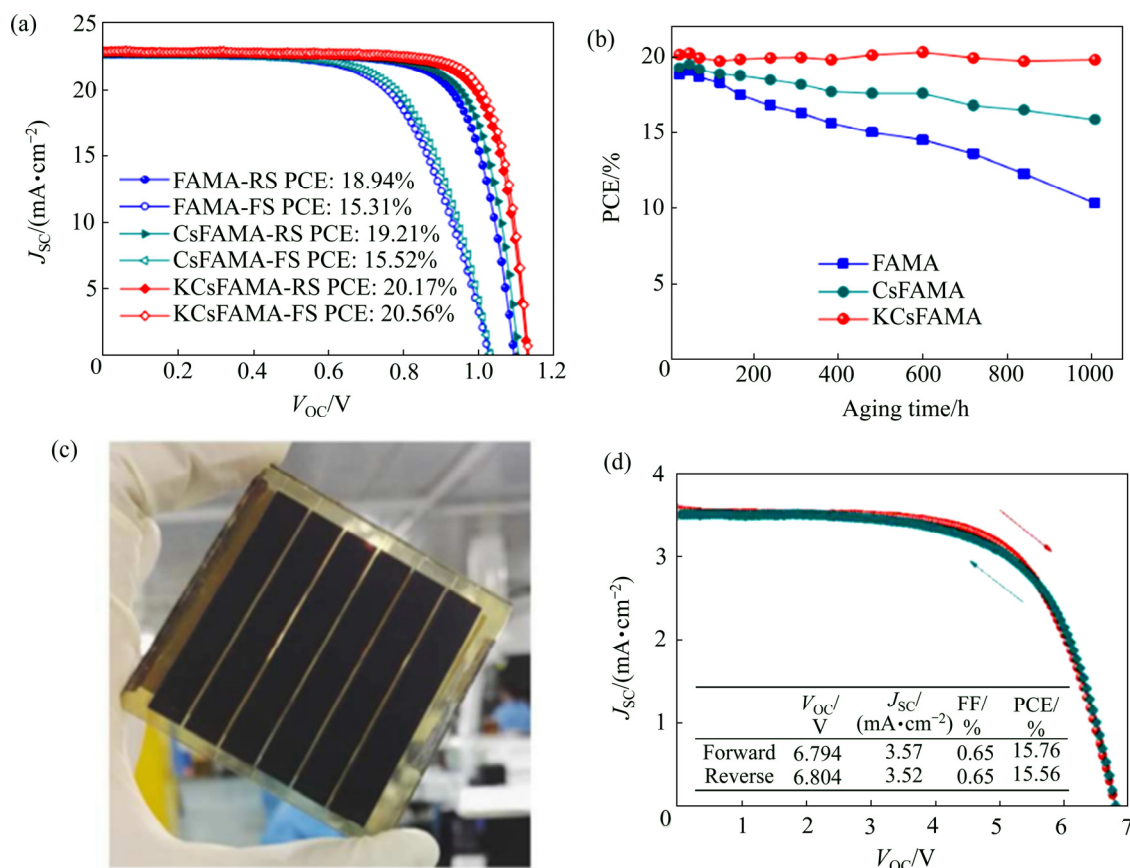


图9 FAMA、CsFAMA、KCsFAMA 钙钛矿太阳能电池在 AM 1.5G 光照条件下扫描速率为 10 mV/s 的 J - V 曲线,掩模版面积为 0.16 cm^2 (a);未封装的钙钛矿太阳能电池在相对湿度为 15% 的环境中稳定性测试(b);KCsFAMA 钙钛矿应用于大面积模块的电池(c);大面积模块($6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$)在 AM 1.5G 光照下的 J - V 曲线,有效面积位 20 cm^2 ^[46](d)

Fig. 9 Typical J - V curves of FAMA, CsFAMA and KCsFAMA perovskite devices tested under 1 sun AM 1.5G with a scan rate of 10 mV/s and a mask of 0.16 cm^2 (a); Long-term stabilities of the best perovskite devices stored in an ambient air condition without encapsulation for more than 1000 hours, and average humidity is about $10 \pm 5 \text{ RH}\%$ (b); Photovoltaic performance of $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ module cells. Photograph of the 6 series connection cells(c); J - V curve of $6 \times 6 \text{ cm}^2$ large size module tested under AM 1.5G. The active area is 20 cm^2 ^[46](d)

大面积钙钛矿太阳能电池模组(6 cm×6 cm)中取得了15.76%的高效率(如图9(c)和(d)所示)^[46, 57]。他们研发的有机无机杂化钙钛矿中材料,当 R 值(无机成分((PbI₂)_{0.85}(PbBr₂)_{0.15})与有机成分((FAI)_{0.85}(MABr)_{0.15})的比值)为1.08时,得到最高19.0%的效率,并且在空气中的稳定性最佳, R 值介于0.7~1.17时,迟滞现象最弱^[58]。TURREN-CRUZ等在FA-MA混合阳离子体系中掺杂铷离子(Rb⁺),在平面异质结结构的电池中制备了Rb/FA/MA/I/Br混合离子体系的钙钛矿,精确控制掺杂条件有效抑制了 δ -FAPbI₃的生成,提高了载流子迁移率,并有效减弱了迟滞现象,在1%的掺杂条件下得到了20.35%的光电转换效率^[59]。

2) 钙钛矿材料界面修饰

解决迟滞问题的另一个方法是界面工程,尤其是钙钛矿与电子传输层之间的界面。BU等^[46]在SnO₂电子传输层表面旋涂氢氧化钾(KOH)溶液,K⁺与钙钛矿中的Br⁻结合成KBr,钝化界面缺陷,提升电池性能,同时消除了迟滞现象。YANG等^[60]利用乙二胺四乙酸(EDTA)修饰SnO₂电子传输层,处理过后E-SnO₂表面更加亲水,降低了钙钛矿异质结成核的吉布斯自由能从而得到大晶粒、质量更高的钙钛矿薄膜,E-SnO₂的电子迁移率比SnO₂的高3倍,能够加快电子的提取,抑制电荷在电子传输层/钙钛矿界面积累,从而削弱迟滞。CAO等^[61]利用氧化镁(MgO)进行界面钝化,同时利用乙醇胺处理表面,得到ZnO-MgO-EA⁺电子传输层,表面的NH₃⁺与钙钛矿的I⁻通过静电作用促进了光生电子的传输、抑制复合,进而减弱了迟滞现象。此外,这种电子传输层也解决了ZnO/钙钛矿界面间的不稳定性,组装的平面异质结结构的电池效率达到21.1%。除了以上所采取的界面钝化的方法,制备TiO₂/SnO₂双层电子传输层、对SnO₂进行UV预处理、利用含氟疏水性路易斯酸(LDA)掺杂PTAA等方法都能够一定程度上削弱或消除迟滞现象。

1.2.3 无铅及少铅钙钛矿材料

世界卫生组织(WHO)将铅归为对人类和环境毒性最大的物质之一。美国保护署制定了对水和空气中含有铅的标准,分别为15 μg/L和0.15 μg/L;中国在环境空气标准(GB 3095-2012)中规定,大气中年平均铅含量不超过0.5 μg/L。有研究指出,在300 nm厚、1 m²的钙钛矿中含铅量为0.4 g,因此,控制钙钛矿中铅的使用具有非常重要的意义^[38]。近年来,在少铅或无铅钙钛矿的研究中也取得了显著的进展。

在铅的可代替离子中,最有希望的是Sn²⁺,其离子半径为1.35 Å,与Pb²⁺的半径(1.39 Å)相当接近,能够维持钙钛矿的三维结构。锡基钙钛矿具有更窄的带

隙(1.3~1.4 eV)和更高的载流子迁移率($1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ cm²/V·s),同时激子束缚能也与铅基钙钛矿的相当(2~50 meV),具有广阔的发展前景^[38]。在2012年,CHEN等^[62]制备了CsSnI₃薄膜作为吸光层,带隙为1.3 eV,激子束缚能约为18 meV,高串联电阻和较低的并联电阻导致了较低的填充因子,电池的效率仅为0.9%。2013年,HAO等^[63]通过溶液法制备了CH₃NH₃SnI₃(MASnI₃)钙钛矿薄膜,因具有带隙较窄(1.3 eV)吸收光谱红移至950 nm,同时制备了MASnI_{3-x}Br_x($x=0, 1, 2, 3$),带隙随着Br含量的增加而变宽, $x=2$ 时得到最高5.73%的效率。锡基钙钛矿也存在稳定性的问题,诸如MASnI₃钙钛矿中的Sn²⁺易被氧化成Sn⁴⁺而降解、很难得到覆盖均匀且无空洞的薄膜,以及空穴传输层中掺杂的锂盐与钴盐导致MASnI₃分解。FASnI₃带隙为1.4 eV,稳定性好于MASnI₃,通过添加定量的氟化亚锡(SnF₂)能够优化钙钛矿成膜,LIAO等^[64]在反式结构中以FASnI₃为吸光层,通过添加SnF₂与二乙醚(diethyl ether)得到了高质量的FASnI₃薄膜,同时也提高了电池的重复率,实现了最高6.22%的效率。GU等^[65]研究了FASnI₃钙钛矿前驱液中Sn²⁺离子氧化成Sn⁴⁺离子对电池效率的影响,研究表明,即使有微量的Sn⁴⁺存在也会导致严重的载流子复合损失,进而影响电池的效率。他们首次提出用纯锡粉对SnI₂进行纯化,利用单质Sn将Sn⁴⁺还原为Sn²⁺,该方法简单且重复性好,最优器件效率为6.75%。目前,锡基钙钛矿的发展基本是围绕着如何将锡离子稳定在二价,并优化钙钛矿结晶过程,得到致密无针孔的高质量钙钛矿薄膜。二维锡基钙钛矿材料近年来也得到迅速发展,例如WANG等^[66]利用拟卤素铵盐(NH₄SCN)调节钙钛矿结构,生长了二维-准二维-三维(2D-quasi-2D-3D)多层分级结构的钙钛矿,在表面层生长的PEA₂SnI₄能够明显提升钙钛矿的空气稳定性,他们将分级结构钙钛矿应用于平面结构的电池中最高效率达到了9.41%。2019年QIU等^[67]首次在二维Ruddlesden-Popper(2DRP)钙钛矿中引入正丁胺(BA)和苯乙胺(PEA)组成的混合有机阳离子间隔层控制钙钛矿的结晶过程,减少中间相的生成,使二维钙钛矿的形貌和晶体取向得到优化,并且抑制了载流子的复合,在反式结构中得到最高效率8.82%,这是锡基二维钙钛矿目前报道的最高效率。

由二价锗离子(Ge²⁺)构成的锗基钙钛矿⁺(AGeX₃)^[68]与铅基、锡基钙钛矿具有相似的光学性质,当X=I、Br、Cl时带隙分别为1.6 eV、2.3 eV和3.2 eV,并且随着A离子半径的增加而变宽。AGeX₃也面临着吸收较低和空气稳定性的问题,导致效率仅0.2%左右。无

铅钙钛矿的研究中还包括二元金属卤化钙钛矿(例如 $\text{MATl}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{I}_3$ ^[69], $\text{MASn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ ^[70])、三元无毒金属卤化物钙钛矿(例如 $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ ^[38], M 为 Bi、Sb)等结构,但它们的电池效率远不如铅、锡基钙钛矿太阳能电池。近日, ZHENG 等^[71]提出了一种物理降铅的思路,他们通过仿真计算将钙钛矿层的厚度缩减 2/3,加入空间光学间隔层优化电池内部的光场分布,在保持效率的同时铅的用量也降低了 70%。总之,解决钙钛矿含铅的问题,首先从化学降铅出发,寻找新材料使锡基钙钛矿更加稳定高效;其次通过封装等技术防止铅的泄漏,并做好钙钛矿太阳能电池的回收工作,防止铅进入空气、水、土壤中,对生命造成伤害。

1.2.4 钙钛矿薄膜制备方法

钙钛矿太阳能电池能够完全采用溶液法制备,主要包括旋涂法、分步液浸法、连续气相沉积法等(如图 10(a)所示)^[72]。在柔性基底中,利用狭缝喷涂和卷对卷工艺,可制备大面积的钙钛矿薄膜(如图 10(b), (c)所

示)^[73-74]。

旋涂法: 包括一步旋涂法^[75]和两步旋涂法^[72]。一步旋涂法是将卤化铅(PbX_2)与碘甲烷($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 简称 MAI)按一定的化学计量比配制成钙钛矿前驱体溶液,常用溶剂有 γ -丁内酯(GBL)、二甲基亚砜(DMSO)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),旋涂该前驱液并在一定温度下退火后得到钙钛矿薄膜。该方法制备的薄膜受旋涂条件、退火温度、溶液浓度、前驱体溶液组成的影响。为了在薄膜中得到高质量、大尺寸的钙钛矿单晶,减少晶界, SEOK 等发明了反溶剂法,即在旋涂过程即将结束的最后几秒内滴加氯苯或乙酸乙酯等不良溶剂,萃取出 DMF 和 DMSO 得到钙钛矿薄膜,该方法降低了钙钛矿的退火温度。两步旋涂法首先旋涂 PbX_2 前驱液,再旋涂 MAI 前驱液,退火后得到钙钛矿薄膜。该方法中,首先 PbX_2 与 DMF 形成配位,随后 MAI 中的 I^- 取代 DMF 形成 PbI_3^- , 并与 MA^+ 结合成钙钛矿⁺。两步旋涂法能够得到较为均匀的钙钛矿薄膜,但需要

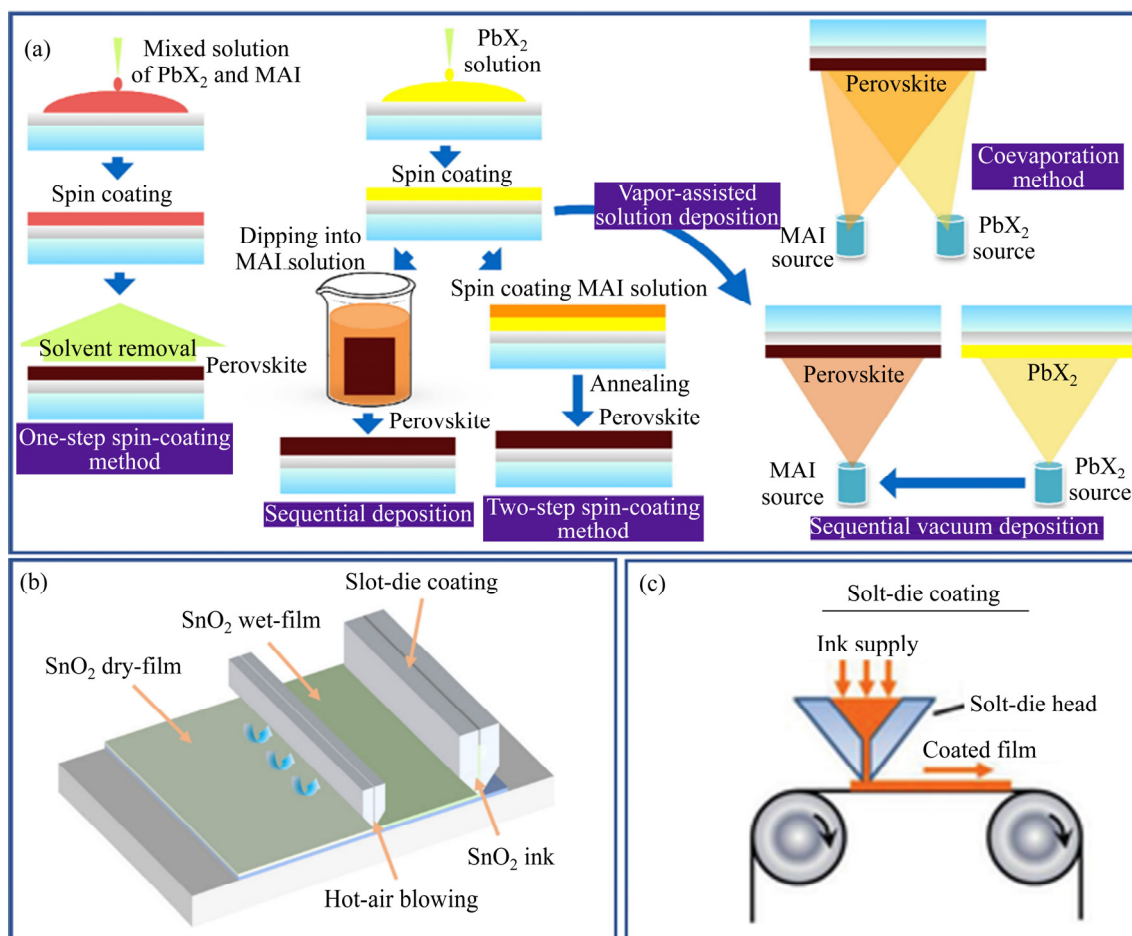


图 10 钙钛矿太阳能电池的各种制备方法示意图, 包括一步旋涂法、两步旋涂法、分步液浸法和分步真空沉积法^[72](a); 狭缝喷涂法^[73](b); 卷对卷工艺^[74](c)

Fig. 10 Schematic illustration of diverse methods for perovskite solar cells, including one-step spin-coating method, two-step spin-coating method, sequential deposition and sequential vacuum deposition^[72](a); Slot-die method^[73](b); Roll-to-roll process^[74](c)

在较高温度下进行长时间的退火。在制备全无机钙钛矿时, 还利用多步旋涂法优化钙钛矿薄膜形貌, 并利用旋涂次数来控制钙钛矿的成分及形貌。

分步液浸法: 由 GRÄTZEL 教授^[76]提出的一种重复性好并且能够控制钙钛矿成膜的方法。该方法先将 PbX_2 溶液旋涂在多孔 TiO_2 薄膜上, 一定温度退火后再浸泡于 MAI 溶液中, 最后用异丙醇洗去多余的 MAI, 该方法通过控制晶泡的时间与温度来调控钙钛矿的成膜。该方法较大的问题在于钙钛矿薄膜的厚度太薄, 由于首先旋涂的是 PbX_2 , 其厚度决定了钙钛矿薄膜的厚度, 若增加 PbX_2 的厚度, MAI 难以渗透到 PbX_2 的底层。有研究者将旋涂完的 PbX_2 薄膜在常温下晾干而形成多孔形貌, 使 MAI 溶液更容易渗透至 PbX_2 的内部, 完全转化 PbX_2 , 同时将薄膜多次浸泡在 MAI 溶液中能够得到致密的钙钛矿薄膜^[72]。

气相沉积及其他方法: SNAITH 等将 PbCl_2 与 MAI 在真空中进行蒸镀, 形成分布真空气相沉积法, 得到的钙钛矿薄膜较为均匀, 效率达到了 15.4%^[77]。为了降低蒸镀的难度, 发展出了一种分步式气相沉积法, 即分别蒸镀 PbCl_2 与 MAI, 通过调节基板温度调控钙钛矿的形貌。气相沉积法能够得到高质量的钙钛矿薄膜, 但高真空环境限制了其在大面积太阳能电池中的应用。BU 等^[73]利用狭缝喷涂法(Slot-die)制备 SnO_2 电子传输层, 通过一步旋涂法制备钙钛矿薄膜组装成大面积的柔性钙钛矿太阳能电池, 效率超过了 15%。利用卷对卷工艺(roll-to-roll)亦可在柔性基底上大面积制备钙钛矿薄膜, 例如 VAK 等利用该方法制备电池效率为 11.6%^[78]。

2 钠离子电池关键材料

钠离子电池具有原材料资源丰富、成本低等突出

优点, 在储能领域具有独特的优势。但是其电极材料的电化学性能仍然不够理想。理想的钠离子正极材料应具备比容量高、电压平台高、倍率性能好、结构稳定等特征^[79], 主要包括过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物、普鲁士蓝类和有机化合物等(如图 11(a)所示)^[80-81]。普遍观点认为前两者具有较大的应用前景, 因为它们具有较高的放电比容量和较高的工作电压, 有望获得可观的能量密度^[82-83]。同样, 理想的负极材料也应满足工作电位较低、结构稳定、环境友好、成本低廉等要求^[84]。根据反应机理, 钠离子电池的负极材料大致可以分为三大类: 1) 嵌入型材料, 如碳基材料, 包括硬碳、软碳、石墨烯和碳纳米纤维等; 2) 合金化型材料, 如锡、锑和锆等; 3) 转化型材料, 如过渡金属氧/硫/硒化物、磷化物和氮化物等(如图 11(b)所示)^[85-86]。硬碳材料由于具有较低的输出电压($<0.2 \text{ V}$)和较高的放电比容量(约 $300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 成为了最热门的钠离子电池负极材料。自 2000 年 DAHN 等首次报道该材料以来^[87], 研究者就对其前驱体形成机制、热处理条件、储钠机制等进行了大量的研究^[88]。

2.1 钠离子电池正极材料

2.1.1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物具有丰富的反应活性位点、成分可调 and 电化学性能良好, 是一种很有前途的钠离子电池正极材料^[89]。根据结构特征分为层状氧化物和隧道型氧化物两类。层状氧化物的一般通式为 Na_xTMO_2 (TM 为过渡金属), 其结构由重复的 TMO_6 氧化层与层间钠离子交叉排布而成。由于 3d 过渡金属离子半径 ($<0.7 \text{ \AA}$) 远小于钠离子 ($1.02 \text{ \AA}$), 钠离子和 3d 过渡金属离子分别占据不同的八面体位置^[90]。当采用非化学计量比时(Na_xTMO_2 , 其中 $0.6 < x < 0.7$), P2 相的结构相对稳定^[91]。层状氧化物的充放电曲线往往呈现出多个电位平台, 对应钠离子嵌入/脱出过程中的一系列相

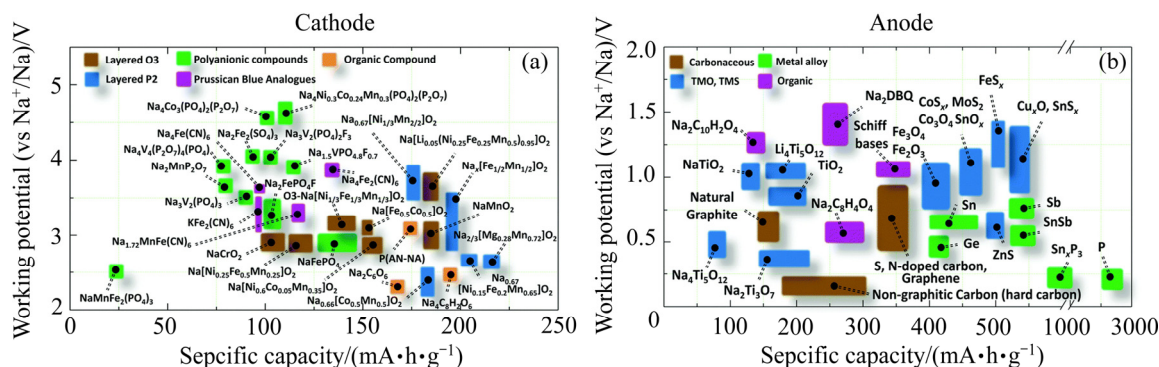


图 11 钠离子电池正负极材料的工作电压和比容量对比图^[79]

Fig. 11 Operation voltages versus specific capacities of sodium-ion battery cathode(a) and anode(b) materials^[79]

变或固溶反应。隧道型氧化物为正交晶系结构,其结构中有大S形隧道和小五角形隧道。大S形隧道内的钠离子能够可逆脱嵌,而小隧道中的钠离子不具电化学活性^[92]。

1) 层状结构氧化物

具有稳定输出容量的储钠层状氧化物, DELMAS 等^[90]根据其结构中钠离子所占据的位置和氧堆积层的堆积次序不同分为 P2 型和 O3 型两大类。其中, P 和 O 表示钠离子所处的氧配位环境分别是三棱柱配位和八面体配位, 2 和 3 分别表示最小氧原子层的密堆积重复周期。通常, 在合成温度低于 800 °C 时, 可以得到热力学稳定的 P3 相, 高温时得到高温 P2 相。在 P2 相的充电过程中, 伴随着部分钠离子脱出, TMO₆ 八面体层会发生滑移($\pi/3$ 旋转), P2 相会转变成 O2 相, 导致严重的晶格收缩和层间紧缩。由于 P2 相中的三棱柱位置被钠离子固定, 而过渡金属 TMO₂ 层在钠离子脱出或 Na⁺/Li⁺ 交换后发生滑移形成八面体位置, 进而形成一种 ABACAB 堆砌的新 O2 相。关于 P2 型层状氧化物详细的结构演化过程如图 12 所示^[91]。

P2 型: P2 型 Na_xTMO₂ 氧化物的晶体结构如图 12

所示^[91], 其氧化还原中心原子为储量丰富的 3d 过渡金属元素, 如 Fe、Mn、Co、Cu 等。钠离子位于 TMO₆ 层间的三棱柱位置。由于最初是富钠相, 这种材料可以释放出较高的比容量。例如, KOMABA 等^[93]报道的 P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ 通过引入电化学活性 Fe³⁺/Fe⁴⁺ 氧化还原对显示出高达 190 mA·h/g 的可逆容量, 通过锰替代部分铁来稳定 Fe⁴⁺, 最终获得高达 2000 W/kg 的功率密度。含钠量较高的 α -NaMnO₂(空间群 C2/m) 和 β -NaMnO₂(空间群 Pmnm) 可以分别在低温和高温环境下合成。由于 Mn³⁺(t_{2g}³e_g¹) 严重的 Jahn-Teller 畸变导致 NaMnO₂ 的容量衰减非常严重, 可采用 Mg 或 Li 部分替代 Mn 可以有效抑制 Jahn-Teller 效应^[94-95]。

Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ 具有较高的工作电压和比容量^[96]。但是 Na⁺ 脱出会引起 P2 相向 O2 相的转变并造成钠空位有序重排, 严重影响 Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ 的电压和容量。CAO 等^[97]采用电化学活性铜(II)取代过渡金属来稳定 P2 相, 形成 Na_{0.67}Ni_{0.3-x}Cu_xMn_{0.7}O₂ (x=0, 0.1, 0.2 和 0.3)。铜的引入不仅可以稳定晶体结构、克服不利相变, 从而抑制严峻的电压和容量衰减, 还可

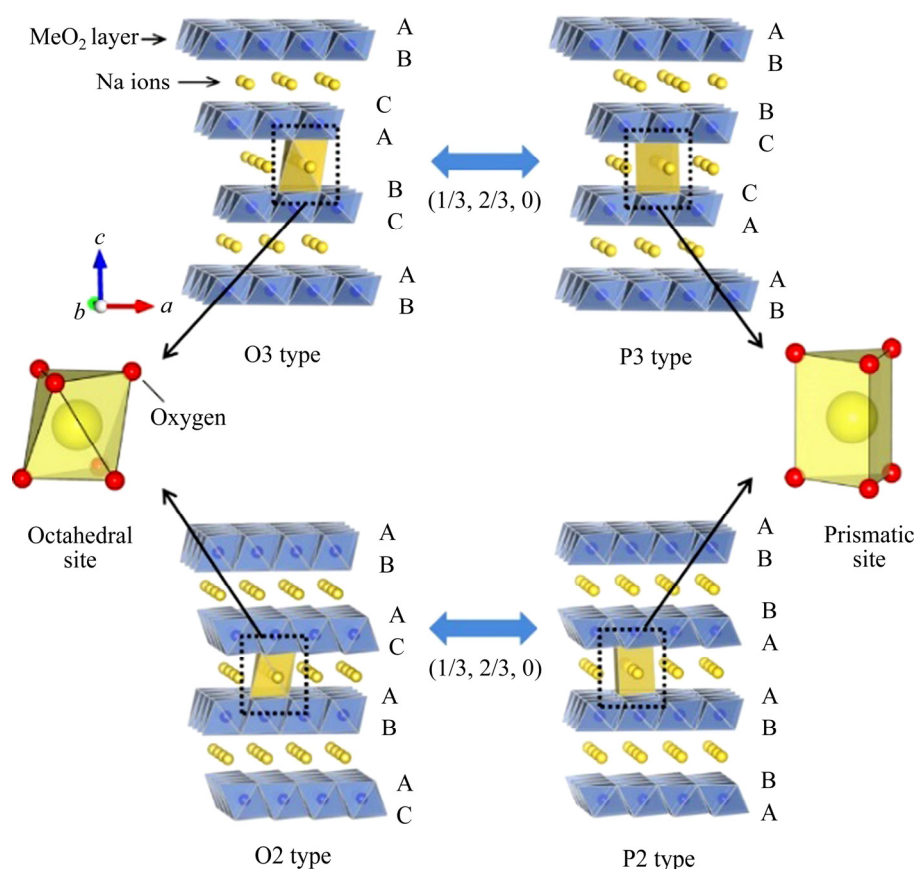


图 12 具有不同层状结构的钠离子电池层状氧化物材料及其钠脱出诱导的相转变^[91]

Fig. 12 Classification of Na-M-O layered materials with sheets of edge-sharing MeO₆ octahedra and phase transition processes induced by sodium extraction^[91]

以提供较高的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 氧化还原电位。因此, 制得的 P2 型 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 结构退化得到缓解, 且表现出良好的电化学性能。

由于 LiCoO_2 在锂离子电池中的成功应用, NaCoO_2 被认为是一种很有前途的钠离子电池正极材料。与 LiCoO_2 相比, NaCoO_2 显示出完全不同的电化学行为(如图 13 所示)^[98]。DELMAS 等^[98]对其在溶有 NaClO_4 (1 mol/L) 的碳酸丙烯酯电解液中的电化学行为进行了系统研究, 发现其具有复杂的相转变过程。最近, SCROSATI 等^[99]首次设计了一种由层状 P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 作为正极、石墨作为负极及醚类电解液组成的新型高功率钠离子全电池。在他们的全电池体系中, 正极表面形成的钝化层在接下来的钠化/脱钠过程中进一步稳定, 而醚类电解液的使用可以实现溶剂化钠离子的共嵌入。该正极材料在 0.2C 和 1C 的倍率下分别可以释放 100 和 80 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。即使在 10C 的大倍率下仍可以释放出约 70 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量和 2.9 V 左右的放电电压。此外, 基于正负极材料的总质量, 钠离子全电池在 2975 W/kg 的能量密度下可以获得 59.9 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 的能量密度。总之, P2 型 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 或其衍生物具有较高的可逆容量和良好的动力学行为, 但循环稳定性和钴/镍资源高成本的问题仍然是其大规模应用的主要障碍。

O3 型: 由交替排列在氧离子骨架结构中的过渡金属层和钠层组成, 其结构中氧离子的堆垛规律为 ABCABC, 如图 12 所示^[91]。以铁为八面体中心的 O3 型层状结构由于铁离子的迁移表现出较差的性能。例

如, 作为 O3 型层状结构代表的 NaFeO_2 由于在充电时 Na^+ 脱出, Fe^{3+} 会迁移到空的四面体位置, 使其储钠性能劣化(如图 14(a)所示)^[91]。这种迁移是不可逆的, 并且会随着截止电压的增加而变得更加严重。因此, 钠离子的固相扩散受到干扰, 致使 Na_xFeO_2 容量的急速衰减和电压窗口受限。为了克服这个问题, 使用 Ni、Mn 或 Co 离子部分取代 Na_xFeO_2 中的铁离子形成具有更宽的充放电电压窗口的 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$ 。在众多 O3 型材料中, $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ 显示出更稳定的电位平台和更优异的倍率性能^[100]。其优异的电化学性能归因于在脱钠过程中发生了 O3 到 P3 的相变, 形成具有快速离子电导率的 P3 相。金属离子微量掺杂也可以有效稳定二元/三元金属氧化物。特别是利用多金属离子的协同效应, 开发多金属氧化物。例如, LIU 等^[101]设计了 O3 型 $\text{NaMn}_{0.48}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$, 其中 Mg^{2+} 的加入不仅增大了层间距、提高了 Na^+ 的扩散动力学和倍率性能, 同时有效抑制了锰的 Jahn-Teller 效应。因此, 与无 Mg 掺杂样品相比, 在 5C 的倍率下可以获得 40 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量。

YU 等^[102]报道了一种采用乳液干燥法制备的层状 O3 型 NaCrO_2 材料用于钠离子电池正极材料(如图 14(b)所示)。含有 3.4%(质量分数)碳包覆量的 NaCrO_2 电极表现出优异的倍率性能, 在 50C(5.5 A/g)的倍率下可以得到高达 106 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 相当于 0.5C(55 mA/g)时容量的 87%。即使在 150C(16.5 A/g, 放电时间 27 s)的超高倍率下, 依然可以获得 99 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高放电比容量。用此 NaCrO_2 正极与硬碳负极匹配的钠

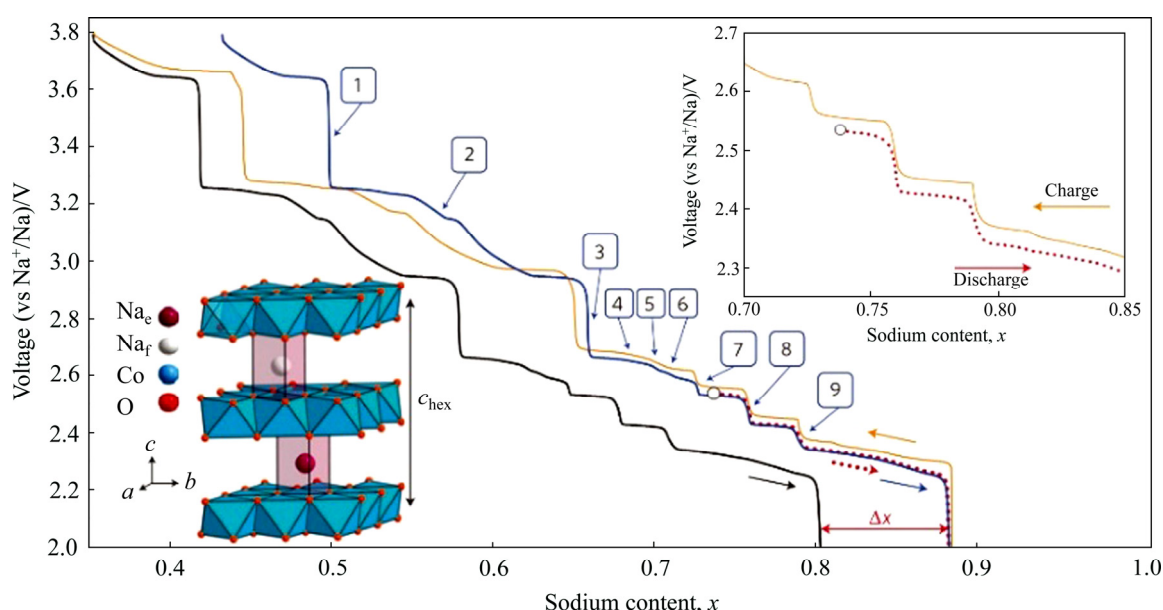


图 13 Na//P2- Na_xCoO_2 电池的恒流充放电曲线及结构图^[98]

Fig. 13 Galvanostatic cycling curve of a Na//P2- Na_xCoO_2 battery giving an overview of phase diagram^[98]

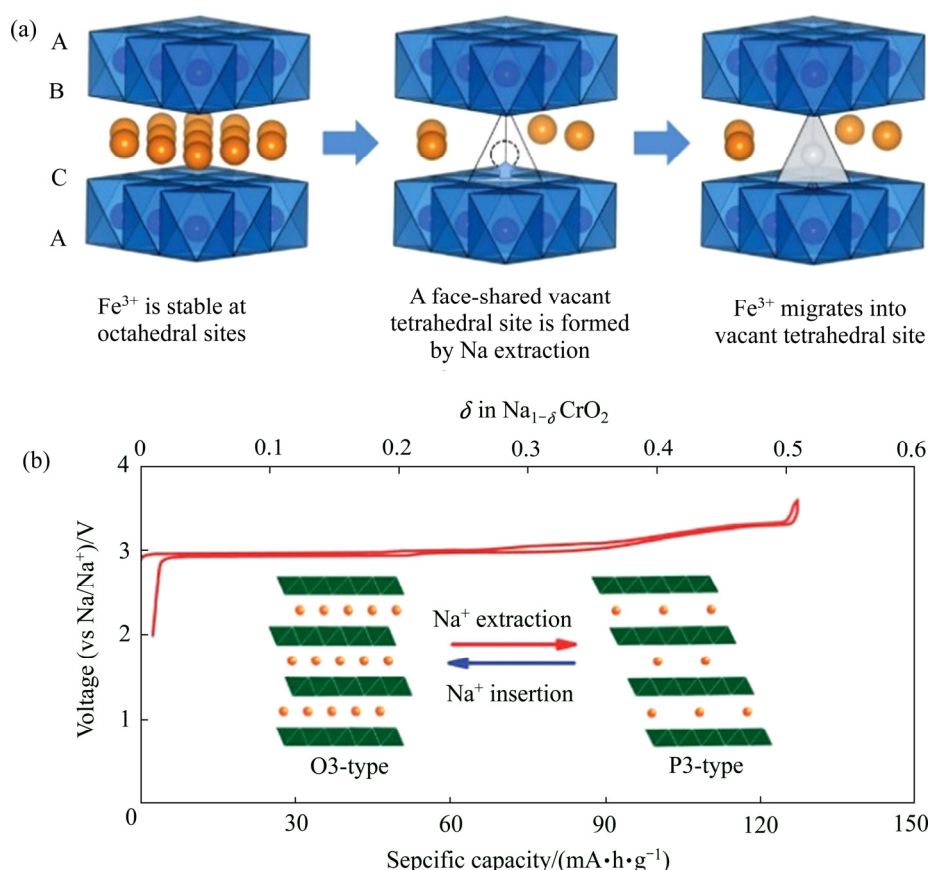


图 14 O3 型 NaFeO_2 中钠离子脱出时铁的迁移过程^[91](a), NaCrO_2 的充放电曲线(插图: 钠离子脱嵌过程中的结构演变)^[102](b)
Fig. 14 A proposed mechanism of iron migration process in O3 type NaFeO_2 during sodium extraction^[91](a), charge and discharge profile of NaCrO_2 (inset: structure revolution during Na^+ de/insertion)^[102](b)

离子全电池也表现出优异的性能。

2) 隧道结构氧化物

由于钠、锰元素的价格低廉, 具有隧道结构的 Na_xMnO_2 被认为是具有广泛应用前景的正极材料。目前被研究较多的化合物是 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 在其晶体结构中钠离子分布于大 S 形隧道和小五角形隧道中(如图 15(a)所示)^[103]。其中只有较大的 S 形隧道提供大尺寸钠离子的扩散路径。在充放电过程中, 隧道型 Na_xMnO_2 在 x 于 0.22~0.66 的范围内发生一系列相变(如图 15(b)所示)^[104]。

研究发现 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 很容易形成单晶纳米棒形貌, 这缩短了电子和 Na^+ 的输运路径, 为 Na^+ 的脱嵌提供有利的保障。ZHOU 等^[105] 早前报道了采用水热法成功合成了单相 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 在高倍率下没有明显的容量衰减。LIU 等^[106] 研究了煅烧温度对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电化学性能的影响, 发现 900 °C 是最佳煅烧条件, 得到的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 纳米线更长、更细。电池测试结果显示, 此正极材料在 20C 的倍率下可以输出 99 mA·h/g 的比容量。LI 等^[104] 在酸性还原环境中得到了沿着[001]

方向生长的二维 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。与一维结构相比, 这种二维结构垂直于 Na^+ 的脱嵌路径将抑制表面缺陷的形成, 提高振实密度和 Na^+ 的脱嵌速率。因此, 这种材料在 10C 的倍率下可以释放出 96 mA·h/g 的比容量。隧道结构 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 优异的电化学性能归因于其开放式的结构, 能够承受 Na^+ 脱嵌过程中的多级相变, 这使得 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 成为一种很有前途的钠离子电池正极材料。

2.1.2 普鲁士蓝类似物

普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogues, PBAs) 具有良好的结构稳定性和开放的通道结构, 是一种适合于钠离子可逆脱嵌的宿主材料(如图 16(a)所示)^[107]。尽管如此, PBAs 的实际电化学性能严重受相纯度、结晶性、缺陷、含水量和碳修饰等因素的影响。 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (FeFe-PB) 是一种被广泛研究的具有较强电化学性能的配位材料。以具有三方晶系的 $\text{Na}_{1.92}\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 为正极、硬碳为负极的钠离子全电池随着倍率的增加没有明显的电压衰减^[108]。

为了充分利用 PBAs 中的两电子氧化还原反应,

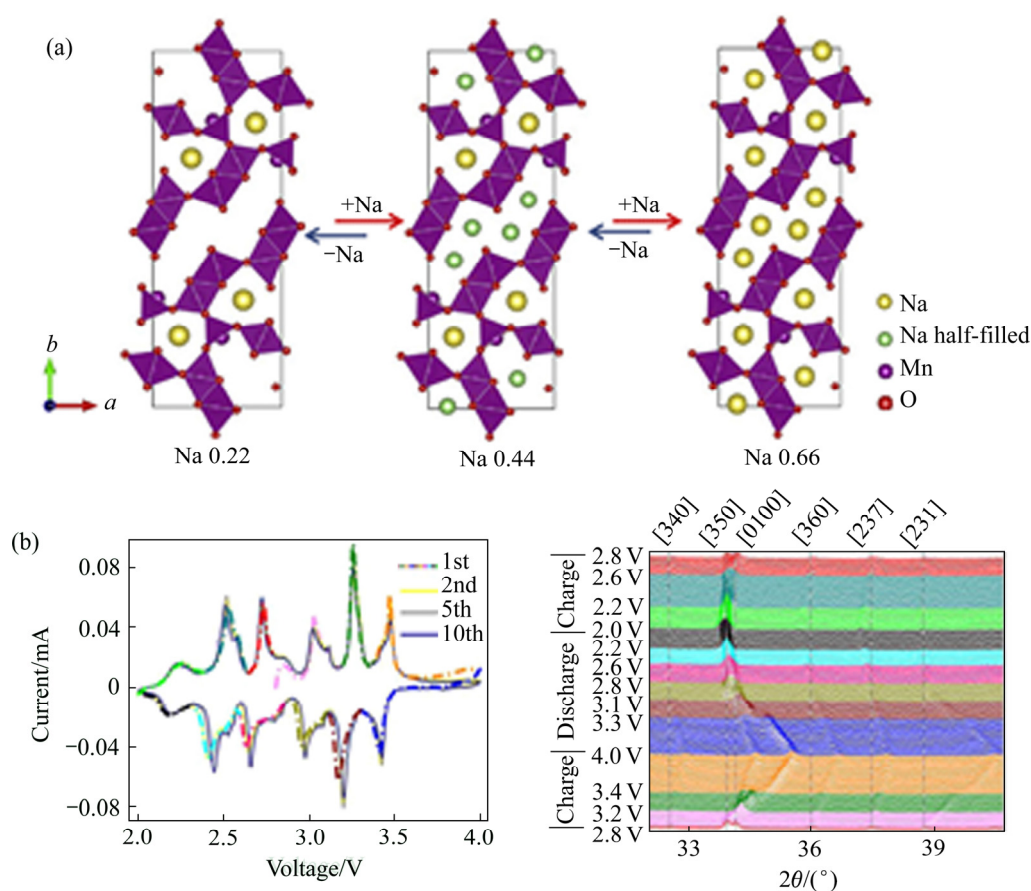


图 15 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 在钠离子脱嵌过程中的相变^[103](a), $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极的循环伏安曲线和原位 XRD 谱^[104](b)

Fig. 15 Illustration of phase transformation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ upon sodiation and desodiation process^[103](a), cyclic voltammograms and in situ evolution of XRD pattern of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode^[104](b)

有研究者采用结构修饰构建稳定的表面层来保护体相结构, 制备高质量的 PBA 纳米晶 $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ (HQ- NaFe), 晶体骨架中有少量的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位, 进一步为 Na^+ 和电子转移提供了充足的通道, 有效维持了循环过程中的晶体结构完整性, 并提升了材料的倍率性能^[109]。DOU 等^[110]将均匀的 PBA 立方体嵌入导电碳基体中, 保证了 PBA 晶体与碳之间的紧密接触, 制备了 $\text{Na}_{0.647}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 0.07 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}(\text{FeFe-PB@C})$ 复合材料, 引入碳是提高材料电导率。与未引入碳的样品相比, 这种 FeFe-PB@C 复合材料表现出高达 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量、优异倍率性能(90C 时可获得 $77.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量)和优异的循环稳定性(在 20C 时循环 2000 次容量保持率为 90%)。

研究表明, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 部分取代 PBA 晶格中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 可以提高氧化还原平台, 这就衍生出另一类钠锰(II)铁氰化物(II)($\text{Na}_{2-x}\text{MnHFC}$)。Mn 和 Fe 与 $-\text{CN}$ 基团的不同原子配位, 其中 Mn 配 N、Fe 配 C、Fe 离子处于低自旋态, 而 Mn 离子处于高自旋态。目前,

许多高质量的 PBA 晶体都是通过水热法或控制缓慢的化学沉淀法在水溶液中合成的, 在晶格间隙中会有一些的层间水, 这在其长时间循环过程中会产生一系列不利影响, 例如, H_2O 分子占据间隙位置会抑制 Na^+ 的嵌入, 水的分解会降低库仑效率和循环寿命。GOODENOUGH 等^[111]试图通过干燥来解决这个问题, 他们发现从 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的结构中去除层间 H_2O 会生成一种新的脱水相, 并表现出优异的电化学性能。当充放电倍率为 20C 时, 半电池的放电比容量为 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

其他同类化合物 $\text{Na}_x\text{MFe}(\text{CN})_6$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Cu}$ 等), 如 $\text{Na}_2\text{Co}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 与 FeFe-PB 结构类似, 他们同样拥有两个氧化还原位点 (M, Fe), 所以作为钠离子电池正极材料具有 2 个 Na^+ 的存储容量, 可提升循环寿命和工作电压。从图 16(b) 可以看出, PBA 结构中的铁被钴和镍取代后对其电化学性能的影响情况, 材料的循环稳定性和工作电位明显提高^[112]。PBAs 材料目前较大的挑战在于, 在循环

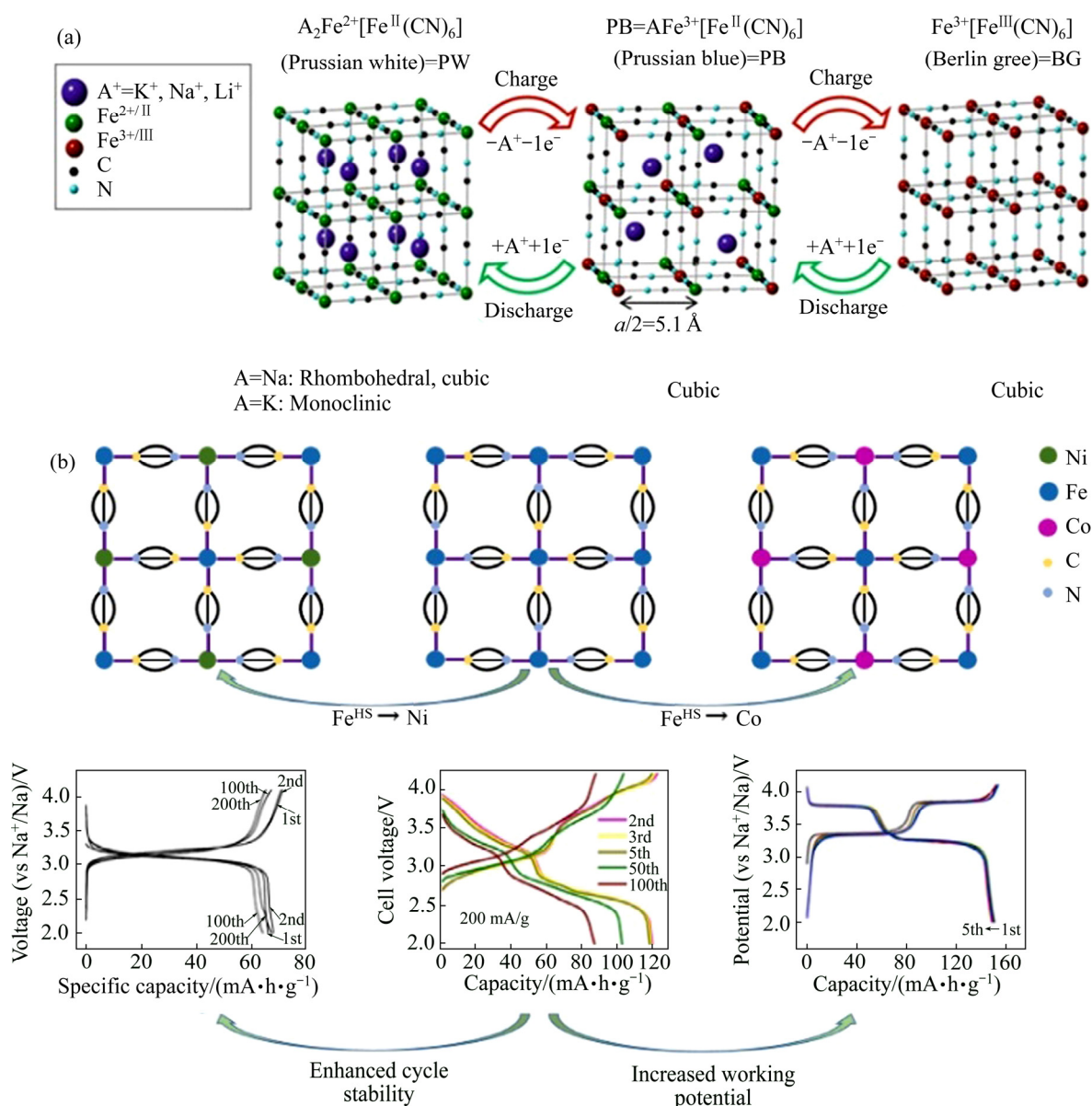


图 16 普鲁士蓝的结构及其相应的氧化(柏林绿)和还原(普鲁士白)产物^[107](a), 通过高自旋位点的元素变化来改变普鲁士蓝的电化学性能^[112](b)

Fig. 16 Prussian Blue structure and its corresponding oxidized (Berlin Green) and reduced (Prussian White) species^[107](a), Electrochemical performance modifications of PBAs through elemental variation in high-spin sites^[112](b)

过程中, 容易形成空位导致电子导电性较低、且易发生骨架坍塌和晶格无序^[109]。

2.1.3 磷酸盐类

磷酸盐、氟磷酸盐类聚阴离子化合物晶体结构由强共价键构成的三维框架, 稳定性较高(如图 17 所示)。这类结构在 Na⁺插入/脱出过程中结构的重排较小, 强共价键合的聚阴离子基团使得电池的安全性和工作电压提高。但此类化合物中庞大的阴离子基团会导致其比容量偏低, 且由于聚阴离子将[MO₆]正八面体隔开, 也导致材料本征电子导电性较差。

1) NASICON 类化合物

NASICON 结构材料具有快速的 Na⁺传输通道, 作为电极材料、固态电解质等被广泛研究。NASICON 结构中 MO₆ 八面体和 PO₄ 四面体组成[M₂P₃O₁₂]骨架, 形成了三维互联的隧道结构和两种 Na⁺分布间隙位置(M1 和 M2)。通常这类化合物以热力学稳定的菱方晶系结构存在; A₃M₂(PO₄)₃ 中 A 为 Li、Na, M 为 Cr、Fe、Zr 时, 这类材料通常以单斜结构存在, 且在高温条件下表现出可逆的结构相变^[113]。NASICON 结构 Na_xM₂(PO₄)₃ (M=V, Fe, Ti, 0≤x≤3)作为电极材料由

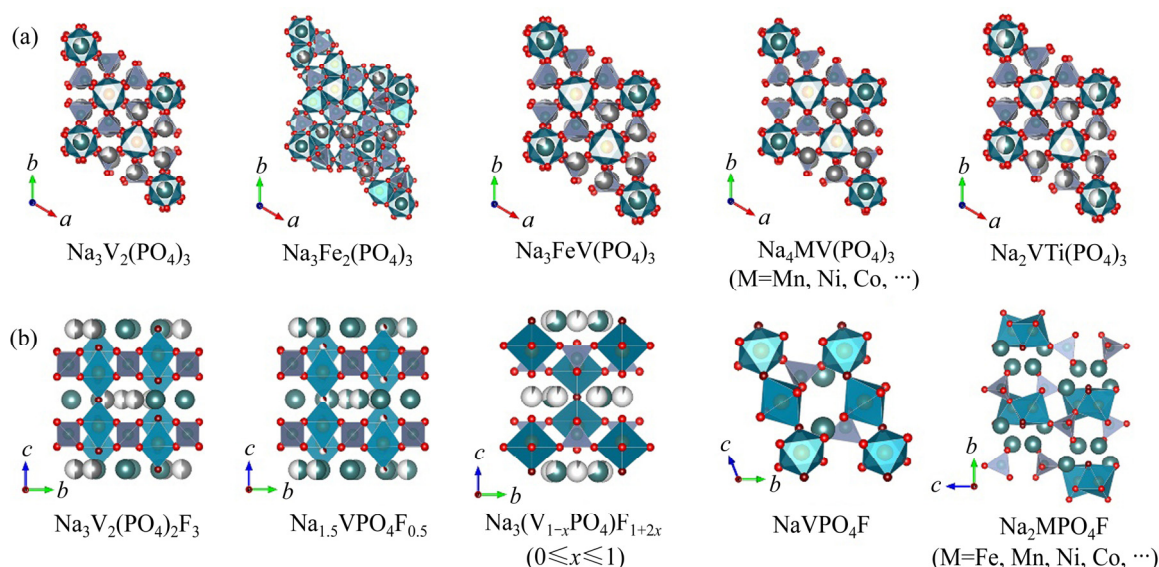


图 17 部分聚阴离子型化合物的体相结构: (a) 磷酸盐类; (b) 氟磷酸盐类

Fig. 17 Crystal structure of polyanionic compounds: (a) Phosphate; (b) Fluorophosphates

于具有长循环寿命和高倍率性能, 受到了广泛的关注和研究。

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是最具代表性的 NASICON 结构材料, 受到广泛的关注^[114]。CHEN 的团队^[115]首次报道了一步固相法制备碳包覆 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 表现出 3.4(vs Na^+/Na) 的电压平台。其首圈充放电比容量分别为 98.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 93 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 表明碳包覆可以有效改善 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的储钠性能。研究者通过多种谱仪分析、电化学测试、理论计算等手段探究了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Na^+ 的储存机理^[116-117]。结果表明, Na^+ 在 3.4 V 的脱出/嵌入是一种典型的两相反应机理。原位 XRD 分析显示(如图 18(a)所示)^[117], 随着 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Na^+ 的脱出, 其所有峰均保持不变, 峰的强度逐渐变弱, 说明 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 之间存在典型的两相反应。通过实验结果结合第一性原理计算的研究表明^[118]: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构中沿着 x 、 y 方向的两条通道和另一条弯曲的迁移通道构成了其三维的离子输运路径(如图 18(b)所示)^[118]。

尽管 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有结构稳定、工作电压较高等优点, 但低电导率依然是其商业应用的主要缺陷。为了克服这个缺点, 主要集中在优化合成路线、表面包覆改性、元素掺杂等。LIANG 团队^[119]通过溶胶-凝胶法制备了一种被导电碳层均匀包覆的片状纳米 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。这种新材料具有快速的离子和电子传输速率, 表现出优异的电化学性能, 包括高的可逆容量、优异的倍率性能和良好的循环稳定性。最近, 该团队还通过水热法制备出一种由纳米片组装而成具有分级

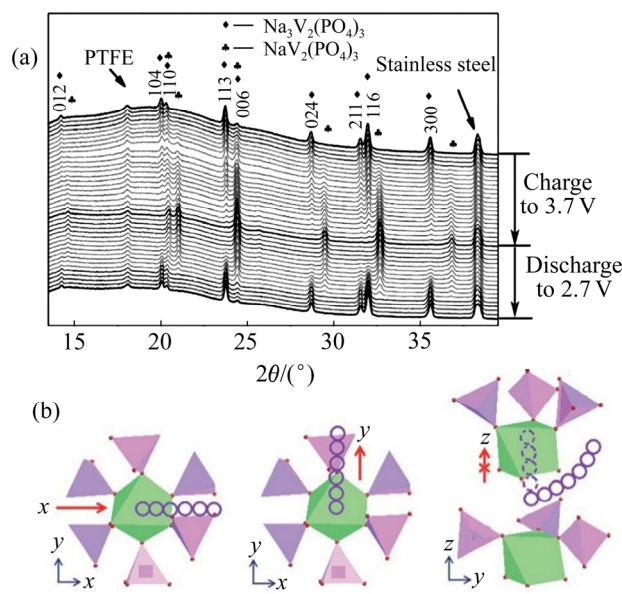


图 18 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}$ 电池在 2.7 V 与 3.7 V 电压范围内以 $C/10$ 的电流密度循环时的原位 XRD 谱^[117](a), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中沿着 x 、 y 和 z 方向的 Na^+ 迁移路径^[118](b)

Fig. 18 In-situ XRD patterns of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}$ cell cycled between 3.7 and 2.7 V at a current rate of $C/10$ ^[117](a), possible Na ion migration paths in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ along x , y and curved z directions^[118](b)

微球结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, 其表面被氮掺杂的碳涂层紧密包覆^[120]。通过对反应时间和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体浓度的研究提出了分级微球的生长机制(如图 19 所示)。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 分级微球展现出优异的循环稳定性和倍率性能, 在电流密度为 20C 下, 经过长循环

10000 圈后容量保持率为初始容量的 79.1%。在 100C 时的放电比容量为 99.3 mA·h/g, 这种包覆氮掺杂碳涂层的分级微球结构, 不仅增强了其结构稳定性而且构筑了电子/离子双连续扩散通道, 提高了电子导电率和离子扩散率, 从而获得了优异的电化学性能。

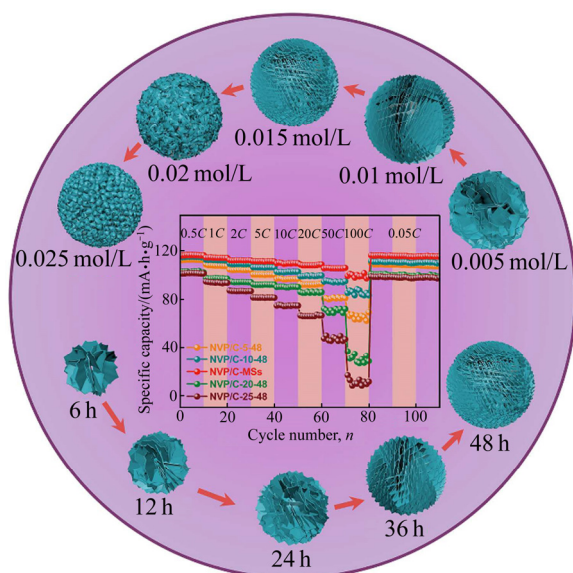


图 19 水热法制备的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 分级微球的生长机制和倍率性能^[120]

Fig. 19 Schematic illustration of formation process for hierarchical microspheres and corresponding rate performance^[120]

碳包覆的成功引入, 促使研究者们构筑石墨烯包覆层的研究。LIANG 团队^[121]通过熔融烃辅助固相反应法成功构筑了一种三维石墨烯笼子, 将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

纳米片裹覆其中, 构筑出一种特殊纳米阵列材料(如图 20 所示)。三维石墨烯笼子有效抑制了高温热处理过程 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米片生长, 始终保持纳米尺度, 从而有效抑制材料充放电过程中的体积变化、防止其团聚, 同时还可以高速输送钠离子和电子到每个活性纳米颗粒表面, 缩短了充放电过程中钠离子的扩散距离。从而真正发挥纳米结构电极材料的动力学优势, 实现兼具高容量和高倍率性能的钠离子电池正极材料。此外, 将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米片阵列材料刻蚀后可得到富含缺陷的笼子状三维石墨烯材料, 该材料作为钠离子电池负极, 表现出优异的储钠性能。

元素掺杂是优化 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的另一有效手段。例如, 将 K^+ 掺杂到 Na^+ 位点可以提高 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的倍率性能, 因为 K^+ 的原子尺寸比 Na^+ 的大, 可以显著增大沿 c 轴的晶格间隙, 从而增加 Na^+ 的扩散通道。因此, $\text{K}_{0.09}\text{-Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在 5C 时具有 82 mA·h/g 的可逆容量^[122]。钒位点的金属掺杂也会影响 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能, GOODENOUGH 等^[123]研究了通过过渡金属取代得到的一类 $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), 发现 NASICON 结构在重复的 Na^+ 脱出/嵌入后可以很好地保持, 其中 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 作为正极材料, 检测到其在 3.3 V 和 3.6 V 处存在两个明显的电压平台, 分别对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原。 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 拥有优异的电化学性能和稳定结构, 是一种具有应用前景的正极材料。YANG 等^[124]发现, Mg^{2+} 对 V^{3+} 进行掺杂并没有改变 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构, 而且能有效地提高离子/电子的电导率, 从而提高倍率性能。

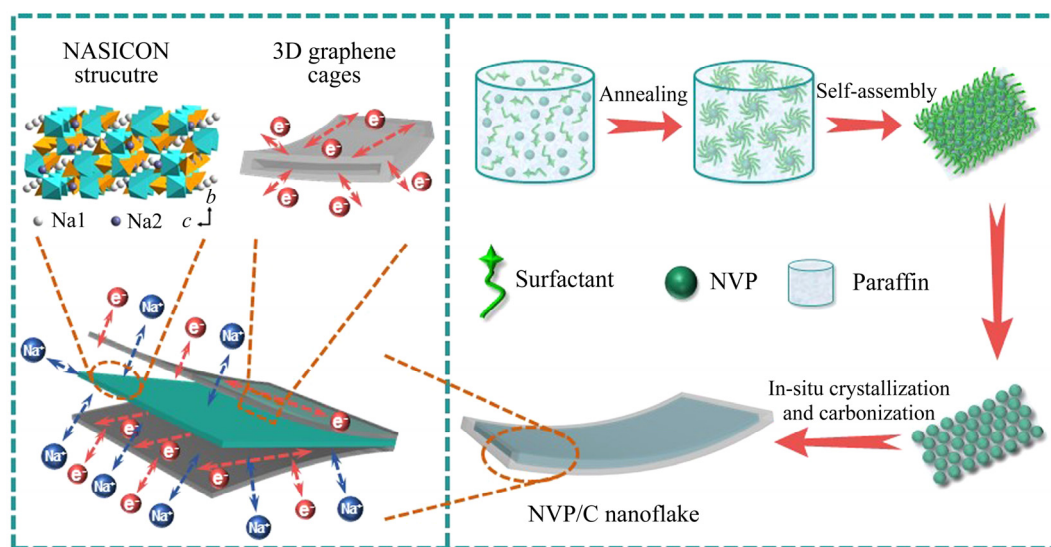


图 20 三维石墨烯纳米笼封装 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的示意图^[121]

Fig. 20 Schematic illustration of fabrication of 3D graphene capped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[121]

2) 氟磷酸盐

提高正极材料的工作电压是提高钠离子电池能量密度的另一种有效手段。正极材料的工作电压和其过渡金属氧化还原对的电势直接相关。通过体相结构设计, 调控过渡金属氧化还原对, 调控正极材料阴离子基团的电负性都可以调控正极材料的工作电压。例如, 通过调控磷酸盐、氟磷酸盐、混合磷酸盐等聚阴离子基团, 可以将 Fe 离子的氧化还原电位由 2.8 V 提升至 3.4 V(如图 21 所示)^[125]。由于 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团的强诱导效应和 F 的高电负性, 氟磷酸盐具有较高的工作电压。

近年来, 研究人员开发并深入研究了多种氟磷酸盐钠离子电池正极材料, 如 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ 等, 其中 NASICON 结构 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 具有优异的电化学性能, 受到广泛关注。其晶体结构属于四方晶系的 $P4_2/mnm$ 空间群(如图 17(b)所示), 其中 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体相互桥接构成三维框架, 在(110)和(001)方向有 Na^+ 的快速迁移通道。KANG 等^[126]采用理论计算与实验相结合进一步研究了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 的反应机理。结果表明, Na^+ 是通过单相反应在宿主材料中可逆脱嵌, 且 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 的晶体结构非常稳定。进一步通过第一性原理计算揭示, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 结构中的两个 Na^+ , 即 Na(1)和 Na(2)通过两步电化学过程可逆脱嵌^[127]。从图 22(a)和(c)进一步说明了氧化还原的相变过程及其晶体结构中 Na^+ 的分布情况^[128]。普遍认为 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ 结构中只有两个 Na^+ 参与反应, 而第三个 Na^+ 不具电化学活性。最近, TARASCON 团队通过设计一种无序 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料成功激活了其结构中的第三个 Na^+ ^[129]。从图 22(b)可以看出,

此材料在 1~4.8 V 的电压范围内可以可逆脱嵌 3 个 Na^+ , 最后一个是在 1.6 V(vs Na^+/Na)电压处重新嵌入的。以此无序 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料作正极、硬碳作为负极的钠离子全电池能量密度有望提升 15%~20%。

基于体相结构设计研究者们还开发了一系列位于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3(x=0)$ 和 $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}(x=1)$ 之间的混合价态 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ 化合物。KANG 等^[130]采用非原位 XRD 和同步辐射技术发现 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ 材料中的电化学 Na^+ 脱嵌为固溶体行为, 且 V 的氧化态为 +3.8。此外, 造成多电子转移的因素有: 1) 不同的氧含量导致 4.5 V(vs. Na^+/Na)以下不同的 Na^+ 脱出量; 2) $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 和 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 氧化还原电位的不同会造成工作电压阶跃。KANG 等^[130]设计了一种新型正极材料 $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$, 此材料的理论能量密度约为 600 W·h/kg, 对应于 $\text{V}^{3.8+}/\text{V}^{5+}$ 氧化还原对相当于每个晶胞中有 1.2 个电子转移。电化学测试结果显示此 $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ 正极材料具有优异的循环稳定性, 经过 100 次循环容量保持率为 95%, 500 次循环后可以保持 84% 的比容量。针对氟磷酸盐正极材料本征电子导电性差的缺陷, 研究人员通过导电碳修饰、结构调控等手段进行了系列改性研究^[131-132]。

2.2 碳基负极材料

钠离子电池负极材料的工作电压一般要求在 0~1 V(vs. Na^+/Na)之间。石墨是一种非常成熟的锂离子电池负极材料, 但不适用于钠离子电池。金属钠作为负极材料, 会带来一系列不利因素, 包括熔点低易引发短路、枝晶生长、安全性难以保障等。目前应用于储钠负极的主要材料, 包括非石墨碳材料、合金、氧化

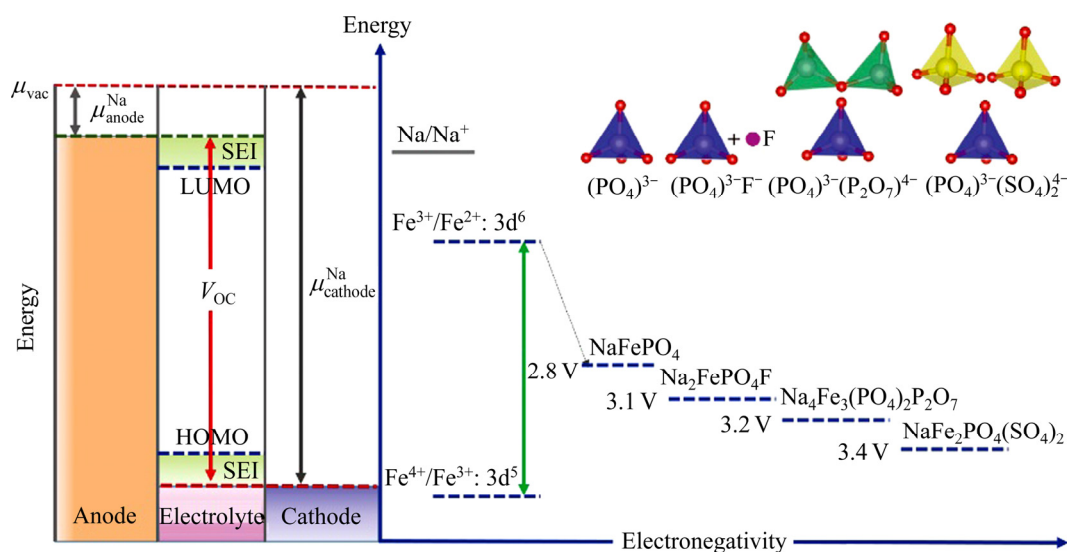


图 21 钠离子电池铁基聚阴离子正极材料的能量图解^[125]

Fig. 21 Schematic derivation of energy diagram of iron-based mixed polyanion cathode materials for sodium-ion batteries^[125]

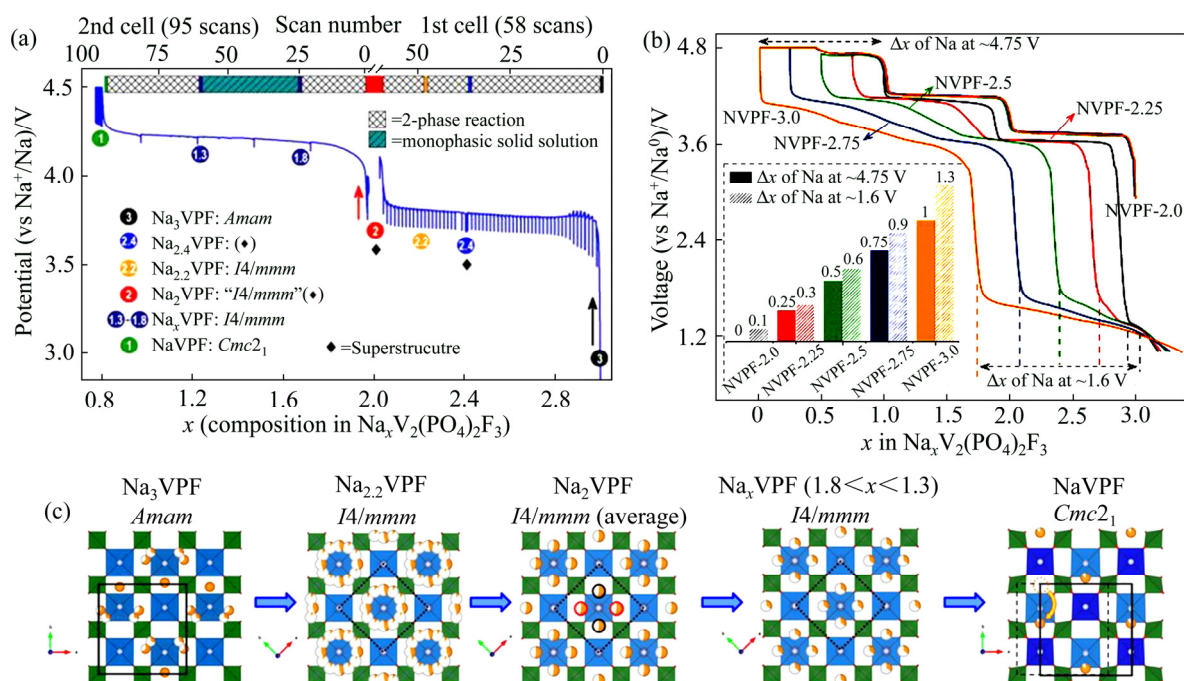


图 22 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 中 Na^+ 脱出过程中的电压-成分曲线^[128](a), 无序相 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 中激发第三个 Na^+ 的电化学活性^[129](b), 基于 Rietveld 精修获得不同 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 脱钠相的钠分布情况^[128](c)

Fig. 22 Potential-composition electrochemical curves obtained upon Na^+ extraction from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ^[128](a), trigger activity of the third sodium electrochemically via formation of a disordered $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ phase^[129](b), sodium distribution obtained from Rietveld refinement of different phases upon sodium extraction from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ^[128](c)

物/硫化物/硒化物及磷基材料等^[133]。负极材料的储钠机理主要有插层反应、转化反应和合金化反应等。

非石墨碳基材料具有资源丰富、钠嵌平台低和循环稳定性佳等优点, 被认为是一种很有前途的负极材料, 主要包括软碳、硬碳和石墨烯^[134]。软碳和硬碳均为非晶态碳, 缺乏长程有序结构。它们由随机分布的石墨化微畴、扭曲的石墨烯片和之间的空隙组成。这种随机分布和交联的石墨微畴结构特征, 有利于保持非晶态结构, 不易转变为石墨化结构^[135]。硬碳即使在高达 2500 °C 以上的温度也不会石墨化, 而软碳在高温下会发生石墨化转变。石墨烯具有丰富的缺陷位点和较大的比表面积, 为钠离子存储提供了良好的环境。但是其储钠行为主要表现为表面吸附, 导致库伦效率较低^[136]。此外, 石墨烯复杂的合成路线和高昂的成本限制了其大规模使用。

软碳在钠离子脱嵌过程中表现出倾斜的电位曲线, 其氧化还原电位较高(>0.5 V)、首次库伦效率较低(≈60%), 且可逆容量较低(200 mA·h/g)^[137]。JI 等^[138]报道了一种茚四甲酸二酐(PTCDA)热解的软碳, 其比容量可达 200 mA·h/g。在钠离子嵌入过程中, 碳层间距从 0.36 nm 迅速膨胀到 4.2 nm(如图 23(a)所示)。他

们认为较高的钠离子脱嵌电势与软碳局部结构缺陷有关, 而离子脱嵌引起的宏观体积应变是造成其库伦效率偏低的主要原因。软碳材料的储钠容量主要是由高电位区贡献的, 有利于缓解钠枝晶、极化和 SEI 膜的形成, 但高电位的负极材料会导致全电能量密度偏低。

硬碳由于容量高、电位低等优势, 被认为是最有前途的储钠负极材料。硬碳材料在高电位斜坡区和低电位平坦区均表现出强的储钠能力。DAHAN 等^[139]较早报道了葡萄糖热解碳的电化学储钠行为, 其可逆容量为 300 mA·h/g。硬碳材料表现出的高可逆容量和低工作电压引发了研究人员对其广泛的研究。TIRADO 等^[140]报道了间苯二酚和甲醛热解碳, 可逆容量为 285 mA·h/g, 且大部分容量贡献集中在 0.2 V 以下。CAO 等^[141]报道了聚苯胺热解中空碳纤维, 其初始比容量为 251 mA·h/g, 循环寿命超过 400 圈, 优异的储钠性能得益于高比表面积提供的充足活性位点和扩大的层间距助力钠离子存储。JI 等^[142]采用碳量子点为前驱体制备了三维多孔碳骨架, 用于钠离子电池负极材料表现出优异的倍率性能(如图 23(b)所示)。

硬碳负极的充放电曲线中包括倾斜区和平台区, 关于二者的储钠机制存在争论, 主要包括两种观点:

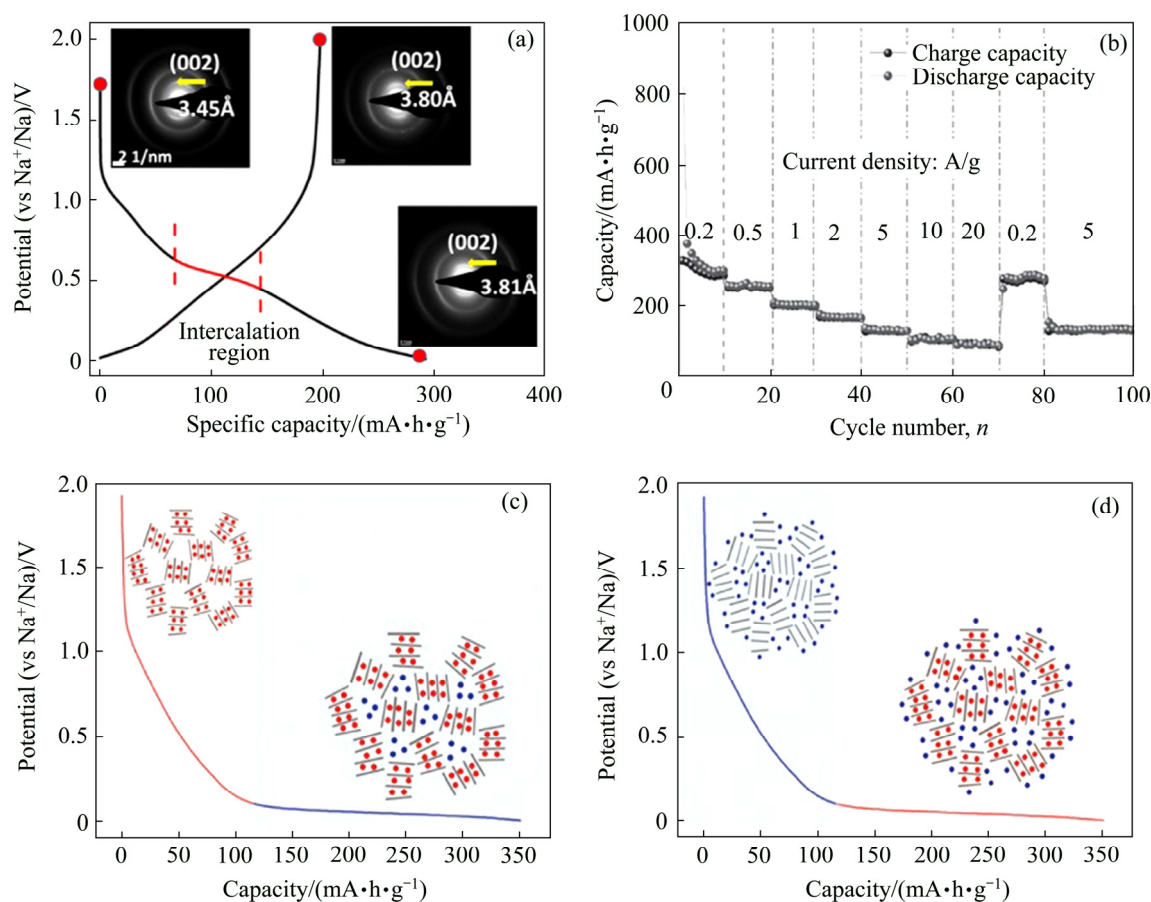


图 23 软碳在 20 mA/g 电流密度下的首次嵌钠/脱钠曲线^[138](a), 三维多孔碳框架的倍率性能^[142](b), “嵌入-吸附”机理和“吸附-嵌入”机理^[143](c)、(d)

Fig. 23 First-cycle sodiation/desodiation profiles of soft carbon at 20 mA/g^[138](a), rate capability of 3D porous carbon frameworks anode^[142](b), “intercalation-adsorption” mechanism and “adsorption-intercalation” mechanism^[143]((c), (d))

“嵌入-吸附机理”和“吸附-嵌入机理”(如图 23(c)和(d)所示)。“嵌入-吸附机理”是由 DAHN 和 STEVENS^[139]最先提出的,他们发现葡萄糖热解碳在锂/钠离子电池中的充放电曲线非常相似。因此,他们认为硬碳材料中的钠离子存储机制与锂离子的类似,即高电位斜坡区对应钠离子在碳层间的嵌入和脱出,低电位平台区对应钠离子在缺陷处的吸附和脱附。CAO 等^[141]在实验中发现,对于同一前驱体,低温热解碳的微孔较多,但表现出较少的平台容量,而随着热解温度的升高,硬碳中的微孔减少,但平台容量逐渐增加,这种现象与“嵌入-吸附机理”相矛盾。他们提出了另外一种“吸附-嵌入机理”,即高电位斜坡区对应钠离子的吸附和解附,低电位平台区对应钠离子在碳层间的插入和脱出。近年,他们还采用原位 XRD、NMR 及电子顺磁共振等,进一步证明了硬碳中的“吸附-嵌入机理”^[143]。在放电过程中,钠离子首先吸附在硬碳的表面活性位点上,导致电压曲线表

现为倾斜。随后,钠离子嵌入适当间距的碳层中形成 NaC_x 化合物,表现出类似锂离子嵌入石墨的平坦的电压平台。这一机理表明,钠离子的储存能力取决于适当的碳层间距,而不是微孔结构。因此,减少微孔降低了硬碳负极的比表面积,有助于提高硬碳负极的初始库仑效率。他们通过降低微孔结构和控制碳层间距,将硬碳负极的首次库仑效率提升至 86.1%,可逆容量高达 $362 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,且低于 0.1 V 的平台容量为 $230 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[143]。

异质原子掺杂是一种扩大层间距离、提高表面润湿性和调整硬碳电子特性的有效途径^[144]。目前, B、N、S 和 P 等被掺杂在碳质材料中,有效提升了碳基材料的储钠特性^[145]。II 团队^[142, 146]在钠离子电池碳负极材料方面的研究取得一系列重要进展。他们用乙醛和氢氧化钠为原料,通过室温静置反应制备了富含含氧官能团的批量制备碳量子点及其衍生碳材料的方法。该方法产量高、操作简便、成本低廉。合成的碳

量子点在磷酸二氢钠的辅助作用下,通过高温热处理可自组装形成大面积的磷掺杂碳纳米片。该材料展现了优异的储钠性能。在 0.1 A/g 的电流密度下,其可逆比容量为 328 mA·h/g,在 20 A/g 的超大电流密度下,其可逆容量高达 108 mA·h/g。在 5 A/g 的大电流密度下,5000 个循环后其可逆比容量仍保持在 108.8 mA·h/g。此外,多种异质原子掺杂碳材料的储钠行为也被广泛地深入研究^[136, 147-148]。大量的研究工作使碳基材料的储钠性能得到了长足的改善,成为一种最具应用潜质的钠离子电池负极材料。

3 水系锌离子电池关键材料

金属锌具有资源丰富、无毒以及易加工,且在水系电解液中能稳定存在;水系电解液能从根本上解决有机电解液易燃的安全问题,且其离子电导率(约 1 S/cm)比有机系电解液($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ S/cm)高了两个数量级;水系电解液廉价,且避免了严格的电池组装条件,降低电池整体成本;水系电解液毒性低,对环境友好。1988 年,SHOJI 等^[149]首次报道了使用硫酸锌溶液作为电解液的水系锌-二氧化锰电池,开启了水系锌离子电池的研究之路,成为高安全、低成本、环保理想的储能电池新体系^[150]。该体系主要挑战是缺少能提供高容量和良好结构稳定性的正极材料以及具有高效锌离子沉积/剥脱的锌负极^[151]。目前报道的水系锌离子正极材料主要包括:锰基氧化物、钒基氧化物、普鲁士蓝及其类似物、聚阴离子型化合物、chevrel 相化合物、有机正极材料等(如图 24 所示)^[152]。其中,锰基氧化物和钒基氧化物因资源丰富、制备方法简单、

放电比容量高等优点,被认为是最有前景的水系锌离子电池正极材料^[153]。

3.1 水系锌离子电池正极材料

3.1.1 锰基氧化物

锰基(Mn)氧化物具有成本低、储量丰富、环境友好、无毒、价态多(Mn^0 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Mn^{7+})等特点。目前,开发用作水系锌离子电池正极的锰基氧化物主要包括:不同晶型的 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 ZnMn_2O_4 、 MgMn_2O_4 、 Mn_2O_3 等^[154-158]。 $[\text{MnO}_6]$ 八面体是锰基氧化物的基本构建单元,其通过角/边共享可获得不同结构的锰基氧化物。根据结构特征,锰基氧化物可分为隧道状材料、层状材料和尖晶石型材料。

1) 隧道状材料

$\alpha\text{-MnO}_2$:是最广泛研究的锰氧化物,其基本结构单元是由相邻的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体双链通过角共享形成的 $(2 \times 2) + (1 \times 1)$ 隧道结构(如图 25(a)所示)。目前报道的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在水系锌离子电池中的工作电压在 1.2~1.4 V vs Zn^{2+}/Zn 之间,其放电比容量一般大于 200 mA·h/g。KANG 等^[150]报道了由 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极、锌负极和弱酸性 ZnSO_4 水系电解液组成的 $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池在 0.5C 电流密度下获得 210 mA·h/g 的放电比容量。研究发现,该体系的储能机制是基于 Zn^{2+} 在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和锌负极之间的来回迁移,是一种典型的 Zn^{2+} 嵌入/脱出反应机制(如图 25(b)所示)。放电时, Zn^{2+} 从锌金属负极表面脱离,经过电解液,进入 $\alpha\text{-MnO}_2$ 结构,生成 ZnMn_2O_4 ;充电则相反。与 Zn^{2+} 嵌入/脱嵌反应机制不同,LIU 等^[20]认为 $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池是基于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 MnOOH 之间的化学转化反应的原理进行的。图 25(c)所示结果表明,在完全放电状态下也观察到 MnOOH 相,这是由于电解液中的 H^+ 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 反应生成的。与此同时,为了使系统达到电中性,剩下的 OH^- 会与 ZnSO_4 和 H_2O 反应,在正极表面生成 $\text{ZnSO}_4[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 化合物。同时,通过 2 mol/L ZnSO_4 电解液中的 Mn^{2+} 离子浓度分析,发现由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中 Mn 溶解到电解液中而导致容量显著下降(如图 25(d)所示)。但是在 10 次循环之后,容量的衰减速度逐渐减缓,这可能是由于随着循环的进行电解液中 Mn^{2+} 的浓度增加,从而抑制了 Mn 的溶解。因此,预先在电解液中加入一定量的 Mn^{2+} 将在 Mn 溶解和电解液中 Mn^{2+} 的再氧化之间提供适当的平衡,从而提高材料的稳定性(如图 25(e)所示)。因此, $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池在 5C 电流密度下表现出优异的循环稳定性,5000 次循环之后容量保持率为 92%(如图 25(f)所示)。

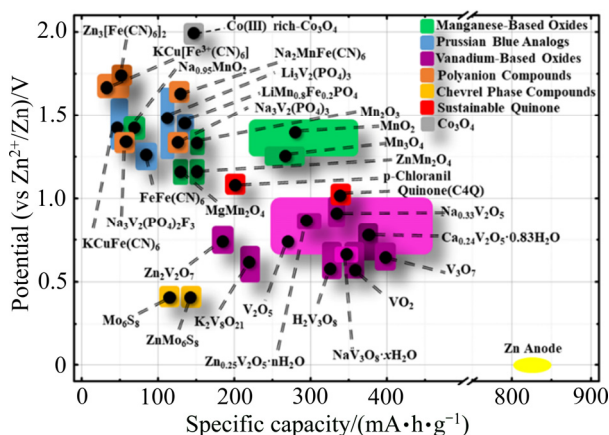


图 24 水系锌离子电池正负极电极材料^[152]

Fig. 24 Cathode and anode materials of aqueous zinc-ion batteries^[152]

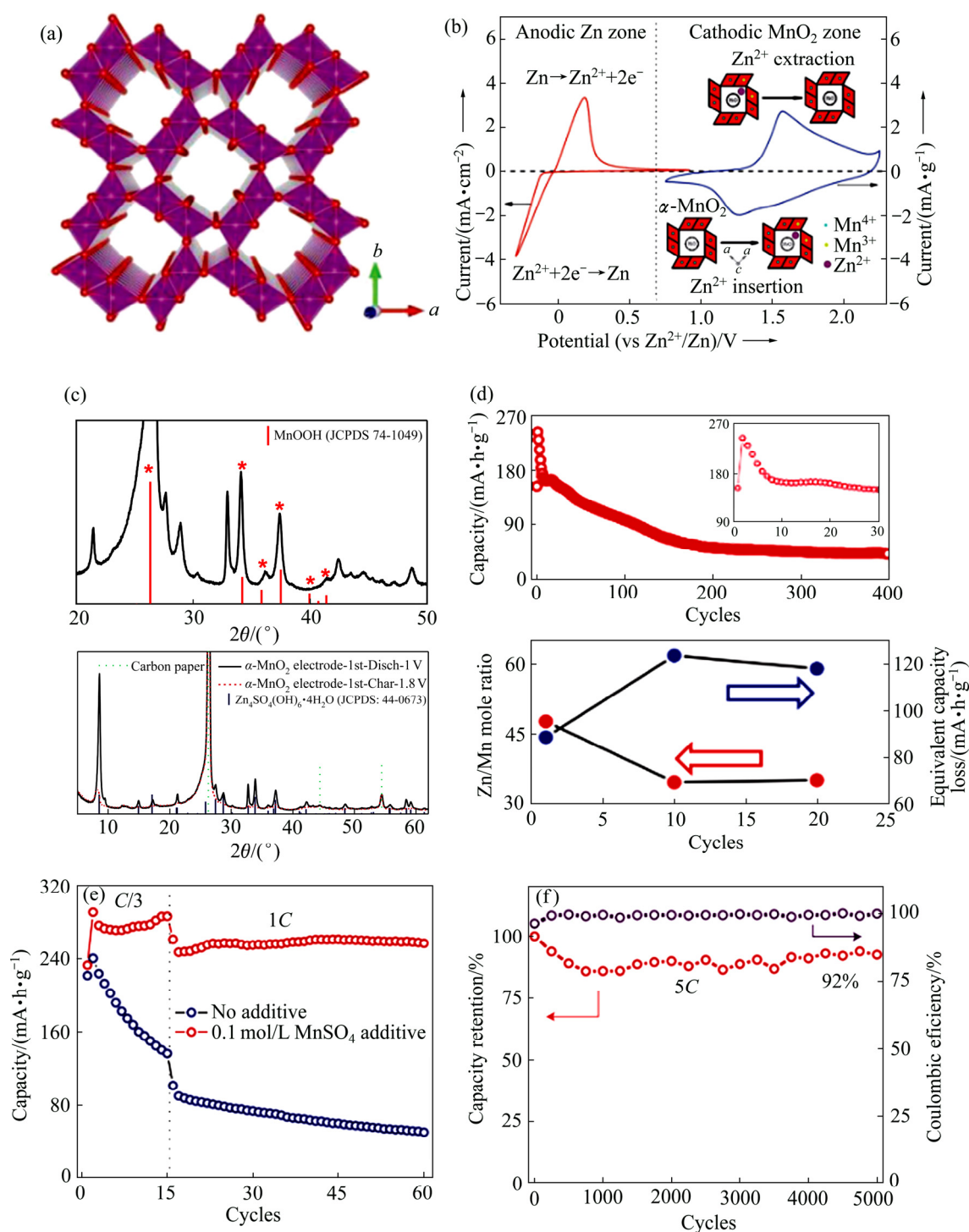


图 25 α - MnO_2 的晶体结构^[159](a), Zn/ α - MnO_2 电池的阳极和阴极扫描^[150](b), α - MnO_2 电极首圈放电到 1 V 和充电到 1.8 V 的 XRD 谱(c), α - MnO_2 电极在 C/5 (1C = 308 mA·h/g) 下的循环性能和在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中 Mn^{2+} 的浓度分析(d), 在 2 mol/L ZnSO_4 电解液加/不加 0.1 mol/L MnSO_4 添加剂的循环性能(e), Zn/ α - MnO_2 电池在有 MnSO_4 添加剂电解液中的长循环性能^[20](f)

Fig. 25 Crystal structures of α - MnO_2 ^[159](a), anodic and cathodic processes of Zn/ α - MnO_2 battery^[150](b), XRD pattern of α - MnO_2 electrode discharged to 1 V and charged back to 1.8 V in first cycle(c), cycling performance at C/5 (1C=308 mA·h/g) and elemental analysis of dissolved Mn^{2+} ions in the 2 mol/L ZnSO_4 electrolyte during cycling(d), cycling performance of α - MnO_2 electrodes with and without 0.1 mol/L MnSO_4 additive in a 2 mol/L ZnSO_4 aqueous electrolyte(e), long-term cyclic performance of a Zn/ α - MnO_2 battery using an electrolyte with a MnSO_4 additive^[20](f)

WANG 等^[155]基于 H^+ 和 Zn^{2+} 不同的嵌入热力学与动力学,指出在 $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池中存在新的反应机理,即 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入分别发生不同的工作电压平台的嵌入反应机理。从图 26(a)可以看出, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的放电恒电流间歇滴定曲线中, I 区和 II 区的总过电势不同,且 II 区(0.6 V)远大于 I 区(0.08 V)。由于施加电流后瞬间的电压跃变归因于欧姆和电荷转移电阻,而放电后电压逐渐变化主要归因于离子扩散,表明反应动力学 I 区要比 II 区的快。由于 H^+ 具有较小的半径,在动力学上比 Zn^{2+} 嵌入更具有优势,所以 I 区较小的过电势可能是由于 H^+ 的嵌入引起。由于二价 Zn^{2+} 与主晶格具有强的静电相互作用, II 区比较大的过电势很可能是因为 Zn^{2+} 的缓慢嵌入。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 0.2 mol/L MnSO_4 电解液(含 ZnSO_4 与不含 ZnSO_4)中的电化学反应测试结构(如图 26(b)所示),表明在不含 ZnSO_4 电解液中, 1.3 V 左右的电压平台消失。且在放电至 1.3 V 时只观察到典型的 MnOOH 相,而进一步放电至 1.0 V 时可同时观察到 ZnMn_2O_4 相(如图 26(c)所示),这也很好地证明了 I 区主要是 H^+ 的嵌入反应, II 区主要是 Zn^{2+} 离子的嵌入反应。

其他 $\alpha\text{-MnO}_2$ 基正极材料也有研究^[160-163]。MAI 等^[161]合成了石墨烯卷包覆的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极,石墨烯不仅提高材料的导电性,且有效缓解了材料的溶解。该材料在 0.3 A/g 电流密度下获得了 406.6 W·h/kg 的能量密度,并在 3 A/g 电流密度下经过 3000 次循环保持 94% 的放电比容量。最近,LIANG 团队^[163]通过调控锰酸钾的晶体内部结构,开发了一种 K^+ 离子稳定嵌入隧道空腔的 $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (如图 26(d)所示)。结果表明, K^+ 离子的稳定嵌入可以有效地缓解在循环过程中的锰溶解(如图 26(e)所示)。研究还证明材料中存在氧缺陷,加快了反应动力学(如图 26(f)所示)。因此, $\text{Zn-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 电池释放出大于 300 mA·h/g 的比容量, 398 W·h/kg 的能量密度(基于正极活性物质的质量),且在 1 A/g 电流密度下经过 1000 次循环无明显的容量衰减(154 mA·h/g)。

$\beta\text{-MnO}_2$: 是由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体单链共享一个顶点组成,形成了沿 c 轴的 (1×1) 隧道型结构(如图 27(a)所示),被认为是热力学上最稳定的 MnO_2 晶型。然而,该狭窄的隧道不利于 Zn^{2+} 离子的扩散。早在 2012 年, KANG 等^[150]研究表明,块体 $\beta\text{-MnO}_2$ 不具有储锌的电

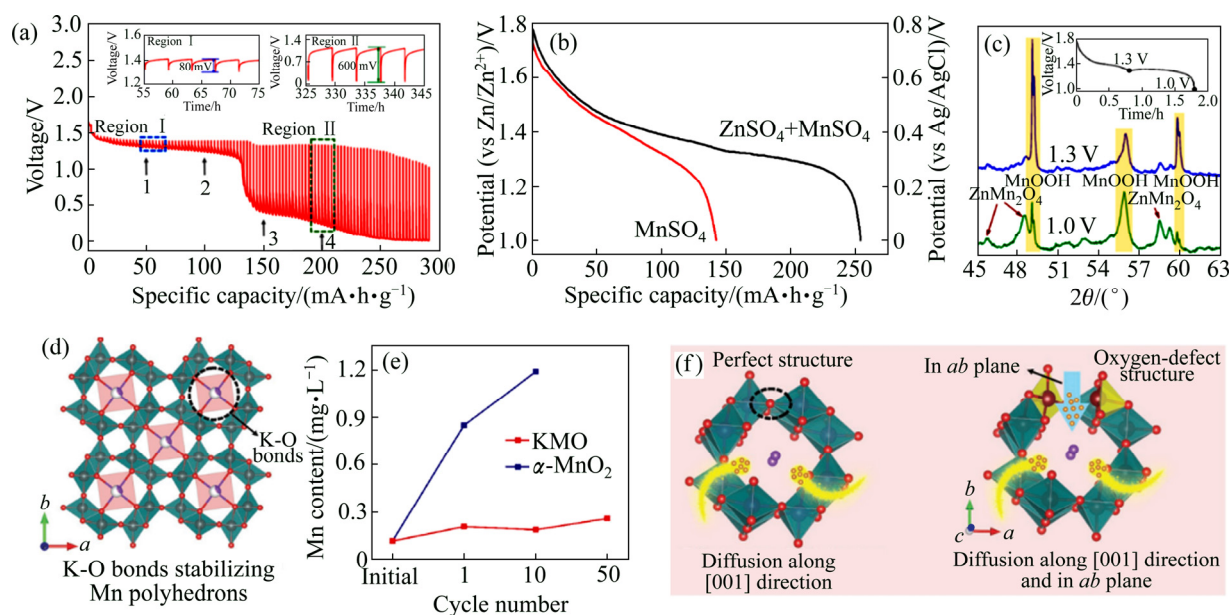


图 26 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出反应机制: (a) $\alpha\text{-MnO}_2$ 的放电恒电流间歇滴定曲线; (b) $\alpha\text{-MnO}_2$ 在 0.2 mol/L MnSO_4 电解液(含 ZnSO_4 与不含 ZnSO_4)中的放电曲线; (c) $\alpha\text{-MnO}_2$ 在 1.3 V 和 1.0 V 时的非原位 XRD 谱^[155]; (d) $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 中 K^+ 稳定 Mn 多面体示意图; (e) 在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中 $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 Mn 溶解分析; (f) 在有氧空位和没有氧空位的 $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 结构中 H^+ 嵌入示意图^[163]

Fig. 26 H^+ and Zn^{2+} insertion/extraction mechanism: (a) Discharge galvanostatic intermittent titration technique profiles of $\alpha\text{-MnO}_2$ electrode; (b) Discharge curves of $\alpha\text{-MnO}_2$ electrode in 0.2 mol/L MnSO_4 solution with or without ZnSO_4 as electrolytes; (c) Ex-situ XRD patterns of $\alpha\text{-MnO}_2$ electrode cathode at depth of discharge at 1.3 and 1.0 V, respectively^[155]; (d) Schematic of the incorporation of K^+ ions stabilizing the Mn polyhedrons in $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$; (e) Element analysis of dissolved Mn^{2+} in a 2 mol/L ZnSO_4 aqueous electrolyte during cycling of $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ and $\alpha\text{-MnO}_2$; (f) Schematic illustration of H^+ diffusion into $\alpha\text{-K}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ with perfect structure and oxygen defect structure^[163]

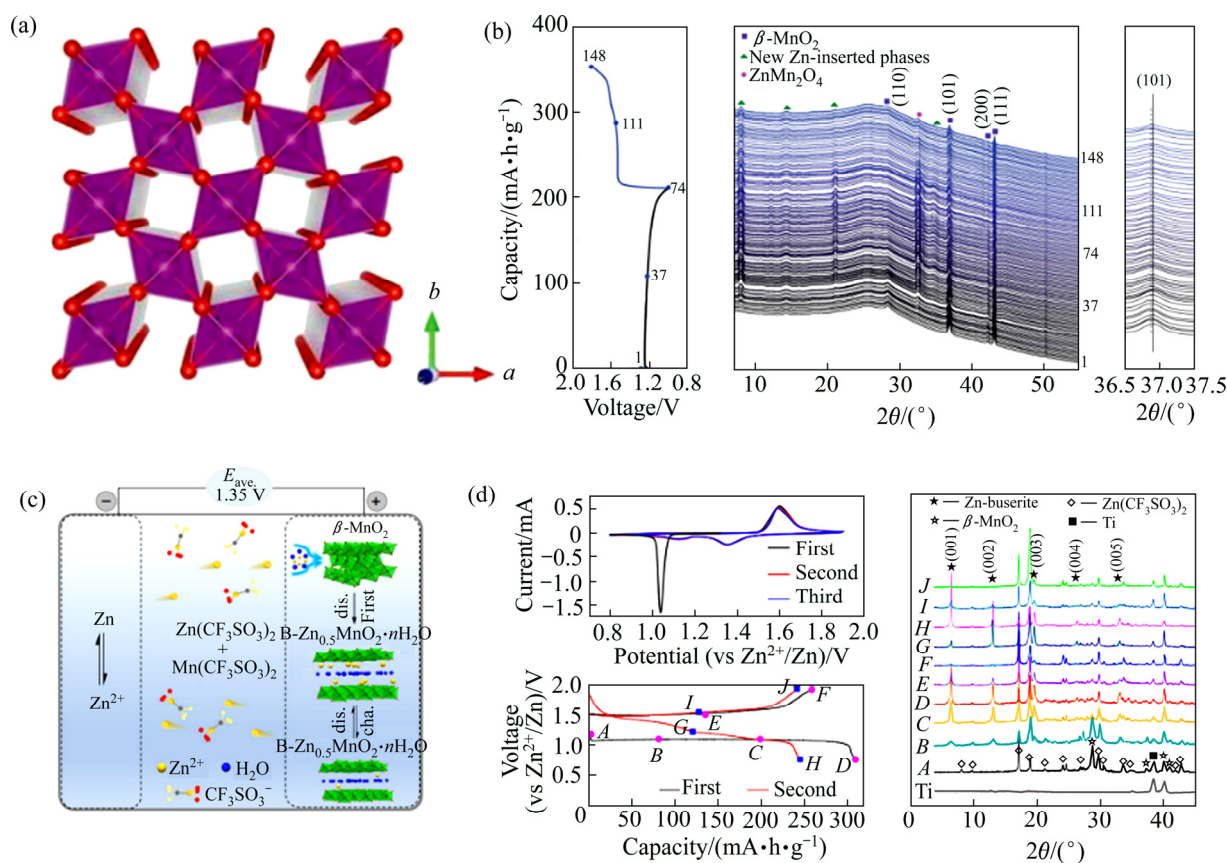


图 27 β -MnO₂ 的晶体结构^[159](a), β -MnO₂ 纳米棒在充放电过程中的原位 XRD 谱^[165](b), Zn/ β -MnO₂ 电池的反应机理示意图(c), β -MnO₂ 电极的循环伏安曲线、充放电曲线和非原位 XRD 谱^[166](d)

Fig. 27 Crystal structures of β -MnO₂^[159](a), in situ synchrotron XRD pattern of β -MnO₂ nanorod cathode recorded during electrochemical discharge/charge^[165](b), schematic illustration of reactions in aqueous Zn/ β -MnO₂ battery(c), cyclic voltammograms, typical charge/discharge curves and ex-situ XRD patterns of β -MnO₂ electrode^[166](d)

化学活性, 而具有多孔特征的纳米 β -MnO₂ 表现出了储锌的活性^[164]。随后, KIM 等^[165]采用 β -MnO₂ 纳米棒作为水系锌离子电池的正极材料, 表明 Zn²⁺ 可以嵌入 β -MnO₂ 纳米棒结构, 并用原位 XRD 技术研究了 β -MnO₂ 在锌离子电池电化学反应过程中的结构转变。从图 27(b)可以看出, 当 Zn²⁺ 嵌入 β -MnO₂ 中, 形成了嵌锌的新相如 ZnMn₂O₄、层状 Zn-buserite, 并伴随着 ZnSO₄[Zn(OH)₂]₃·5H₂O 化合物生成。CHEN 等^[166]研究也发现, 在初始放电过程中隧道状的 β -MnO₂ 转变成层状 B-Zn_{0.5}MnO₂·nH₂O 相, 并在随后的循环过程实现了 B-Zn_{0.5}MnO₂·nH₂O 和 B-Zn_{0.5x}MnO₂·nH₂O 之间的可逆转变(如图 27(c)所示)。循环伏安 CV 曲线显示, 首圈 CV 曲线在 1.06 V 处有一个尖锐的还原峰, 且和后续的 CV 曲线存在较大的差异(如图 27(d)所示), 可推测 β -MnO₂ 在首次放电过程中发生了相转变。该反应过程得到了 XRD 结果的证实, 在首圈放电过程(A→D)中 β -MnO₂ 的特征峰逐渐变弱, 且层状

B-Zn_{0.5}MnO₂·nH₂O 新相的特征峰逐渐增强。在随后的 Zn²⁺ 脱出过程(D→F)中, 层状相的特征峰强度逐渐减弱。同样, 在第二次循环时, 层状化合物的特征峰在 Zn²⁺ 嵌入/脱出时可逆地增强/减弱, 证明了 B-Zn_{0.5}MnO₂·nH₂O 具有很好的可逆性。因此, 该材料在 2000 次循环后仍然有 94% 的容量保持率。

γ -MnO₂: 具有不规则(1×1)隧道和(1×2)隧道, 属于斜方晶系。KIM 等^[167]研究表明, 在 0.05 mA/cm² 时该材料能获得 285 mA·h/g 的高放电比容量。同时, 通过原位同步辐射和 XRD 技术详细探讨了电化学反应过程中的结构转变。结果表明, 在完全嵌锌的状态, 隧道状的 γ -MnO₂ 转变成尖晶石型 ZnMn₂O₄ 相、隧道状 γ -Zn_xMnO₂ 相和层状 L-Zn_yMnO₂ 相, 伴随着 Mn⁴⁺ 被还原成 Mn³⁺、Mn²⁺ 状态。由图 28 可以看出, 在初始嵌锌阶段, 部分 γ -MnO₂ 转化成尖晶石型 ZnMn₂O₄ 相。进一步的反应使得 Zn²⁺ 嵌入到剩余 γ -MnO₂ 的(1×2)隧道形成隧道状 γ -Zn_xMnO₂ 相。随着更多 Zn²⁺ 离子的

嵌入, $\gamma\text{-Zn}_x\text{MnO}$ 的部分含锌隧道倾向于膨胀并打开结构框架, 形成层状 $\text{L-Zn}_y\text{MnO}_2$ 相。该结构转变过程在循环过程中是可逆的, 但是其循环稳定性仍需要改善。

其他隧道状材料: 除了 $\alpha\text{-}\beta\text{-}\gamma\text{-MnO}_2$ 外, 具有隧道状结构的 MnO_2 还有: ramsdellite 型 $\text{MnO}_2((1\times 2)$ 隧道)、romanechite 型 $\text{MnO}_2((2\times 3)$ 隧道)、todorokite 型 $\text{MnO}_2((3\times 3)$ 隧道)等。其中, 具有 (3×3) 隧道的 todorokite-型 MnO_2 理论上是利于锌离子的储存的。但是, 由于 (3×3) 隧道中往往存在各种金属离子和小分子, 阻碍了锌离子的扩散和占据了锌离子的储存位点, 因此, 在实际中 todorokite 型 MnO_2 表现出较低

的容量。例如, OH^- 等^[168]通过水热法制备出的 todorokite 型 $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_6\text{O}_{12}\cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ 仅释放出 $98\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的初始放电比容量, 但是其循环稳定性较好。

2) 层状材料

$[\text{MnO}_6]$ 八面体通过共边可组成 $[\text{MnO}_6]$ 片结构, $\delta\text{-MnO}_2$ 是由 $[\text{MnO}_6]$ 片叠堆而成的典型层状结构材料 (如图 29(a)所示)。其它阳离子或水分子可以嵌入夹层中, 起到稳定层状结构的作用, 且进一步扩大 $\delta\text{-MnO}_2$ 的层间距。嵌入阳离子或水分子的 $\delta\text{-MnO}_2$ 通常会形成水钠锰矿、布塞尔矿等, 它们都具有类似的结构。层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 在水系锌离子电池中也得到了广泛研

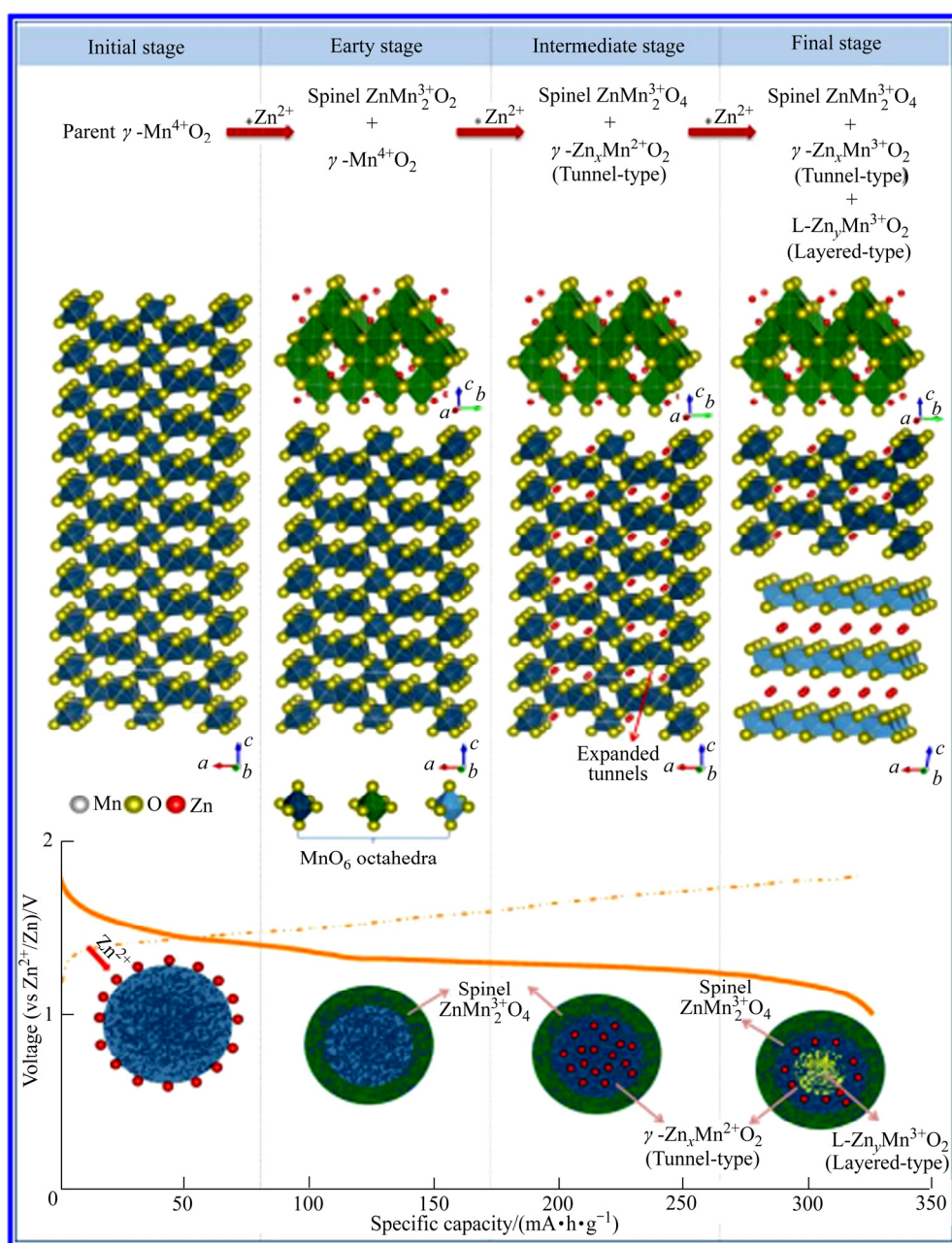


图 28 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的嵌锌示意图^[167]

Fig. 28 Schematic illustration of Zn^{2+} insertion in $\gamma\text{-MnO}_2$ cathode^[167]

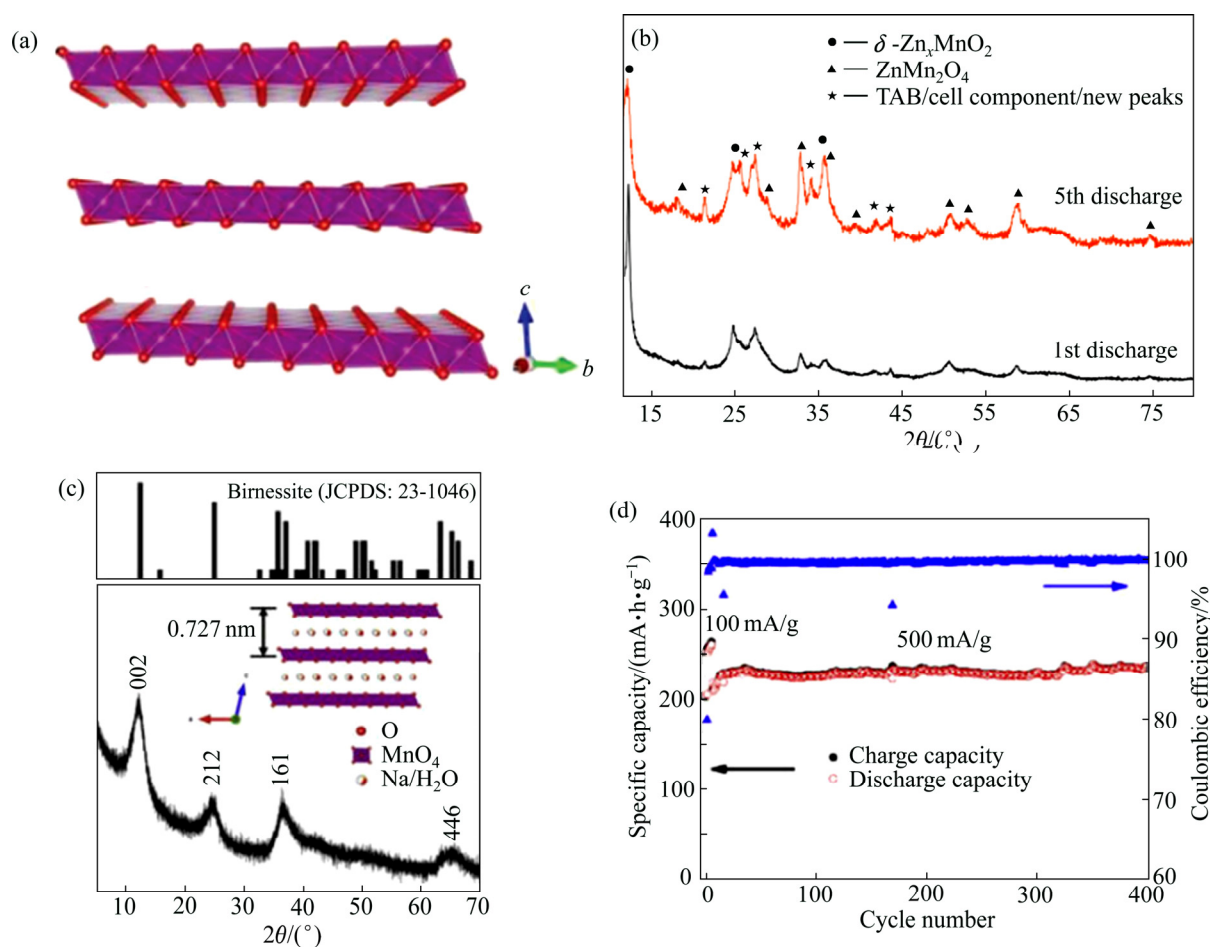


图 29 δ - MnO_2 的晶体结构^[159](a), 首圈和第 5 次放电后 δ - MnO_2 电极的非原位 XRD 谱^[170](b), 水钠锰矿的 XRD 谱(c), 在 500 mA/g 电流密度下的循环性能^[172](d)

Fig. 29 Crystal structures of δ - MnO_2 ^[159](a), ex-situ XRD patterns of δ - MnO_2 cathodes after 1st and 5th discharge cycles(b), XRD patterns of birnessite(c), cycling performance at 500 mA/g of birnessite^[172](d)

究^[164, 169–172]。OH 等^[169]首次报道了层状 δ - MnO_2 的储 Zn^{2+} 行为, 在 $\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4$ 水系电解液中获得了 300 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的放电比容量, MnSO_4 的加入改善了正极材料的可逆性, 并抑制了电极表面碱性硫酸锌的形成。KIM 等^[173]开发了一种纳米结构的 δ - MnO_2 正极, 其在 83 mA/g 电流密度下的放电容量为 250 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。从图 29b 可以看出, 在放电过程中 δ - MnO_2 转变成尖晶石型 ZnMn_2O_4 和层状 δ - Zn_xMnO_2 。WANG 等^[172]合成了钠离子和水分子插层的水钠锰矿 δ - MnO_2 , 其层间距具有 0.727 纳米(如图 29(c)所示)。在充电/放电过程中可同时进行 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入/脱出, 获得 364 $\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 能量密度, 且在 500 mA/g 电流密度下 400 次循环后容量保持率为 100%(如图 29(d)所示)。

3) 尖晶石型材料

具有尖晶石型结构的 λ - MnO_2 (即 $\text{M}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$, $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$ 等)也可作为水系锌离子电池正极材

料^[155, 157, 174–176], 其结构如图 30(a)所示。 M^{2+} 位于四面体中心, 而 Mn^{3+} 位于八面体中心, 四面体与八面体相互连接形成三维的结构。MANTHIRAM 等^[177]通过研究在尖晶石 ZnMn_2O_4 中 Zn^{2+} 的化学脱出发现, 理想的尖晶石结构不适合 Zn^{2+} 的嵌入, 因为 Zn^{2+} 与尖晶石结构之间存在较强静电排斥作用。据报道, 在尖晶石结构中引入阳离子空位将有利于多价金属离子的迁移。受此启发, CHEN 等^[156]在 ZnMn_2O_4 中引入丰富的 Mn 空位, 提升了 Zn^{2+} 的扩散速率。在完美尖晶石结构中, Zn^{2+} 离子从一个四面体(4a)穿过一个空八面体(8c)迁移到另一个四面体, 会在相邻的八面体中的 Mn 阳离子与之产生强烈的静电斥力(8d)(如图 30(b)所示)。然而, 富含 Mn 空位的尖晶石结构使得 Zn^{2+} 的扩散更容易, 而没有太多的静电势垒(如图 30(c)所示)。最近, KIM 等^[157]研发了一种新型的尖晶石型 MgMn_2O_4 , 具有高工作电压和高能量密度(如图 30(d)所示)。结果表明,

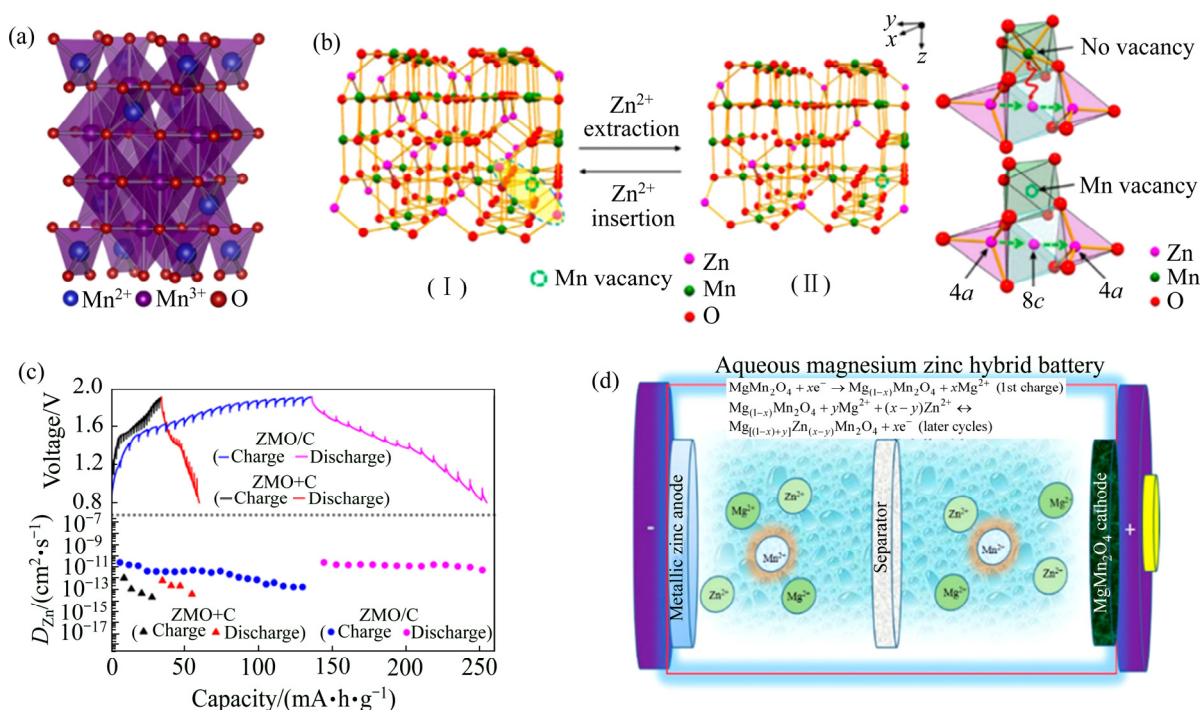


图 30 λ - MnO_2 的晶体结构^[174](a), 在完整和具有锰空位的 ZnMn_2O_4 结构中 Zn^{2+} 离子的脱嵌示意图(b), Zn^{2+} 离子扩散系数^[156](c), MgMn_2O_4 的嵌 $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 示意图^[157](d)

Fig. 30 Crystal structures of δ - MnO_2 ^[174](a), schematic illustration of Zn^{2+} insertion/extraction in a spinel ZnMn_2O_4 framework and proposed Zn^{2+} diffusion pathway in ZnMn_2O_4 framework without and with Mn vacancies(b), galvanostatic intermittent titration technique profiles and calculated Zn^{2+} diffusion coefficient of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ and $\text{ZnMn}_2\text{O}_4+\text{C}$ electrodes^[156](c), schematic illustration of $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ insertion in MgMn_2O_4 cathode^[157](d)

在初始充电过程中, 部分 Mg^{2+} 从尖晶石中逸出, 而在随后的循环中观察到 $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 在尖晶石结构中可逆的脱嵌。除此之外, 具有尖晶石结构的 Mn_3O_4 也有研究^[174-175]。

3.1.2 钒基氧化物

近几年, 钒基材料因成本低、资源丰富等特点, 在水系锌离子电池中也被进行大量的研究。自 2016 年, NAZAR 等^[178]首次报道了具有层状结构的钒氧化物($\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)用作水系锌离子电池正极以来, 一系列的金属钒酸盐如 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 LiV_3O_8 、 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 、 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ 、 $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ 、 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mo}_{2.5+y}\text{VO}_{9+z}$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等, 钒氧化物如 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8)$ 等, 以及钒基磷酸盐如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 等被广泛研究^[179]。它们大多具有比容量高、倍率性能好、能量密度高、循环寿命长等优点。根据结构特征, 钒基氧化物可分为层状材料、隧道状材料和 NASICON 型材料。

1) 层状材料

V_2O_5 和 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: V_2O_5 是典型的层状材料,

近年来成为二次电池的研究热点之一。其结构如图 31(a)所示, 属正交晶系, 其晶格参数为: $a=11.5219(5)$ Å, $b=3.5667(1)$ Å, $c=4.3751(2)$ Å。结构由 VO_5 四方棱锥通过共棱和顶点形成的层堆积而成, 在每一层内, 钒原子和氧原子以强 $\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}$ 键相连, 钒原子位于 VO_5 四方棱锥的中心位置, 氧原子位于四方棱锥的顶点; 顶上的 $\text{V}-\text{O}$ 键的距离比其他四个 $\text{V}-\text{O}$ 键的距离要短得多, 对应于双键。层与层之间以较弱的钒氧键相结合, 锌离子可以在这些层间进行可逆脱嵌。最近, 许多研究报道了 V_2O_5 作为锌离子电池的正极材料^[180-183]。例如, ZHANG 等^[181]报道的用 3 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 水溶液作为电解液的 $\text{Zn}-\text{V}_2\text{O}_5$ 电池获得高的能量密度, 在 710 W/kg 达到 322 W·h/kg (如图 31(b)所示)。同时它还显示出长循环稳定性, 如图 31(c)所示, 即使在 4000 次循环后仍具有高可逆容量 372 mA·h/g (约 91% 容量保持率)。HUANG 等^[183]采用 V_2O_5 纳米纤维和碳纳米管组装成 V_2O_5 纳米纸, 该材料在 0.5 A/g 电流密度下可释放出 375 mA·h/g 放电比容量, 并在 10 A/g 电流密度下维持 500 次循环。

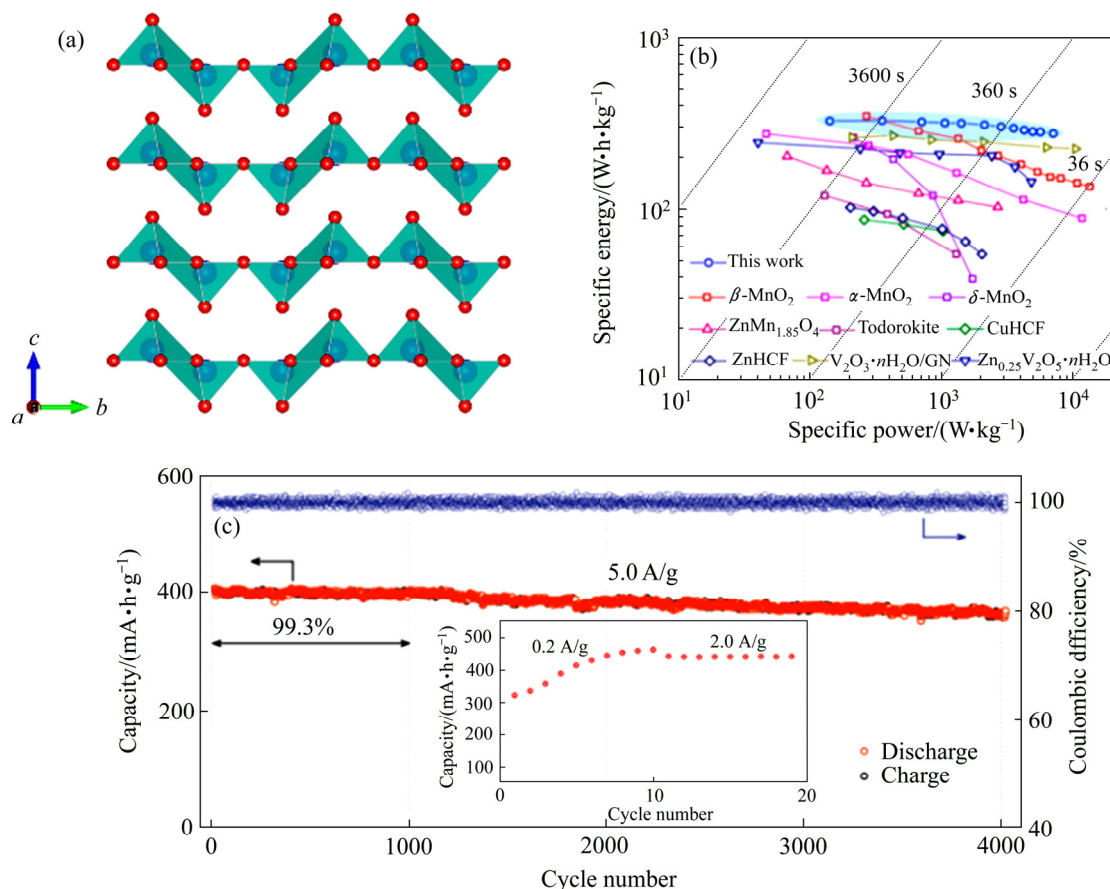


图 31 V_2O_5 的晶体结构(a), Zn- V_2O_5 和其他报道正极材料的 Ragone 图(b), 在 5.0 A/g 下的循环性能^[181](c)

Fig. 31 Crystal structures of V_2O_5 (a), ragone plots of aqueous Zn- V_2O_5 battery and aqueous zinc batteries using other reported cathode materials(b), long-cycling performance at 5.0 A/g^[181](c)

尽管在一些报道中, V_2O_5 获得了较好的电化性能, 但是由于 Zn^{2+} 与 V_2O_5 之间存在较强的相互作用, 在 Zn^{2+} 嵌入过程中会引起 V_2O_5 结构发生变化。通过在 V_2O_5 层间嵌入阳离子和水分子形成 $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M=Li, Na, Zn, Ca, Mg$ 等)^[178, 184-187], 可以增加其结构的稳定性。例如, NAZAR 等报道的 $Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$, 其中层间的金属离子(Zn^{2+})和结构水作为支柱, 在循环过程中稳定结构(如图 32(a)所示)^[178]。该材料展示了 282 $mA \cdot h/g$ 的比容量(在 300 $mA \cdot h/g$ 下), 平均工作电压约 0.9 V vs Zn^{2+}/Zn , 这意味着该材料可释放出 250 $W \cdot h/kg$ 的能量密度(如图 32(b)所示)。研究发现, 结构水分子在促进 Zn^{2+} 嵌入/脱出中起到关键作用, 通过可逆地扩大和缩小 $Zn_{0.25}V_2O_5$ 的层间距, 从而获得良好的动力学和高倍率性能。MAI 和 YANG 等在 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 材料中也证实了结构水对储 Zn^{2+} 性能的影响^[184]。采用固相核磁共振(MAS) 1H NMR 研究了电极材料的结构演化和结构水的影响(如图 32(c)所示)。原始 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 1H 谱在 5.6×10^{-6} 处出现宽的共振峰,

这是由于 V_2O_5 双层间存在结构水。充电至 1.3 V 后, 1H 峰稍微移动到 5.3×10^{-6} , 信号强度增加, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 层间距从 12.6 减小到 10.4 Å。可能是 Zn^{2+} 、 $CF_3SO_3^-$ 、 H_2O 与晶格氧之间形成氢键, 从而使 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 双层更接近。放电至 0.2 V 后, 1H 峰分裂成两个峰。一个在 5.1×10^{-6} 的相对尖锐的峰, 这是由于少量剩余的 Zn^{2+} 、 $CF_3SO_3^-$ 和 H_2O 团簇中的水分子, 而在 2.9×10^{-6} 的相对宽的峰归因于与嵌入 Zn^{2+} 相关的水分子, 从而增加了层间的距离。这些水分子似乎有效地起到了“润滑剂”的作用, 促进了 Zn^{2+} 的快速运输。此外, 晶体 H_2O 分子的电荷屏蔽效应可以降低嵌入 Zn^{2+} 与主体材料的排斥效应, 从而提高容量和倍率性能。LIANG 团队^[187]针对锌离子在 V_2O_5 结构中扩散缓慢的问题, 通过在 V_2O_5 中进行 Li^+ 掺杂, 形成 $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, 扩大了面间距, 有效解决了传统 V_2O_5 材料作为水系锌离子电池正极在充放电过程中离子扩散缓慢的问题。该材料与锌负极匹配成的全电池具备了较高的循环容量与循环稳定性(如图 32(d)所示)。

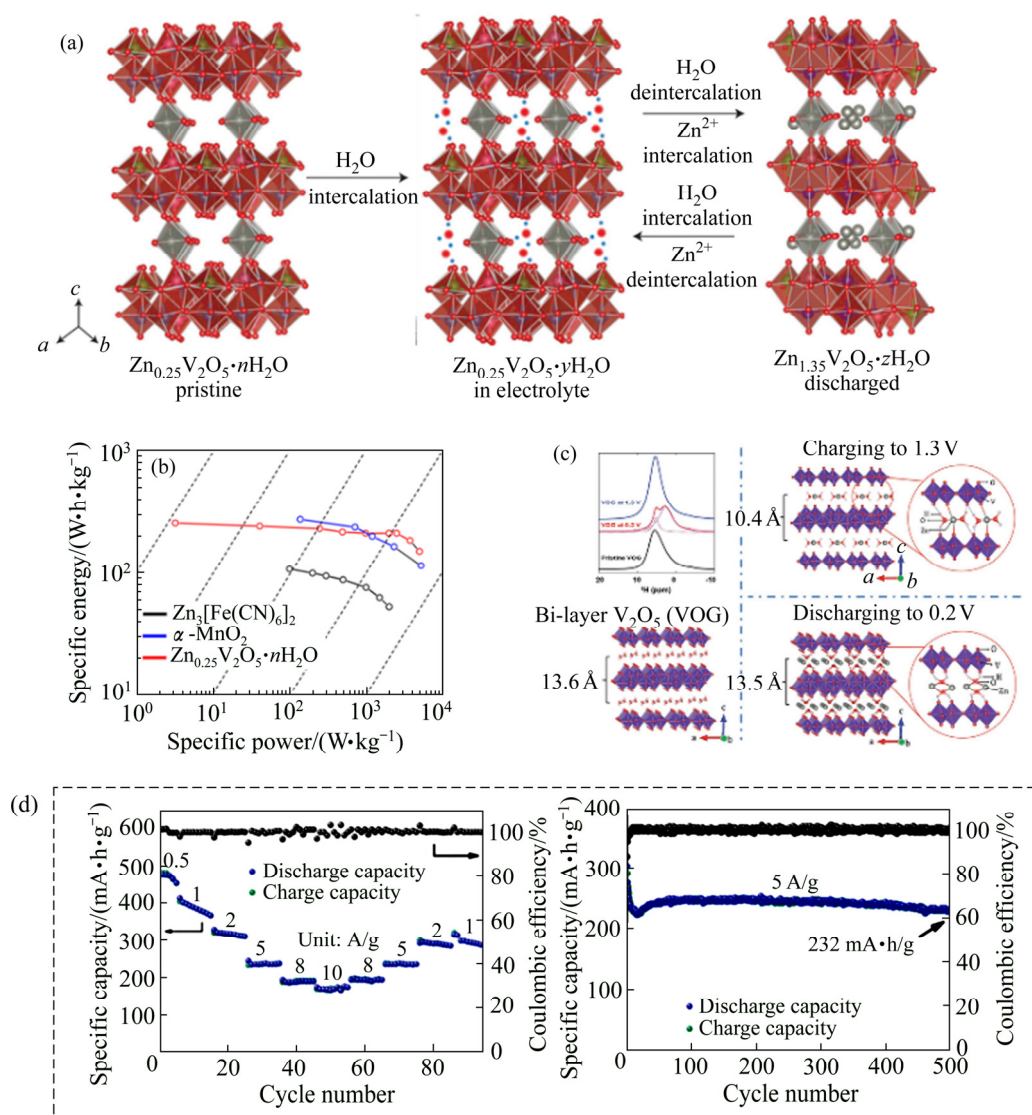


图 32 水可逆嵌入 $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 以及水脱出伴随 Zn^{2+} 嵌入(a), $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和其他两个报道正极材料的 Ragone 图^[178](b), 非原位固态核磁共振 ^1H 谱和原始、充电至 1.3 V 及放电至 0.2 V 后的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构^[184](c), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的倍率和循环性能^[187](d)

Fig. 32 Scheme showing reversible water intercalation into $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and the water deintercalation accompanying Zn^{2+} intercalation upon electrochemical discharge(a), comparison of the Ragone plot of $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ battery with two other known materials for aqueous ZIBs^[178](b), ex-situ solid state ^1H NMR and the proposed crystal structures of pristine $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ after charging to 1.3 V, and discharging to 0.2 V^[184](c), rate capability and cyclic performance of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[187](d)

$\text{M}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 和 $\text{M}_x\text{V}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{H}$ 等)是另一种层状材料, 属于单斜晶系。如 LiV_3O_8 或 NaV_3O_8 , 其结构如图 33(a)所示, $(\text{V}_3\text{O}_8)^-$ 层沿着 a 轴排列, 而 $(\text{V}_3\text{O}_8)^-$ 层由两个基本的结构单元, 边共享 VO_6 八面体和 VO_5 扭曲三角结构的双金字塔, 通过角共享组成。Li 或 Na 离子可以占据 V-O 层之间不同的八面体和四面体位置^[188]。 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的结构与 LiV_3O_8 的类似(如图 33(b)所示), 差别在于, 在 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 中边共享 VO_6 八面体和 VO_5 扭曲三角结构的双金字塔

的连接方式不一样, 且 H 原子与 VO_6 八面体的 O 原子形成氢键。

KIM 等^[189]证实 Zn^{2+} 在 LiV_3O_8 结构中的可逆行为。从图 33(c)可以看出, 在初始放电过程中, Zn^{2+} 嵌入 LiV_3O_8 是固溶行为; 进一步嵌 Zn^{2+} 出现了一个明显的平台, 该过程涉及两相反应过程, 形成了 ZnLiV_3O_8 相; 最后阶段, 又发生固溶反应, 由 ZnLiV_3O_8 相向 $\text{Zn}_y\text{LiV}_3\text{O}_8$ ($y \geq 1$) 相转变。在充电过程中, $\text{Zn}_y\text{LiV}_3\text{O}_8$ 相通过单相反应转变为 LiV_3O_8 相, 表现出可逆性。但

是, 该材料表现出较差的电化学性能, 在 133 mA/g 电流密度下获得了 $172 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 65 次循环后容量保持率仅为 75%。对于 NaV_3O_8 , 其电化学性能也有待提高。例如 LIANG 团队^[190]报道的 $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ 经过 2000 次循环后, 容量保持率仅为 71%。由于结晶水在电化学行为中扮演着重要的角色。因此, $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaV}_3\text{O}_8\cdot 1.63\text{H}_2\text{O}$ 等化合物表现出了优异的循环性能和倍率性能^[191-192]。

在 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 中, V^{5+} 和 V^{4+} 共存, 且由于 V-O 层之间的弱氢键能够增强 Zn^{2+} 的迁移速率, 因此相比于 LiV_3O_8 (只有 V^{5+}) 具有更高的电化学活性。MAI 等报道的 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线在 0.1 A/g 电流密度下获得 $400 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量^[193]。此外, 在 5.0 A/g 的高电流密度下表现出优异的循环性能, 持续 1000 次循环, 其容量保持率为 94.3%。

其他层状钒基材料: 还有 VS_2 ^[194]、 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[195]、 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{VO}_4$ ^[196]、 VOPO_4 ^[197] 等, 它们都表现出优异的储锌性能。

2) 隧道状材料

$\text{VO}_2(\text{B})$: 亚稳相 $\text{VO}_2(\text{B})$ 属斜方晶系, 其结构是由扭曲的 VO_6 八面体通过共顶和边形成隧道状晶格框

架^[198], 晶格隧道尺寸沿着 a 轴为 $0.34 \text{ \AA}^2$, 沿着 b 轴为 $0.82 \text{ \AA}^2$, 沿着 c 轴 $0.5 \text{ \AA}^2$ 。YANG 等^[199]证明, 这种大尺寸的隧道结构, 对于 Zn^{2+} 离子的快速嵌入/脱出是十分有利的(如图 34(a)所示)。该材料在 $0.25\text{C}(0.1 \text{ A/g})$ 电流密度下能获得 $357 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的稳定放电比容量, 且表现出优异的倍率性能, 在 300C 下释放 $171 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 放电比容量。原位 XRD 研究表明, 在 Zn^{2+} 的快速嵌入/脱出过程中有结构的变化。从图 34(b)可以看出, 在 1.5 V 到 0.3 V 的放电过程中, (-601) 面和 (-404) 面的衍射峰发生负移, 表明 Zn^{2+} 逐渐从平行于 b 轴的隧道嵌入; 同时 (020) 面的衍射峰也发生了负移, 说明 Zn^{2+} 也从平行于 c 轴的隧道嵌入。

MYUNG 等^[200]通过第一原理计算预测 Zn^{2+} 嵌入 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的结构变化。研究发现, Zn^{2+} 在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 中有 4 个可能的储存位点, 且每个 $\text{VO}_2(\text{B})$ 晶胞可嵌入 0.5 mol Zn^{2+} 。从图 34(c)可以看出, 该过程分为两阶段: 第一阶段, $0.125 \text{ mol Zn}^{2+}$ 进入结构形成 $\text{Zn}_{0.125}\text{VO}_2(\text{B})$, 实验和理论计算表明反应发生在 0.78 V 左右; 第二阶段, 在 0.55 V 左右有 $0.375 \text{ mol Zn}^{2+}$ 参与反应形成 $\text{Zn}_{0.5}\text{VO}_2(\text{B})$ 。进一步通过石墨烯复合改善 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的性能, 在 50 mA/g 电流密度下获得 $365 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 放电比

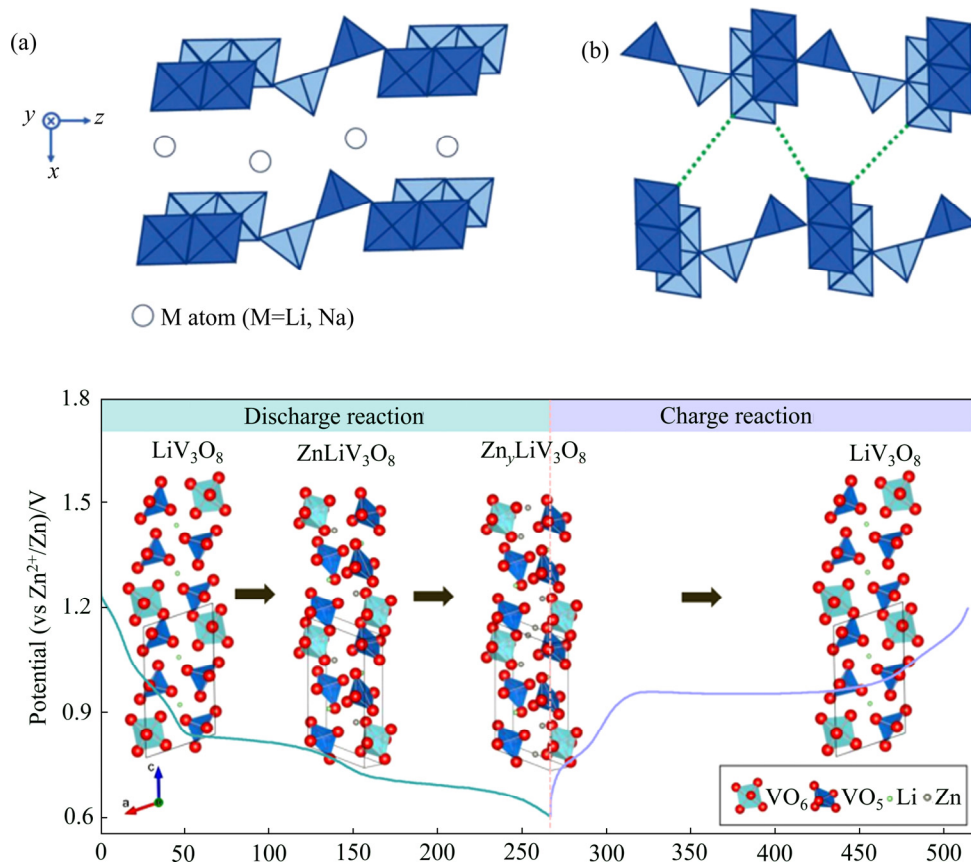


图 33 LiV_3O_8 的晶体结构(a), $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶体结构^[179](b), LiV_3O_8 的嵌锌机理示意图^[189](c)

Fig. 33 Crystal structures of LiV_3O_8 (a), $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ^[179](b), schematic of Zn-intercalation mechanism in LiV_3O_8 cathode^[189](c)

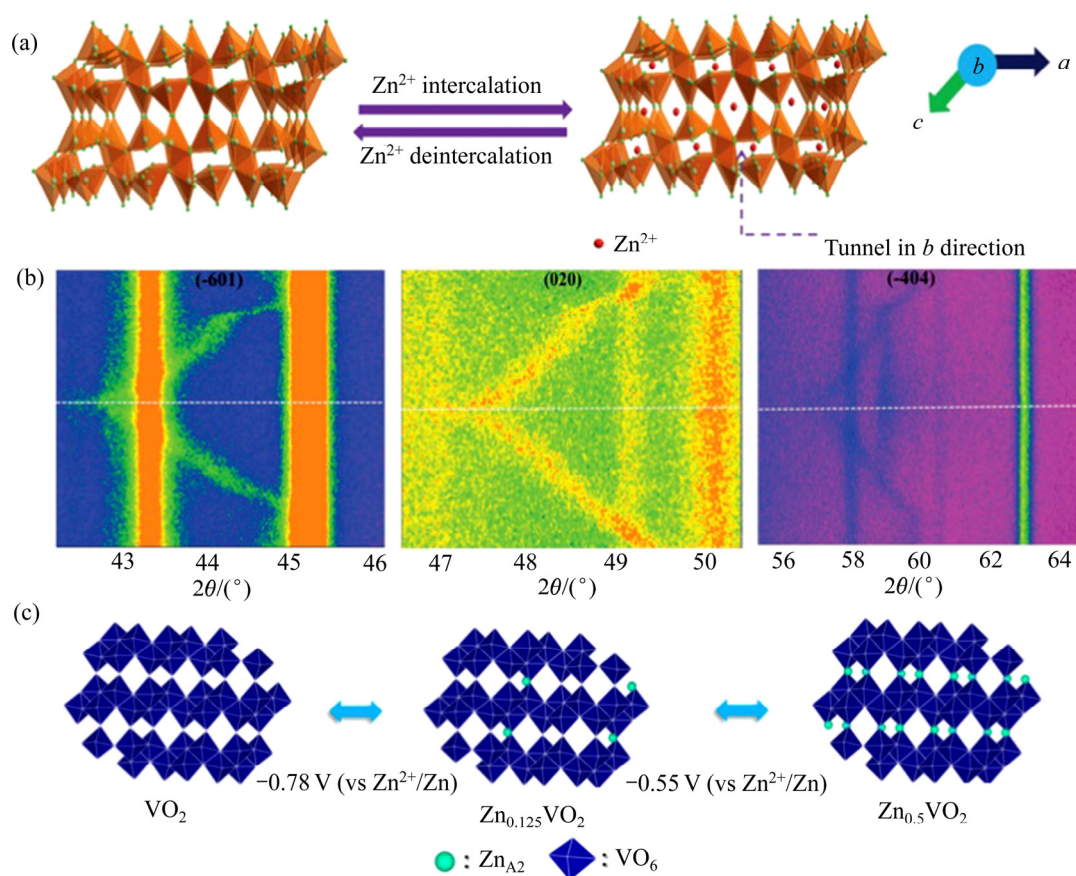


图 34 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的嵌锌示意图(a), 原位 XRD 分析^[195](b), 第一原理预测 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的嵌锌机理^[200](c)

Fig. 34 Schematic view of Zn^{2+} intercalation/de-intercalation $\text{VO}_2(\text{B})$ (a), in situ XRD analysis of $\text{VO}_2(\text{B})$ ^[195](b), expected mechanism of intercalation of Zn into $\text{VO}_2(\text{B})$ ^[200](c)

容量, 容量保持率为 80%。相对于纯 $\text{VO}_2(\text{B})$, 石墨烯包覆 $\text{VO}_2(\text{B})$ 样品也获得更优的倍率性能。

$\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$: 通过掺金属离子进入 V_2O_5 的层状结构可以得到更坚固的三维隧道结构, 如 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ 等。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 结构中的三维隧道结构的钒酸盐是由八面体状的 VO_6 和四棱锥状的 VO_5 沿 b 轴方向所构成(如图 35(a)所示)。离子位于隧道内, 起到支撑结构的作用。该隧道结构可以作为离子的快速扩散通道, 且在电化学循环过程中很稳定, 因此往往可以获得稳定的循环性能。MAI 等^[201]首次将 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 用作水系锌离子电池正极材料, 在 0.1 A/g 下具有高达 367.1 mA·h/g 的放电比容量, 长期循环稳定性良好, 1000 次循环后仍保留超过 93% 的容量(如图 35(b)所示)。作者进一步分析 Zn^{2+} 嵌入 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 时的结构变化(如图 35(c)所示), 发现在放电过程中会生成 $\text{Zn}_x\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 相, 且该新相在充电过程中完全转化成 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 相, 表现出高度可逆的行为。LIANG 团队^[190]也进一步证实 $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 相($\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$)具有优越的循环稳定性。与 MAI 等报道的不同, LIANG 团

队发现 $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ 在充放电过程中没有新相生成。同时 LIANG 团队构造出 NaV_3O_8 型层状结构的钒酸钠 $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ ($\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$), 进一步揭示不同结构和构型对储 Zn^{2+} 行为的影响。从图 35(d)可以看出, 层状 $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ 的结构在放电过程遭到破坏, 并形成 $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的新相, 而隧道型的 $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ 在 Zn^{2+} 的嵌入/脱嵌过程无结构坍塌, 表现出很好的可逆性。表明, 层状 NaV_3O_8 在层表面上具有与 V 原子单连接和三连接的 O 原子, 而隧道型 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 只有单连接的 O 原子。与三连接的 O 原子相比, Na^+ 与单连接 O 原子的相互作用更强。因此, $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ 中部分与三连接的氧原子键合的 Na^+ , 更容易被 Zn^{2+} 取代, 形成 $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的新相。相较之下, $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ 中的 Na^+ 与单连接的 O 原子键合起到了强有力的“支柱”作用, 稳定了整个结构, 使破坏更加困难。

3) NASICON 型材料

具有 NASICON 型结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 在水系锌离子电池中得到了广泛的研究。HUANG 等^[202]采用 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 混合水系电解液

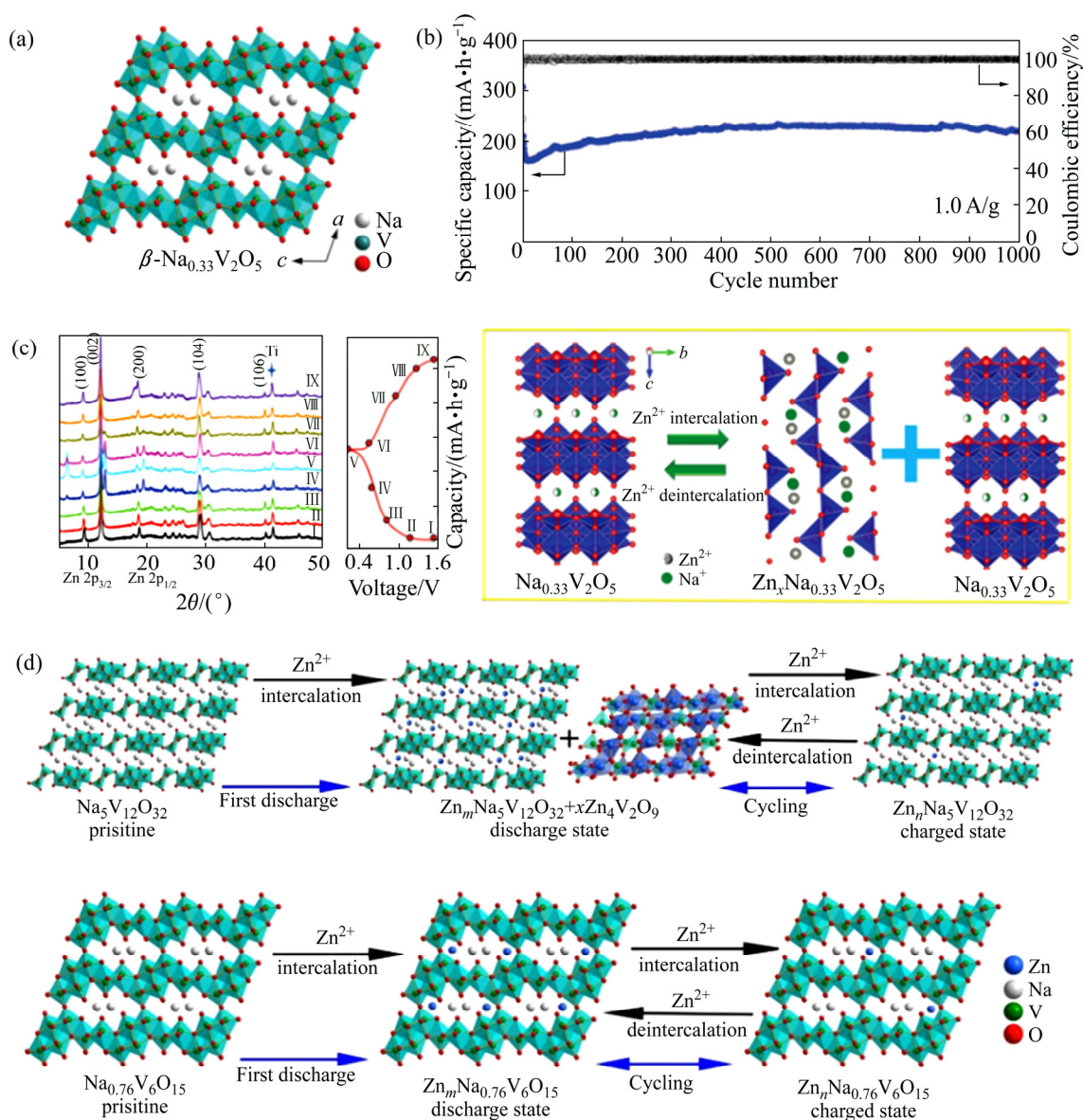


图 35 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 的晶体结构^[190](a), $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的长循环性能(b), $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的非原位 XRD 和储能机理示意图^[201](c), $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ 和 $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ 的储能机理示意图^[190](d)

Fig. 35 Crystal structure of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ^[190](a), cycling performance of $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ at 1.0 A/g (b), ex situ XRD patterns of $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ electrode and schematic illustration of zinc-storage mechanism^[201](c), schematic illustration of Zn^{2+} insertion/extraction process of $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ and $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ during cycling^[190](d)

测试了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能。Zn/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池在氧化还原电位为 1.37 V 和 1.52 V 的初始 3 个循环中呈现出几乎重叠的 CV 曲线(如图 36(a)所示), 证明 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有优异的结构可逆性。同时发现, 在正极方面仅发生 Na^+ 的嵌入和脱出反应。HUANG 等^[203] 进一步在 $0.5 \text{ mol/L Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 电解液中测试了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的储锌性能。他们发现 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的第一和第二充电曲线之间存在较大的电压差(如图 36(b)所示), 这可能是由于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Zn}_x\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 的化

学势的差异引起。位于 1.46 V 的第一氧化峰对应于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Na^+ 脱嵌, 而在 1.05 V 和 1.28 V 左右的氧化还原对峰归因于 Zn^{2+} 从 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 嵌入/嵌出。结果表明, 在放电过程中, Zn 插入相 $\text{Zn}_x\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有比 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 低的氧化还原电位。因此, 预加 Na^+ 可抑制 $\text{Zn}_x\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的形成。该现象进一步被 ZHAO 等^[204] 的工作所证实, 在混合电解液($1 \text{ mol/L Li}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol/L ZnSO}_4$)中, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极中仅显示 Li^+ 嵌入/脱出。但是, 对于 Li^+ 或 Na^+ 是如

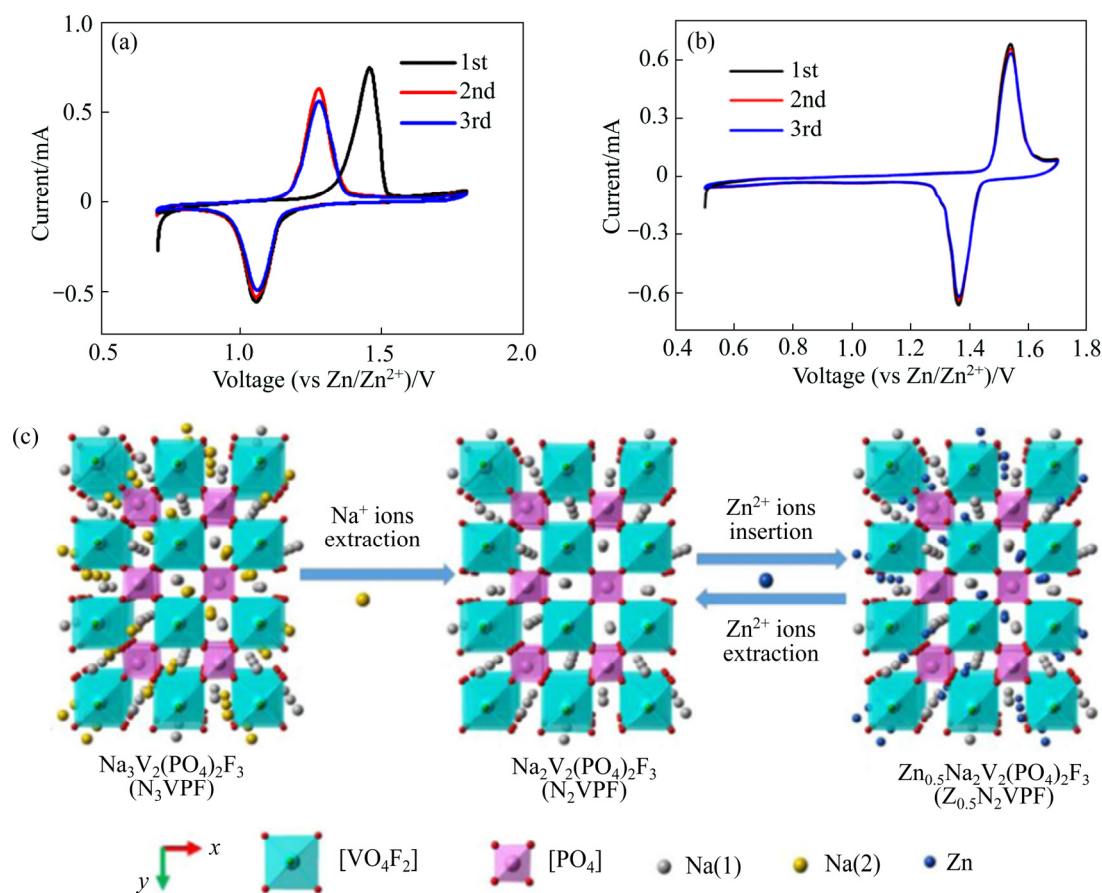


图 36 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极在 0.5 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 电解液中的 CV 行为^[203](a), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极在 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 电解液中的 CV 行为^[203](b), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的储能机理示意图^[205](c)

Fig. 36 CV behaviors of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ at 0.5 mol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ^[203](a), CV behaviors of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ at 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ^[203](b), Zn storage mechanism illustrations of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[205](c)

何抑制 Zn^{2+} 进入 NASICON 结构的还需要更多的证明。

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 可以看做是 3 个 F^- 取代 NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一个 PO_4^{3-} 根^[131] 形成。其中, $[\text{VO}_6]$ 八面体结构之间通过 F 原子相连, 并与 $[\text{PO}_4]$ 四面体通过共顶点的 O 原子相连, 从而构成了可供 Na^+ 沿 a 和 b 方向扩散的隧道结构。JIANG 等^[205] 首次将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与碳修饰的 Zn 负极组装了水系锌离子电池, 证明 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有储锌活性, 且 Zn^{2+} 离子可在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 可逆脱嵌(如图 36(c)所示)。该电池具有 1.62 V 的电压, 并获得 97.5 W·h/kg 的能量密度和长达 4000 次的循环寿命(95%容量保持率)。进一步研究发现, 优越的电化学性能得益于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 稳定的结构。同时, 首次循环后材料表面形成一层固体电解质膜(SEI)进一步保护材料。

3.2 锌金属负极

锌负极在水系电解液中具有合适的氧化还原电位

(0.76V vs SHE)、高容量(约 820 mA·h/g, 5851 mA·h/cm³)和低极化率。虽然锌金属负极能直接作为水系锌离子电池的负极材料, 但是锌离子的沉积/剥脱效率不理想, 限制了它的实际应用。锌枝晶、表面腐蚀、钝化等是降低库伦效率的主要因素。目前对锌负极的改善主要集中在两方面: 其一, 通过优化电解液和表面涂层; 其二, 构建新型三维锌负极改善锌离子沉积/剥脱库伦效率^[206]。

3.2.1 平面锌箔

电解液优化: 早期在碱性电解液中, 由于锌电极的还原导致锌表面的腐蚀、副产物的生成和锌的不均匀沉积引起的锌凸起、枝晶, 导致了电池性能的急剧下降。虽然在中性或微酸性电解液中锌凸起、枝晶可以被抑制, 锌负极低的沉积/剥离库伦效率和差的可逆性仍然是巨大的挑战。通过优化电解液改善锌离子沉积/剥离库伦效率。CHEN 等^[156]在 $\text{Zn}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 电池中分别研究了 4 种含 ZnCl_2 、 ZnNO_3 、 ZnSO_4 和

$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 锌盐的电解液。结果显示, 相对于 ZnCl_2 、 ZnNO_3 电解液, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液(如图 37(a)所示)和 ZnSO_4 电解液(如图 37(b)所示)的锌沉积/剥离具有更良好的可逆性。同时也讨论了锌盐浓度对锌脱离/沉积库伦效率的影响, 表明高的锌盐浓度会增加电解质黏度, 但是其库伦效率随盐浓度的增加而增加, 大于 3 mol/L 时几乎没有变化(100%)(如图 37(c)所示)。因为较高的盐浓度可以改变阳离子/阴离子的溶剂化及迁移行为以提高其稳定性和改善动力学, 而且还降

低了水的活性和水引起的副反应。

锌枝晶的形成主要来源于平面锌箔上的 Zn^{2+} 分布不均匀。初始 Zn^{2+} 的沉积在锌箔上形成枝晶尖端, 可以作为一个电荷中心, Zn^{2+} 不断积累, 从而生长成枝晶。利用静电屏蔽效应, 电解液中的添加剂对抑制枝晶生长起着至关重要的作用, 从而改善了锌离子沉积/剥离库伦效率。例如, CHEN 等^[207]在 ZnSO_4 电解液中添加 Na_2SO_4 能够有效减少锌枝晶, 因为具有较低还原电位的 Na^+ 可以在锌的初始突起周围形成带正电的静

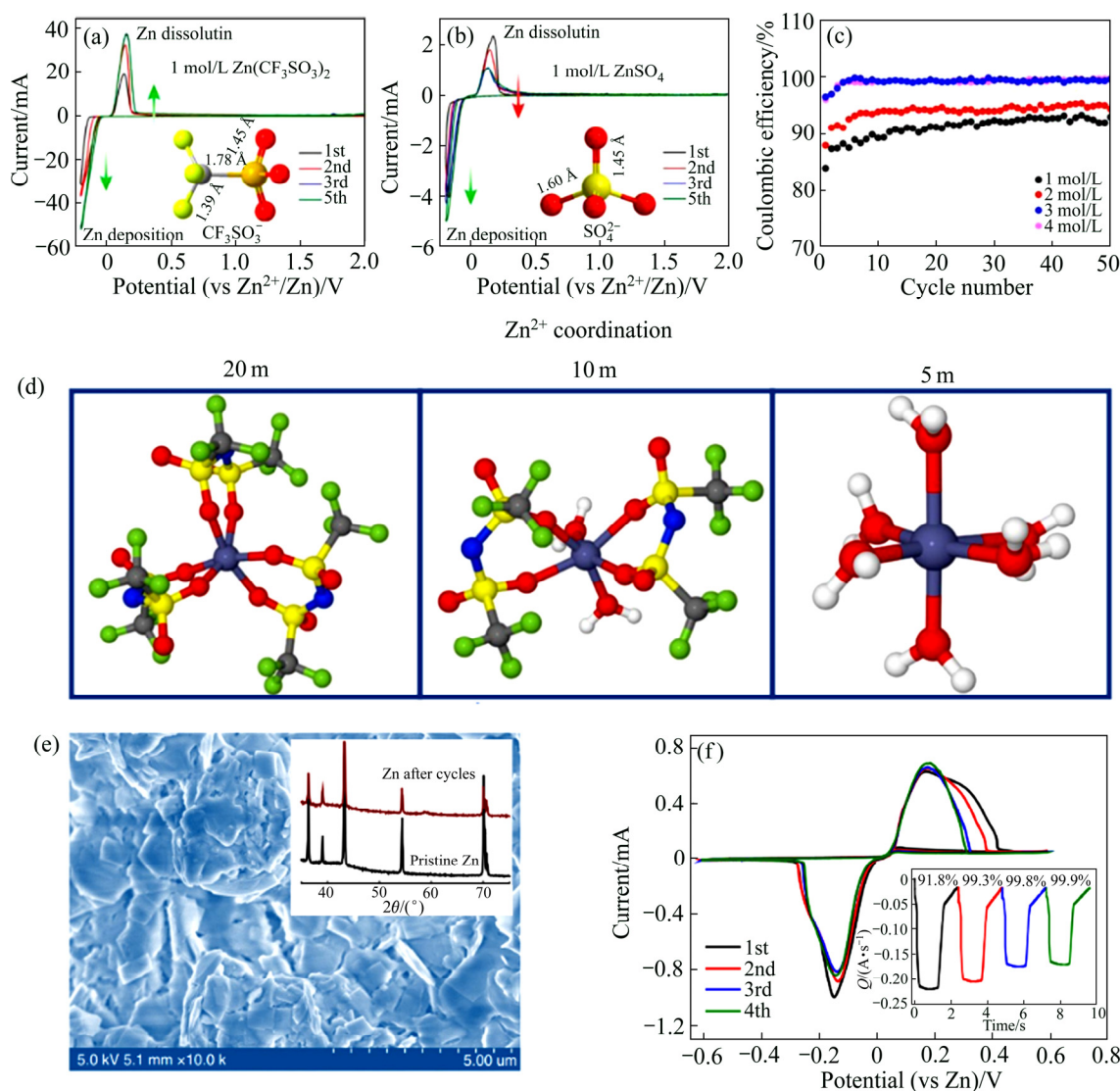


图 37 锌负极在 1 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中的 CV 行为(a), 锌负极在 1 mol/L ZnSO_4 中的 CV 行为(b), 在不同浓度的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中的锌沉积/剥离效率^[156](c), 在含 1 mol/L $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 和三种浓度 LiTFSI(5 mol/L、10 mol/L 和 20 mol/L)的电解液中的 Zn^{2+} -溶剂化结构(d), 500 次循环后锌负极的扫描图片和 XRD 谱(e), 锌负极的 CV 曲线^[208](f)

Fig. 37 CV of Zn anode in 1 mol/L $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (a), CV of Zn anode in 1 mol/L ZnSO_4 (b), Zn stripping/plating CE in aqueous $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte with different concentrations (1–4 mol/L)^[156](c), representative Zn^{2+} -solvation structures in the electrolytes with 1 mol/L $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ and three concentrations of LiTFSI (5 mol/L, 10 mol/L and 20 mol/L)(d), SEM image and XRD pattern (inset) of a Zn anode after 500 stripping/plating cycles in 1 mol/L $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ +20 mol/L LiTFSI(e), cyclic voltammogram of Zn plating/stripping in a three-electrode cell at a scan rate of 1 mV/s^[208](f)

电屏蔽,从而避免进一步的树枝晶沉积。因此,在添加 Na_2SO_4 的情况下,锌负极表面没有形成大量的锌枝晶。

因为 Zn^{2+} 和 H_2O 之间的强相互作用可以促使非活性 ZnO 和锌枝晶的形成,所以通过削弱这种相互作用可以提高锌离子沉积/剥离库伦效率。最近, WANG 等^[208]开发了由锂盐 LiTFSI 和锌盐($\text{Zn}(\text{TFSI})_2$)组成的浓缩水系电解液。分子动力学(MD)研究表明,在 $1 \text{ mol/L Zn}(\text{TFSI})_2 + 20 \text{ mol/L LiTFSI}$ 的电解液中, Zn^{2+} 溶剂化鞘主要被 TFSI^- 占据,6 个配位 O 原子均来自 TFSI^- ,而在 $1 \text{ mol/L Zn}(\text{TFSI})_2 + 5 \text{ mol/L LiTFSI}$ 的电解液中, Zn^{2+} 溶剂化鞘的配位 O 原子来自于 H_2O (如图 37(d)所示)。这种具有优化的电解液不仅在循环期间抑制锌枝晶的生长(如图 37(e)所示),而且表现出了接近 100% 的库伦效率(如图 37(f)所示),为高可逆性锌负极开辟了一条新途径。

表面涂层:表面涂覆也是抑制锌枝晶生长的有效手段。CHEN 等^[209]采用不同的有机添加剂,如十六烷

基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙二醇(PEG)、十二烷基硫酸钠(SDS)和硫脲,电镀在商业锌箔上,其与电解液接触时的腐蚀速率比商业锌箔低 30 倍。研究表明, Zn/SDS 电极因为具有极低的腐蚀速率、低枝晶形成、低浮充电流,1000 次循环后容量保持能力在所有的电极中最优,最适合用于水系锌离子电池。

最近, CUI 等^[210]在锌箔表面构建了一种聚酰胺(PA)涂层。PA 涂层具有独特的氢键网络,且与金属离子具有强的配位能力。在裸露的锌电极上沉积时,通常会观察到腐蚀、大量的副产物和锌枝晶的生长(如图 38(a)所示)。PA 涂层不仅可以协调锌离子的迁移,以均匀成核的方式有效地调控锌的沉积行为。且该涂层作为一层缓冲层把锌金属与电解液隔开,避免了表面腐蚀和副产物的生成。得益于这种优势,以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为正极、 $2 \text{ mol/L ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L MnSO}_4$ 为电解液、PA 涂层修饰的锌负极组成的全电池在 1000 次循环后具有 88% 的容量保持率,库伦效率在 99% 以上。

除了有机物涂层,无机物涂层也具有很好的效果。

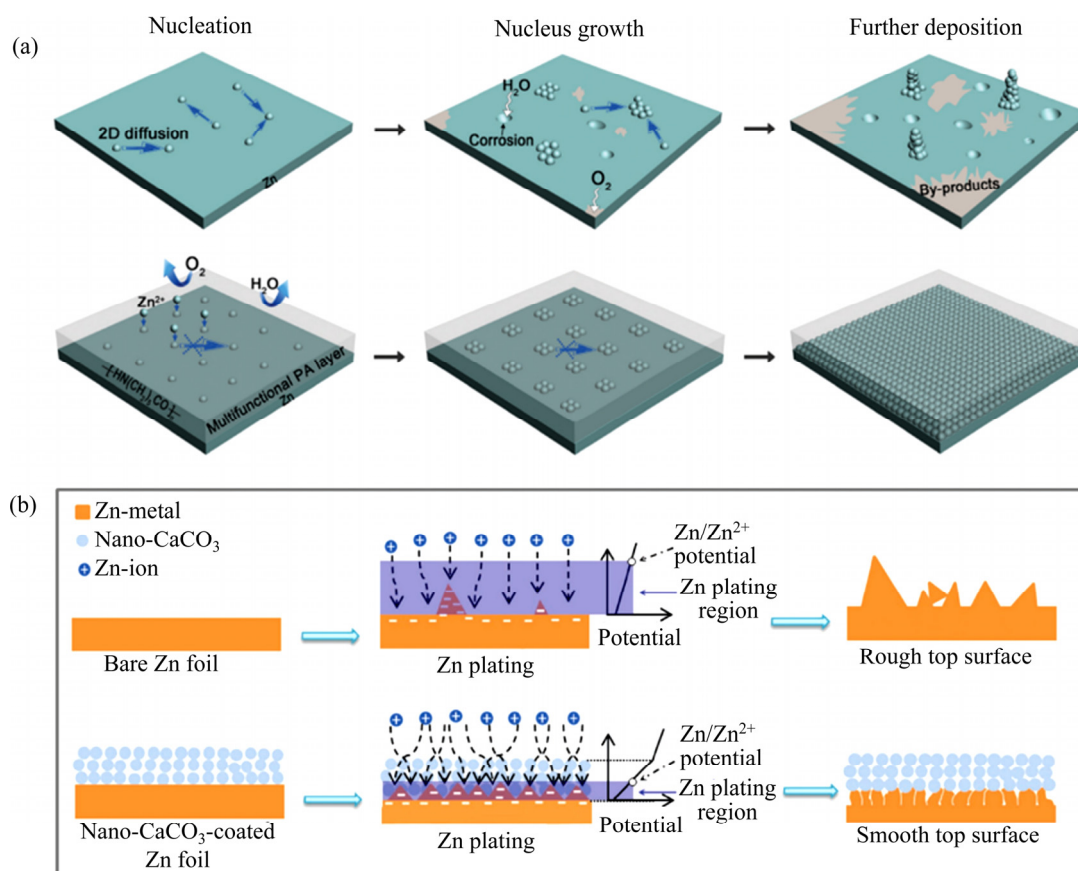


图 38 在裸锌电极和 PA 包覆的锌电极上沉积锌的原理图^[210](a), 裸锌电极和纳米碳酸钙涂层锌箔在循环过程中的形态演变示意图^[211](b)

Fig. 38 Schematic diagrams for Zn deposition on a bare Zn electrode and a PA layer coating Zn electrode^[210](a), schematic illustrations of morphology evolution for bare and nano- CaCO_3 -coated Zn foils during Zn stripping/plating cycling^[211](b)

ZHI 等^[211]报道了一种多孔纳米 CaCO_3 涂层作为缓冲层, 获得均匀的锌金属镀层。图 38(b)显示了在裸露的锌箔和 CaCO_3 涂层包覆的锌箔镀锌的示意图。多孔纳米 CaCO_3 涂层具有丰富的纳米孔道, 对电解液迁移起到均化作用, 引导了锌沉积的位点。更重要的是, 由于其电绝缘性, 纳米 CaCO_3 涂层有很大的电位变化。因此, 只有靠近锌箔表面的电位较低(或为负), 才足以使 Zn^{2+} 还原。因此锌的沉积过程是自下而上的、均匀稳定的, 从而防止 Zn^{2+} 在锌凸起或枝晶尖端的优先沉积。测试结果表明, 电池循环 1000 圈后, 锌负极涂有纳米 CaCO_3 多孔绝缘层的锌锰电池对比样品的容量高出 42.7%。

3.2.2 三维锌负极

与二维金属锌箔相反, 具有三维高比表面积 of 的锌电极能有效增加电化学反应的活性面积, 并且随着比表面积 of 的增大、电流密度的减小, 能够降低锌金属沉积的过电位, 可以有效抑制枝晶的形成。例如, FAN 等^[196]设计了一种锌纳米片阵列包覆石墨烯泡沫负极 (Zn-GF), 其中三维多孔石墨烯作为高导电基底具有均匀的电荷分布, 可减轻非活性氧化物的形成和枝晶生长, 表现出快速的 Zn^{2+} 沉积/剥脱反应动力学(如图 39(a)所示)。此外, Zn-GF 负极具有高容量和低极化, 比常规锌箔电荷转移电阻低, 提高锌纳米阵列结构的电化学活性和快速反应动力学。此外, 研究者还开发了一

系列三维锌负极, 如纳米 Zn 片包覆碳布负极(如图 39(b)所示)、纳米 Zn 片包覆碳纳米管纸负极(如图 39(c)所示)、纳米 Zn 颗粒包覆碳纳米管纸负极(如图 39(d)所示)等等^[212-214], 这些新颖的三维锌负极, 极大地减少了枝晶的形成, 有利于提高倍率和寿命。

4 总结与展望

钙钛矿太阳能电池在第一个十年之际完成了认证效率超越 24% 的里程碑, 高的能量转换效率和简单的制备工艺满足人们对太阳能电池的需求, 但要实现商业化还必须解决钙钛矿的稳定性、迟滞现象和重金属铅对环境甚至人类健康的威胁等问题。通过元素掺杂、界面工程和溶剂工程进行薄膜优化, 得到较大的钙钛矿晶粒, 减少晶界和缺陷提升结构稳定性; 通过优化钙钛矿薄膜与载流子传输层之间的界面接触, 抑制钙钛矿中的离子迁移, 减少电子与空穴在界面处的积累和复合, 消除迟滞。为了从根本上减少铅的使用, 锡基钙钛矿是一个合适的选择, 但锡基钙钛矿太阳能电池的稳定性及光电转换效率远不如铅基钙钛矿太阳能电池, 因此深入研究电池的封装工艺, 防止铅流失到环境中是当下的研究重点。

钠离子电池虽然已有中小规模商业尝试, 但无

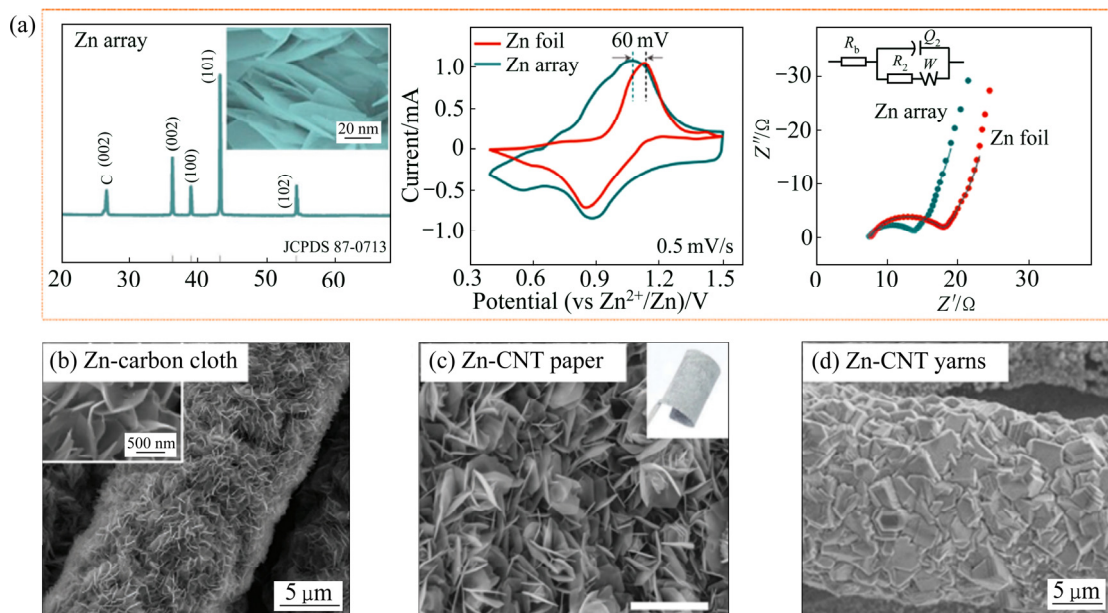


图 39 锌纳米阵列包覆三维石墨烯泡沫的 XRD 谱、CV 曲线和 EIS 图谱^[215](a), 纳米 Zn 片包覆碳布负极的扫描图片^[212](b), 纳米 Zn 片包覆碳纳米管纸的扫描图片^[213](c), 纳米 Zn 颗粒包覆碳纳米管线的扫描图片^[214](d)

Fig. 39 XRD pattern, CV curves and EIS of electrodeposited Zn array-coated graphene foam^[215](a), SEM images of Zn-coated carbon cloth anode^[212](b), SEM image of Zn-coated carbon nanotube paper anode^[213](c), SEM image of Zn-coated carbon nanotube yarns^[214](d)

论电极、电解液和系统集成方面都还存在不少问题需要解决。在正极材料方面,过渡金属层状氧化物、普鲁士蓝及聚阴离子化合物的体相结构、储钠行为都需要改进。负极材料方面,非石墨碳基材料、合金及化合物的储钠机制、荷质传输及结构保护机制仍需进一步深度剖析,特别是钠离子半径较大,储钠材料普遍存在体积应变大、结构坍塌和不可逆相变等问题。此外与正、负极材料相适配的电解液体系也是钠离子电池走向大规模储能应用所必须攻克的难题。深入研究钠离子全电池器件中正负极材料与电解液的匹配性和相容性问题,为钠离子电池由实验室走向产业应用搭建桥梁。预期未来钠离子电池在低速交通和大规模储能领域将占有重要一席之地。

水系锌离子电池尽管在近几年发展迅速,但该体系仍然存在许多挑战。在储 Zn 机理方面,电解液中的许多载荷子如 Zn^{2+} 、 H^+ 或来自电解液添加剂的其他阳离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mn^{2+})都能够和正极材料反应,使得反应变得复杂。因此,需要通过更先进的表征技术和精确的理论预测,对反应机理进一步探索;在正极材料方面, Zn^{2+} 与正极材料具有很强的静电相互作用,因此使得 Zn^{2+} 的扩散受阻,导致结构坍塌和容量衰减,因此,可通过引入离子空位、扩宽层间距、构建高活性界面等体相结构设计促进 Zn^{2+} 的快速扩散;在锌负极方面,锌枝晶、腐蚀等问题严重阻碍了 Zn 负极的发展。目前,许多研究工作集中在电解质优化、表面涂覆和构建复合锌负极。然而,对锌负极的本体设计如表面晶向调控、合金化、三维构筑等的研究欠深入,因此需要加大这些方面的基础研究;在电解液方面,由于受限于水系电解液的稳定电压窗口,阻碍了水系锌离子电池能量密度的提升。因此开发耐高压的水系电解液是提升水系锌离子电池能量密度以及推动其商业化的必经路径。

REFERENCES

- [1] MILLER J R, SIMON P. Materials science. Electrochemical capacitors for energy management[J]. *Science*, 2008, 321(5889): 651–652.
- [2] 杨 泽, 张 旺, 沈 越, 袁利霞, 黄云辉. 下一代能源存储技术及其关键电极材料[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(5): 1062–1071.
YANG Ze, ZHANG Wang, SHEN Yue, YUAN Li-xia, HUANG Yun-hui. Next-generation energy storage technologies and their key electrode materials[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(5): 1062–1071.
- [3] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [4] 国家能源局. 国家能源科技“十二五”规划[EB/OL]. [2011–12–05]. http://www.nea.gov.cn/2012-02/08/c_131398856.htm. National Energy Administration. National Energy Technology “Twelfth Five-Year Plan” [EB/OL]. [2011–12–05]. http://www.nea.gov.cn/2012-02/08/c_131398856.htm.
- [5] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(5): 676–677.
- [6] 龙桂花, 吴 彬, 韩松, 丘克强. 太阳能级多晶硅生产技术发展现状及展望[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(s1): 386–392.
LONG Gui-hua, WU Bin, HAN Song, QIU Ke-qiang. Development status and prospect of solar grade silicon production technology[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(s1): 386–392.
- [7] 刘晓刚, 甘卫平, 杨 超, 林 涛, 黎应芬. 太阳能电池用微细银粉的制备[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(4): 987–992.
LIU Xiao-gang, GAN Wei-ping, YANG Chao, LIN Tao, LI Ying-fen. Preparation of ultra-fine silver powder utilized in solar cells[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(4): 987–992.
- [8] 何云龙, 沈沪江, 王 炜, 袁慧慧. 柔性染料敏化太阳能电池和柔性钙钛矿太阳能电池关键电极材料研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(21): 3677–3688.
HE Yun-long, SHEN Hu-jiang, WANG Wei, YUAN Hui-hui. A review on the electrode materials of flexible dye-sensitized solar cells and flexible perovskite solar cells[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(21): 3677–3688.
- [9] 刘 波, 贺跃辉, 宁 夏, 博 彭, 邹应萍. 窄带隙 Pechmann 类聚合物的合成及光伏性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1359–1364.
LIU Bo, HE Yue-hui, NING Xia, BO Peng, ZOU Ying-ping. Synthesis and photovoltaic properties of low bandgap Pechmann-based polymer[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1359–1364.
- [10] JUNG H S, PARK N G. Perovskite solar cells: From materials to devices[J]. *Small*, 2015, 11(1): 10–25.
- [11] RYU S, NOH J H, JEON N J, CHAN KIM Y, YANG W S, SEO J, SEOK S I. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2614–2618.

- [12] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, MENELAOU C, ALCOCER M J P, LEIJTENS T, HERZ L M, PETROZZA A, SNAITH H J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341.
- [13] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [14] 梁叔全, 潘安强, 刘军, 钟杰, 陈涛, 周江. 锂离子电池纳米钒基正极材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2448–2464.
- LIANG Shu-quan, PAN An-qiang, LIU Jun, ZHONG Jie, CHEN Tao, ZHOU Jiang. Research developments of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2448–2464.
- [15] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16013.
- [16] 陈鹏宇, 郑国涛, 汤杰, 李嵩, 文钟晟, 季世军, 孙俊才. 三维多级结构 V_2O_5 锂离子阴极材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 100–114.
- CHEN Peng-yu, ZHENG Guo-tao, TANG Jie, LI Song, WEN Zhong-sheng, JI Shi-jun, SUN Jun-cai. Recent progress of three-dimensional hierarchical structure V_2O_5 Li ion cathode materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 100–114.
- [17] LI Chang-gang, ZHANG Xu-dong, HE Wen. Design and modification of cathode materials for high energy density aluminum-ion batteries: A review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(16): 14353–14370.
- [18] 曹鑫鑫, 周江, 潘安强, 梁叔全. 钠离子电池磷酸盐正极材料研究进展[J]. *物理化学学报*, 2019, 钠离子储能材料和器件特刊. DOI:10.3866/PKU.WHXB201905018.
- CAO Xin-xin, ZHOU Jiang, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Recent advances in phosphate cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, Special issue for sodium ion energy storage materials and devices. DOI:10.3866/PKU.WHXB201905018.
- [19] FANG Guo-zhao, ZHOU Jiang, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480–2501.
- [20] PAN H L, SHAO Y Y, YAN P F, CHENG Y W, HAN K S, NIE Z M, WANG C M, YANG J H, LI X L, BHATTACHARYA P, MUELLER K T, LIU J. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(5): 16039.
- [21] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, MIYASAKA T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [22] IM J H, LEE C R, LEE J W, PARK S W, PARK N G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088–4093.
- [23] KIM H S, LEE C R, IM J H, LEE K B, MOEHL T, MARCHIORO A, MOON S J, HUMPHRY-BAKER R, YUM J H, MOSER J E, GRATZEL M, PARK N G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [24] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies chart[EB/OL]. 2019. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [25] HOEFLER S F, TRIMMEL G, RATH T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: A review[J]. *Monatsh Chem*, 2017, 148(5): 795–826.
- [26] GOLDSCHMIDT V M. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Skrifter norske videnskaps*[J]. *Math Naturwiss*, 1926, 8(7): 112–117.
- [27] LI Z, YANG M, PARK J S, WEI S H, BERRY J J, ZHU K. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 28(1): 284–292.
- [28] SUN Qing-de, YIN Wan-jian. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42): 14905–14908.
- [29] RONG Y, HU Y, MEI A, TAN H, SAIDAMINOV M I, SEOK S I, MCGEHEE M D, SARGENT E H, HAN H. Challenges for commercializing perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 361(6408): 8235.
- [30] MESQUITA I, ANDRADE L, MENDES A. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2471–2489.
- [31] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, BABAYIGIT A, D'HAEN J, D'OLIESLAEGER L, ETHIRAJAN A, VERBEECK J, MANCA J, MOSCONI E, ANGELIS F D, BOYEN H-G. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(15): 1500477.

- [32] LEIJTENS T, EPERON G E, PATHAK S, ABATE A, LEE M M, SNAITH H J. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2885.
- [33] PARK N-G, GRÄTZEL M, MIYASAKA T, ZHU K, EMERY K. Towards stable and commercially available perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(11): 16152.
- [34] WANG R, MUJAHID M, DUAN Y, WANG Z, XUE J, YANG Y. A review of perovskites solar cell stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 1808843.
- [35] 胡笑添, 宋延林. 2018 年钙钛矿太阳能电池研发热点回眸[J]. *科技导报*, 2019, 37(1): 144–150.
- HU Xiao-tian, SONG Yan-lin. Achievements of perovskite solar cells in 2018[J]. *Science & Technology Review*, 2019, 37(1): 144–150.
- [36] BAIKIE T, FANG Y, KADRO J M, SCHREYER M, WEI F, MHAISALKAR S G, GRAETZEL M, WHITE T J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(18): 5628–5641.
- [37] PHILIPPE B, PARK B-W, LINDBLAD R, OSCARSSON J, AHMADI S, JOHANSSON E M J, RENSMO H. Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures—A photoelectron spectroscopy investigation[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(5): 1720–1731.
- [38] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3036–3103.
- [39] BINEK A, HANUSCH F C, DOCAMPO P, BEIN T. Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(7): 1249–1253.
- [40] LIANG Jia, WANG Cai-xing, WANG Yan-rong, XU Zhao-ran, LU Zhi-peng, MA Yue, ZHU Hong-fei, HU Yi, XIAO Cheng-can, YI Xu, ZHU Guo-yin, LV Hong-ling, MA Lian-bo, CHEN Tao, TIE Zuo-xiu, JIN Zhong, LIU Jie. All-inorganic perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(49): 15829–15832.
- [41] WANG Qi, ZHENG Xiao-peng, DENG Ye-hao, ZHAO Jing-jing, CHEN Zhao-lai, HUANG Jin-song. Stabilizing the α -phase of CsPbI_3 perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 371–382.
- [42] 贺江凡, 舒庆, 张彩霞. 全无机钙钛矿量子点 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{Br}$)的合成及其应用研究进展[J]. *江西理工大学学报*, 2018, 39(5): 66–70.
- HE Jiang-fan, SHU Qing, ZHANG Cai-xia. Research on synthesis and application of all-inorganic perovskite quantum dots CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{Br}$): A progress analysis[J]. *Journal of Jiangxi University of Science*, 2018, 39(5): 66–70.
- [43] 丁黎明, 程一兵, 唐江. 基于 $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{IBr}_2$ 的全无机钙钛矿太阳能电池展示出效率和稳定性的提升[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(5): 449–450.
- DING Li-ming, CHENG Yi-bing, TANG Jiang. $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{IBr}_2$ Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells Exhibit Improved Efficiency and Stability[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(5): 449–450.
- [44] GRANCINI G, ROLDAN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, MOSCONI E, LEE X, MARTINEAU D, NARBAY S, OSWALD F, DE ANGELIS F, GRAETZEL M, NAZEERUDDIN M K. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15684.
- [45] 苏剑峰, 牛强. 二维钙钛矿结构调控及光物理性能研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2019, 56(8): 622–630, 635.
- SU Jian-feng, NIU Qiang. Research Progress on the Structure Modulation and Photophysical Properties of the Two-Dimensional Perovskite[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2019, 56(8): 622–630, 635.
- [46] BU Tong-le, LIU Xue-ping, ZHOU Yuan, YI Jia-peng, HUANG Xin, LUO Long, XIAO Jun-yan, KU Zhi-liang, PENG Yong, HUANG Fu-zhi, CHENG Yi-bing, ZHONG Jie. A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2509–2515.
- [47] LIAO Jin-feng, WU Wu-qiang, ZHONG Jun-xing, JIANG Yong, WANG Lian-zhou, KUANG Dai-bin. Enhanced efficacy of defect passivation and charge extraction for efficient perovskite photovoltaics with a small open circuit voltage loss[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(15): 9025–9033.
- [48] KWON Y S, LIM J, YUN H J, KIM Y H, PARK T. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1454–1460.
- [49] BASS K K, MCANALLY R E, ZHOU S, DJUROVICH P I, THOMPSON M E, MELOT B C. Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites[J]. *Chemical*

- Communications, 2014, 50(99): 15819–15822.
- [50] EPERON G E, HABISREUTINGER S N, LEIJTENS T, BRUIJNAERS B J, VAN FRANKEKER J J, DEQUILLETES D W, PATHAK S, SUTTON R J, GRANCINI G, GINGER D S, JANSSEN R A J, PETROZZA A, SNAITH H J. The importance of moisture in hybrid lead halide perovskite thin film fabrication[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9380–9393.
- [51] TSAI H, NIE W, BLANCON J C, STOUMPOS C C, ASADPOUR R, HARUTYUNYAN B, NEUKIRCH A J, VERDUZCO R, CROCHET J J, TRETIK S, PEDESSEAU L, EVEN J, ALAM M A, GUPTA G, LOU J, AJAYAN P M, BEDZYK M J, KANATZIDIS M G. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312–316.
- [52] HOU Y, DU X, SCHEINER S, MCMEEKIN D P, WANG Z, LI N, KILLIAN M S, CHEN H, RICHTER M, LEVCHUK I, SCHRENKER N, SPIECKER E, STUBHAN T, LUECHINGER N A, HIRSCH A, SCHMUKI P, STEINRÜCK H-P, FINK R H, HALIK M, SNAITH H J, BRABEC C J. A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells[J]. *Science*, 2017, 358(6367): 1192–1197.
- [53] ARORA N, DAR M I, HINDERHOFER A, PELLET N, SCHREIBER F, ZAKEERUDDIN S M, GRÄTZEL M. Perovskite solar cells with cation hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%[J]. *Science*, 2017, 358(6364): 768–771.
- [54] ARISTIDOU N, SANCHEZ-MOLINA I, CHOTCHUANGCHUTCHAVAL T, BROWN M, MARTINEZ L, RATH T, HAQUE S A. The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(28): 8208–8212.
- [55] ALBIN D S, DEL CUETO J A. Effect of hysteresis on measurements of thin-film cell performance[C]//Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems III. International Society for Optics and Photonics, 2010, 7773: 77730N.
- [56] SNAITH H J, ABATE A, BALL J M, EPERON G E, LEIJTENS T, NOEL N K, STRANKS S D, WANG J T, WOJCIECHOWSKI K, ZHANG W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(9): 1511–1515.
- [57] 裴瑞广. 碱金属掺杂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜及其太阳能电池研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- CHANG Rui-guang. Research on alkali metal doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film and solar cell[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [58] BU Tong-le, LIU Xue-ping, CHEN Rui, LIU Zi-wen, LI Kun-peng, LI Wang-nan, PENG Yong, KU Zhi-liang, HUANG Fu-zhi, CHENG Yi-bing, ZHONG Jie. Organic/inorganic self-doping controlled crystallization and electronic properties of mixed perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6319–6326.
- [59] TURREN-CRUZ S H, SALIBA M, MAYER M T, JUÁREZ-SANTIESTEBAN H, MATHEW X, NIENHAUS L, TRESS W, ERODICI M P, SHER M J, BAWENDI M G, GRÄTZEL M, ABATE A, HAGFELDT A, CORREA-BAENA J P. Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 78–86.
- [60] YANG D, YANG R, WANG K, WU C, ZHU X, FENG J, REN X, FANG G, PRIYA S, LIU S F. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using edta-complexed SnO_2 [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3239.
- [61] CAO Jing, WU Bing-hui, CHEN Rui-hao, WU You-yun-qi, HUI Yong, MAO Bing-wei, ZHENG Nan-feng. Efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells with ZnO as electron-transport layer: Effect of surface passivation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705569.
- [62] CHEN Z, WANG J J, REN Y, YU C, SHUM K. Schottky solar cells based on CsSnI_3 thin-films[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(9): 093901.
- [63] HAO F, STOUMPOS C C, CAO D H, CHANG R P H, KANATZIDIS M G. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(6): 489.
- [64] LIAO W, ZHAO D, YU Y, GRICE C R, WANG C, CIMAROLI A J, SCHULZ P, MENG W, ZHU K, XIONG R-G, YAN Y. Lead-free inverted planar formamidinium tin triiodide perovskite solar cells achieving power conversion efficiencies up to 6.22%[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9333–9340.
- [65] GU Fei-dan, YE Sen-yun, ZHAO Zi-ran, RAO Hai-xia, LIU Zhi-wei, BIAN Zu-qiang, HUANG Chun-hui. Improving performance of lead-free formamidinium tin triiodide perovskite solar cells by tin source purification[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(10): 1800136.
- [66] WANG Fei, JIANG Xian-yuan, CHEN Hao, SHANG Yue-qun, LIU He-fei, WEI Jing-le, ZHOU Wen-jia, HE

- Hai-long, LIU Wei-min, NING Zhi-jun. 2D-quasi-2D-3D hierarchy structure for tin perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability[J]. *Joule*, 2018, 2(12): 2732–2743.
- [67] QIU Jian, XIA Ying-dong, ZHENG Yi-ting, HUI Wei, GU Hao, YUAN Wen-bo, YU Hui, CHAO Ling-feng, NIU Ting-ting, YANG Ying-guo, GAO Xing-yu, CHEN Yong-hua, HUANG Wei. 2d intermediate suppression for efficient ruddlesden–popper (RP) phase lead-free perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7): 1513–1520.
- [68] KRISHNAMOORTHY T, DING H, YAN C, LEONG W L, BAIKIE T, ZHANG Z, SHERBURNE M, LI S, ASTA M, MATHEWS N, MHAISALKAR S G. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23829–23832.
- [69] GIORGI G, YAMASHITA K. Alternative, lead-free, hybrid organic–inorganic perovskites for solar applications: A dft analysis[J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(6): 826–828.
- [70] ITO N, KAMARUDIN M A, HIROTANI D, ZHANG Y, SHEN Q, OGOMI Y, IIKUBO S, MINEMOTO T, YOSHINO K, HAYASE S. Mixed Sn-Ge perovskite for enhanced perovskite solar cell performance in air[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(7): 1682–1688.
- [71] ZHENG Yi-fan, SU Rui, XU Zhao-jian, LUO De-ying, DONG Hua, JIAO Bo, WU Zhao-xin, GONG Qi-huang, ZHU Rui. Perovskite solar cell towards lower toxicity: A theoretical study of physical lead reduction strategy[J]. *Science Bulletin*, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.06.006>.
- [72] ZHENG Ling-ling, ZHANG Dan-fei, MA Ying-zhuang, LU Ze-lin, CHEN Zhi-jian, WANG Shu-feng, XIAO Li-xin, GONG Qi-huang. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(23): 10582–10593.
- [73] BU Tong-le, LI Jing, ZHENG Fei, CHEN Wei-jian, WEN Xiao-ming, KU Zhi-liang, PENG Yong, ZHONG Jie, CHENG Yi-bing, HUANG Fu-zhi. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO_2 for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4609.
- [74] LENG Jin, WANG Zhi-xing, WANG Jie-xi, WU Hong-hui, YAN Guo-chun, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, LIU Yong, ZHANG Qiao-bao, GUO Zai-ping. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(11): 3015–3072.
- [75] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, GORIELY A, SNAITH H J. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151–157.
- [76] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, HUMPHRY-BAKER R, GAO P, NAZEERUDDIN M K, GRATZEL M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316–319.
- [77] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395–398.
- [78] VAK D, HWANG K, FAULKS A, JUNG Y-S, CLARK N, KIM D-Y, WILSON G J, WATKINS S E. 3d printer based slot-die coater as a lab-to-fab translation tool for solution-processed solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(4): 1401539.
- [79] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12): 3529–3614.
- [80] 方永进, 陈重学, 艾新平, 杨汉西, 曹余良. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 211–241.
- FANG Yong-Jin, CHEN Zhong-Xue, AI Xin-Ping, YANG Han-Xi, CAO Yu-Liang. Recent Developments in Cathode Materials for Na Ion Batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(1): 211–241.
- [81] 秦牡兰, 刘万民, 张志成, 徐星星. 钠离子电池正极材料 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米带阵列的可控合成与电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1151–1158.
- QIN Du-lan, LIU Wan-min, ZHANG Zhi-he, ZHANG Zhi-cheng, XU Xing-xing. Controllable synthesis and electrochemical performance of $\text{VO}_2(\text{B})$ nanobelt arrays as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1151–1158.
- [82] YOU Y, MANTHIRAM A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2): 1701785.
- [83] 陆雅翔, 赵成龙, 容晓晖, 陈立泉, 胡勇胜. 室温钠离子电池材料及器件研究进展[J]. *物理学报*, 2018, 67(12): 39–49.
- LU Ya-xiang, ZHAO Cheng-long, RONG Xiao-hui, CHEN Li-quan, HU Yong-sheng. Research progress of materials and

- devices for room-temperature Na-ion batteries[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(12): 39–49.
- [84] 杨绍斌, 董伟, 沈丁, 李思南, 王中将, 张佳民, 孙闻, 张琴. 钠离子电池负极材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(5): 1054–1064.
- YANG Shao-bin, DONG Wei, SHEN Ding, LI Si-nan, WANG Zhong-jiang, ZHANG Jia-min, SUN Wen, ZHANG Qin. Research progress of anode material for sodium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(5): 1054–1064.
- [85] 何菡娜, 王海燕, 唐有根, 刘又年. 钠离子电池负极材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 572–581.
- HE Han-na, WANG Hai-yan, TANG You-gen, LIU You-nian. Current studies of anode materials for sodium-ion battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 572–581.
- [86] FANG Guo-zhao, WANG Qi-chen, ZHOU Jiang, LEI Yong-peng, CHEN Zi-xian, WANG Zi-qing, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Metal organic framework-templated synthesis of bimetallic selenides with rich phase boundaries for sodium-ion storage and oxygen evolution reaction[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5635–5645.
- [87] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1271–1273.
- [88] DOU X, HASA I, SAUREL D, VAALMA C, WU L, BUCHHOLZ D, BRESSER D, KOMABA S, PASSERINI S. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry[J]. *Materials Today*, 2019, 23: 87–104.
- [89] HAN M H, GONZALO E, SINGH G, ROJO T. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(1): 81–102.
- [90] DELMAS C, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. *Physica B+C*, 1980, 99(1/4): 81–85.
- [91] YABUUCHI N, KOMABA S. Recent research progress on iron- and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries[J]. *Sci Technol Advanced Materials*, 2014, 15(4): 043501.
- [92] DOEFF M M. Orthorhombic Na_xMnO_2 as a cathode material for secondary sodium and lithium polymer batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, 141(11): L145–L147.
- [93] YABUUCHI N, KAJIYAMA M, IWATATE J, NISHIKAWA H, HITOMI S, OKUYAMA R, USUI R, YAMADA Y, KOMABA S. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 512.
- [94] SEHRAWAT D, ZHANG J, YU D Y W, SHARMA N. In situ studies of Li/Cu-doped layered P2 Na_xMnO_2 electrodes for sodium-ion batteries[J]. *Small Methods*, 2018, 3(4): 1800092.
- [95] KWON M S, LIM S G, PARK Y, LEE S M, CHUNG K Y, SHIN T J, LEE K T. P2 orthorhombic $\text{Na}_{0.7}[\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_{2+y}$ as cathode materials for na-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(17): 14758–14768.
- [96] WANG Hong, YANG Bing-jian, LIAO Xiao-zhen, XU Jing, YANG De-zhi, HE Yu-shi, MA Zi-feng. Electrochemical properties of P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113: 200–204.
- [97] WANG L, SUN Y G, HU L L, PIAO J Y, GUO J, MANTHIRAM A, MA J, CAO A M. Copper-substituted $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P2–O2 phase transition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8752–8761.
- [98] BERTHELOT R, CARLIER D, DELMAS C. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(1): 74–80.
- [99] HASA I, DOU X W, BUCHHOLZ D, SHAO-HORN Y, HASSOUN J, PASSERINI S, SCROSATI B. A sodium-ion battery exploiting layered oxide cathode, graphite anode and glyme-based electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 310: 26–31.
- [100] YOSHIDA H, YABUUCHI N, KOMABA S. $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 60–63.
- [101] ZHANG Cheng, GAO Rui, ZHENG Li-rong, HAO Yong-mei, LIU Xiang-feng. New insights into the roles of mg in improving the rate capability and cycling stability of O3- $\text{NaMn}_{0.48}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(13): 10819–10827.
- [102] YU C Y, PARK J S, JUNG H G, CHUNG K Y, AURBACH D, SUN Y K, MYUNG S T. NaCrO_2 cathode for high-rate sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 2019–2026.
- [103] ZHANG Ding, SHI Wen-jing, YAN Yong-wang, XU Shou-dong, CHEN Liang, WANG Xiao-min, LIU Shi-bin. Fast and scalable synthesis of durable $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode material via an oxalate precursor method for Na-ion

- batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 1035–1043.
- [104] HE X, WANG J, QIU B, PAILLARD E, MA C Z, CAO X, LIU H D, STAN M C, LIU H D, GALLASH T, MENG Y S, LI J. Durable high-rate capability $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 602–610.
- [105] HOSONO E, SAITO T, HOSHINO J, OKUBO M, SAITO Y, NISHIO-HAMANE D, KUDO T, ZHOU H S. High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217: 43–46.
- [106] LIU Qian-nan, HU Zhe, CHEN Ming-zhe, GU Qin-fen, DOU Yu-hai, SUN Zi-qi, CHOU Shu-lei, DOU Shi-xue. Multiangular rod-shaped $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ as cathode materials with high rate and long life for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(4): 3644–3652.
- [107] PIERNAS MUÑOZ M J, CASTILLO MARTÍNEZ E. Prussian blue and its analogues. Structure, characterization and applications[M]. PIERNAS MUÑOZ M J, CASTILLO MARTÍNEZ E. Prussian Blue Based Batteries. Cham: Springer International Publishing. 2018: 9–22.
- [108] WANG L, SONG J, QIAO R, WRAY L A, HOSSAIN M A, CHUANG Y D, YANG W, LU Y, EVANS D, LEE J J, VAIL S, ZHAO X, NISHIJIMA M, KAKIMOTO S, GOODENOUGH J B. Rhombohedral prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2548–2554.
- [109] YOU Ya, WU Xing-long, YIN Ya-xia, GUO Yu-guo. High-quality prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1643–1647.
- [110] JIANG Yin-zhu, YU Sheng-lan, WANG Bao-qi, LI Yong, SUN Wen-ping, LU Yun-hao, YAN Mi, SONG Bin, DOU Shi-xue. Prussian blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(29): 5315–5321.
- [111] SONG J, WANG L, LU Y, LIU J, GUO B, XIAO P, LEE J J, YANG X Q, HENKELMAN G, GOODENOUGH J B. Removal of interstitial H_2O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2658–2664.
- [112] WANG B, HAN Y, WANG X, BAHLOWANE N, PAN H, YAN M, JIANG Y. Prussian blue analogs for rechargeable batteries[J]. *Science*, 2018, 3: 110–133.
- [113] HONG H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(2): 173–182.
- [114] 宋维鑫, 侯红帅, 纪效波. 磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学储能研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 103–129.
- SONG Wei-xin, HONG Hong-shuai, JI Xiao-bo. Progress in the investigation and application of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for electrochemical energy storage[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(1): 103–129.
- [115] JIAN Ze-lang, ZHAO Liang, PAN Hui-lin, HU Yong-sheng, LI Hong, CHEN Wen, CHEN Li-quan. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 14(1): 86–89.
- [116] SARAVANAN K, MASON C W, RUDOLA A, WONG K H, BALAYA P. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(4): 444–450.
- [117] JIAN Ze-lang, HAN Wen-ze, LU Xia, YANG Huai-xin, HU Yong-sheng, ZHOU Jing, ZHOU Zhi-bin, LI Jiang-qi, CHEN Wen, CHEN Dong-feng, CHEN Li-quan. Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(2): 156–160.
- [118] SONG W X, JI X B, WU Z P, ZHU Y R, YANG Y C, CHEN J, JING M J, LI F Q, BANKS C E. First exploration of Na-ion migration pathways in the nasicon structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5358–5362.
- [119] LI Ji-wei, CAO Xin-xin, PAN An-qiang, ZHAO Yi-lin, YANG Hu-lin, CAO Guo-zhong, LIANG Shu-quan. Nanoflake-assembled three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode for high performance sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 301–308.
- [120] CAO Xin-xin, PAN An-qiang, YIN Bo, FANG Guo-zhao, WANG Ya-ping, KONG Xiang-zhong, ZHU Ting, ZHOU Jiang, CAO Guo-zhong, LIANG Shu-quan. Nanoflake-constructed porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hierarchical microspheres as a bicontinuous cathode for sodium-ion batteries applications[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 312–323.
- [121] CAO Xin-xin, PAN An-qiang, LIU Sai-nan, ZHOU Jiang, LI Si-te, CAO Guo-zhong, LIU Jun, LIANG Shu-quan. Chemical synthesis of 3D graphene-like cages for sodium-ion batteries applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700797.
- [122] LIM S J, HAN D W, NAM D H, HONG K S, EOM J Y,

- RYU W H, KWON H S. Structural enhancement of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials by pillar ion doping for high power and long cycle life sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(46): 19623–19632.
- [123] ZHOU W, XUE L, LU X, GAO H, LI Y, XIN S, FU G, CUI Z, ZHU Y, GOODENOUGH J B. $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) structure and properties for sodium extraction[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7836–7841.
- [124] LI Hui, YU Xi-qian, BAI Ying, WU Feng, WU Chuan, LIU Liang-yu, YANG Xiao-qing. Effects of Mg doping on the remarkably enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9578–9586.
- [125] SENTHILKUMAR B, MURUGESAN C, SHARMA L, LOCHAB S, BARPANDA P. An overview of mixed polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Small Methods*, 2019, 3(4): 1800253.
- [126] SHAKOOR R A, SEO D H, KIM H, PARK Y U, KIM J, KIM S W, GWON H, LEE S, KANG K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable na batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20535–20541.
- [127] SONG Wei-xin, CAO Xiao-yu, WU Zheng-ping, CHEN Jun, ZHU Yi-rong, HOU Hong-shuai, LAN Qing, JI Xiao-bo. Investigation of the sodium ion pathway and cathode behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ combined via a first principles calculation[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2014, 30(41): 12438–12446.
- [128] BIANCHINI M, FAUTH F, BRISSET N, WEILL F, SUARD E, MASQUELIER C, CROGUENNEC L. Comprehensive investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{-NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(8): 3009–3020.
- [129] YAN G, MARIYAPPAN S, ROUSSE G, JACQUET Q, DESCHAMPS M, DAVID R, MIRVAUX B, FREELAND J W, TARASCON J M. Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ material[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 585.
- [130] PARK Y U, SEO D H, KWON H S, KIM B, KIM J, KIM H, KIM I, YOO H I, KANG K. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13870–13878.
- [131] CAI Yang-sheng, CAO Xin-xin, LUO Zhi-gao, FANG Guo-zhao, LIU Fei, ZHOU Jiang, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Caging $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ microcubes in cross-linked graphene enabling ultrafast sodium storage and long-term cycling[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800680.
- [132] CHAO D L, LAI C H, LIANG P, WEI Q L, WANG Y S, ZHU C R, DENG G, DOAN-NGUYEN V V T, LIN J Y, MAI L Q, FAN H J, DUNN B, SHEN Z X. Sodium vanadium fluorophosphates (NVOPF) array cathode designed for high-rate full sodium ion storage device[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1800058.
- [133] LIU Tie-feng, ZHANG Ya-ping, JIANG Zhan-guo, ZENG Xian-qing, JI Jia-peng, LI Ze-heng, GAO Xue-hui, SUN Ming-hao, LIN Zhan, LING Min, ZHENG Jin-chao, LIANG Cheng-du. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1512–1533.
- [134] 张思伟, 张俊, 吴思达, 吕伟, 康飞宇, 杨全红. 钠离子电池用碳负极材料研究进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(2): 163–172.
- ZHANG Si-wei, ZHANG Jun, WU Si-da, LÜ Wei, KANG Fei-yu, YANG Quan-hong. Research advances of carbon-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(2): 163–172.
- [135] HOU Hong-shuai, QIU Xiao-qing, WEI Wei-feng, ZHANG Yun, JI Xiao-bo. Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24): 1602898.
- [136] LUO Zhi-gao, ZHOU Jiang, CAO Xin-xin, LIU Sai-nan, CAI Yang-shen, WANG Li-rong, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Graphene oxide templated nitrogen-doped carbon nanosheets with superior rate capability for sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 122: 82–91.
- [137] LUO W, JIAN Z, XING Z, WANG W, BOMMIER C, LERNER M M, JI X. Electrochemically expandable soft carbon as anodes for Na-ion batteries[J]. *ACS Central Science*, 2015, 1(9): 516–522.
- [138] JIAN Z L, BOMRNIER C, LUO L L, LI Z F, WANG W T, WANG C M, GREANEY P A, JI X L. Insights on the mechanism of Na-ion storage in soft carbon anode[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2314–2320.
- [139] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1271–1273.
- [140] ALCÁNTARA R, LAVELA P, ORTIZ G F, TIRADO J L. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): 163–172.

- A222–A225.
- [141] CAO Y, XIAO L, SUSHKO M L, WANG W, SCHWENZER B, XIAO J, NIE Z, SARAF L V, YANG Z, LIU J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3783–3787.
- [142] HOU H, BANKS C E, JING M, ZHANG Y, JI X. Carbon quantum dots and their derivative 3d porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(47): 7861–7866.
- [143] QIU S, XIAO L, SUSHKO M L, HAN K S, SHAO Y, YAN M, LIANG X, MAI L, FENG J, CAO Y, AI X, YANG H, LIU J. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 1700403.
- [144] 张英杰, 朱子翼, 董 鹏, 赵少博, 章艳佳, 杨成云, 杨城沣, 韦克毅, 李 雪. 钠离子电池碳基负极材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(11): 4106–4115.
- ZHANG Ying-jie, ZHU Zi-yi, DONG Peng, ZHAO Shao-bo, ZHANG Yan-jia, YANG Cheng-yun, YANG Cheng-feng, WEI Ke-yi, LI Xue. Research progress of carbon-based anode materials for sodium ion batteries[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(11): 4106–4115.
- [145] ZOU Guo-qiang, HOU Hong-shuai, GE Peng-ge, HUANG Zhao-dong, ZHAO Gan-gang, YIN Du-lin, JI Xiao-bo. Metal-organic framework-derived materials for sodium energy storage[J]. *Small*, 2018, 14(3): 1702648.
- [146] HOU Hong-shuai, SHAO Li-dong, ZHANG Yan, ZOU Guo-qiang, CHEN Jun, JI Xiao-bo. Large-area carbon nanosheets doped with phosphorus: A high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1600243.
- [147] WU Tian-jing, LING Ming-jun, TIAN Ye, YANG Li, HU Jiu-gang, CAO Xiao-yu, ZOU Guo-qiang, HOU Hong-shuai, JI Xiao-bo. Surface-driven energy storage behavior of dual-heteroatoms functionalized carbon material[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(17): 1900941.
- [148] ZOU Guo-qiang, WANG Chao, HOU Hong-shuai, WANG Chi-wei, QIU Xiao-qing, JI Xiao-bo. Controllable interlayer spacing of sulfur-doped graphitic carbon nanosheets for fast sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2017, 13(31): 1700762.
- [149] SHOJI T, HISHINUMA M, YAMAMOTO T. Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, 18(4): 521–526.
- [150] XU Cheng-jun, LI Bao-hua, DU Hong-da, KANG Fei-yu. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 933–935.
- [151] 陈丽能, 晏梦雨, 梅志文, 麦立强. 水系锌离子电池的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(3): 225–234.
- CHEN Li-neng, YAN Meng-yu, MEI Zhi-wen, MAI Li-qiang. Research progress and prospect of aqueous zinc ion battery[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(3): 225–234.
- [152] FANG Guo-zhao, ZHOU Jiang, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480–2501.
- [153] 吴家荣, 赵明豪, 王 越. 水系锌离子电池正极钒基化合物研究进展[J]. *科技风*, 2019, 14: 164.
- WU Jia-rong, ZHAO Min-hao, WANG Yue. Research progress on positive vanadium-based compounds in water-based zinc ion batteries[J]. *Technology Wind*, 2019, 14: 164.
- [154] 白守礼, 李 欣, 文越华, 程 杰, 曹高萍, 杨裕生, 李殿卿. 电解液对水系可充电电池 MnO_2 正极电化学性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8): 2007–2017.
- BAI Shou-li, LI Xin, WEN Yue-hua, CHENG Jie, CAO Gao-ping, YANG Yu-sheng, LI Dian-qing. Effect of electrolyte on the electrochemical performance of the MnO_2 cathode for aqueous rechargeable batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(8): 2007–2017.
- [155] SUN W, WANG F, HOU S, YANG C, FAN X, MA Z, GAO T, HAN F, HU R, ZHU M, WANG C. Zn/MnO_2 battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coininsertion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775–9778.
- [156] ZHANG Ning, CHENG Fang-yi, LIU Yong-chang, ZHAO Qing, LEI Kai-xiang, CHEN Cheng-cheng, LIU Xiao-song, CHEN Jun. Cation-deficient spinel ZnMn_2O_4 cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12894–12901.
- [157] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, KIM S, MATHEW V, JO J, KIM S, LEE J, ISLAM S, KIM K, SUN Y K, KIM J. Aqueous magnesium zinc hybrid battery: An advanced high-voltage and high-energy MgMn_2O_4 cathode[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1998–2004.
- [158] JIANG Bao-zheng, XU Cheng-jun, WU Chang-le, DONG Liu-bing, LI Jia, KANG Fei-yu. Manganese sesquioxide as cathode material for multivalent zinc ion battery with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 422–428.
- [159] LIU Bao, SUN Ying-lun, LIU Li, XU Shan, YAN Xing-bin.

- Advances in manganese-based oxides cathodic electrocatalysts for Li-air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 1704973.
- [160] LEE B, LEE H R, KIM H, CHUNG K Y, CHO B W, OH S H. Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α - MnO_2 for rechargeable zinc batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 9265–9268.
- [161] WU B, ZHANG G, YAN M, XIONG T, HE P, HE L, XU X, MAI L. Graphene scroll-coated α - MnO_2 nanowires as high-performance cathode materials for aqueous zn-ion battery[J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703850.
- [162] CUI Jia-jie, WU Xian-wen, YANG Si-nian, LI Chuan-chang, TANG Fang, CHEN Jian, CHEN Ying, XIANG Yan-hong, WU Xian-ming, HE Ze-qiang. Cryptomelane-type $\text{KMn}_3\text{O}_{16}$ as potential cathode material for aqueous zinc ion battery[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 352.
- [163] FANG Guo-zhao, ZHU Chu-yu, CHEN Ming-hui, ZHOU Jiang, TANG Bo-ya, CAO Xin-xin, ZHENG Xu-sheng, PAN An-qiang, LIANG Shu-quan. Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high-energy-density and durable aqueous zinc-ion battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1808375.
- [164] WEI Chu-guang, XU Cheng-jun, LI Bao-hua, DU Hong-da, KANG Fei-yu. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(12): 1487–1491.
- [165] ISLAM S, ALFARUQI M H, MATHEW V, SONG J, KIM S, KIM S, JO J, BABOO J P, PHAM D T, PUTRO D Y, SUN Y-K, KIM J. Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β - MnO_2 nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23299–23309.
- [166] ZHANG Ning, CHENG Fang-yi, LIU Jun-xiang, WANG Liu-bin, LONG Xing-hui, LIU Xiao-song, LI Fu-jun, CHEN Jun. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 405.
- [167] ALFARUQI M H, MATHEW V, GIM J, KIM S, SONG J, BABOO J P, CHOI S H, KIM J. Electrochemically induced structural transformation in a γ - MnO_2 cathode of a high capacity zinc-ion battery system[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3609–3620.
- [168] LEE J, JU J B, CHO W I, CHO B W, OH S H. Todorokite-type MnO_2 as a zinc-ion intercalating material[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 138–143.
- [169] KIM S H, OH S M. Degradation mechanism of layered MnO_2 cathodes in $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{MnO}_2$ rechargeable cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 72(2): 150–158.
- [170] ALFARUQI M H, GIM J, KIM S, SONG J, PHAM D T, JO J, XIU Z, MATHEW V, KIM J. A layered δ - MnO_2 nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 121–125.
- [171] ZHANG Bai-he, LIU Yu, WU Xiong-wei, YANG Ya-qiong, CHANG Zheng, WEN Zu-biao, WU Yu-ping. An aqueous rechargeable battery based on zinc anode and $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(10): 1209–1211.
- [172] QIU Nan, CHEN Hong, YANG Zhao-ming, SUN Sen, WANG Yuan. Low-cost birnessite as a promising cathode for high-performance aqueous rechargeable batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 272: 154–160.
- [173] ALFARUQI M H, GIM J, KIM S, SONG J, PHAM D T, JO J, XIU Z, MATHEW V, KIM J. A layered δ - MnO_2 nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 121–125.
- [174] HAO Jian-wu, MOU Jian, ZHANG Jing-wen, DONG Liu-bing, LIU Wen-bao, XU Cheng-jun, KANG Fei-yu. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn_3O_4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 170–178.
- [175] ZHU Chu-yu, FANG Guo-zhao, ZHOU Jiang, GUO Jia-hao, WANG Zi-qing, WANG Chao, LI Jiao-yang, TANG Yan, LIANG Shu-quan. Binder-free stainless steel@ Mn_3O_4 nanoflower composite: A high-activity aqueous zinc-ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(20): 9677–9683.
- [176] YANG Si-nian, ZHANG Man-shu, WU Xian-wei, WU Xiang-si, ZENG Fang-hong, LI Yu-ting, DUAN Shi-ye, FAN Di-hua, YANG Yan, WU Xian-ming. The excellent electrochemical performances of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$: The composite cathode material for potential aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 832: 69–74.
- [177] KNIGHT J C, THERESE S, MANTHIRAM A. Chemical extraction of zn from ZnMn_2O_4 -based spinels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21077–21082.
- [178] KUNDU D, ADAMS B D, DUFFORT V, VAJARGAH S H, NAZAR L F. A high-capacity and long-life aqueous

- rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 16119.
- [179] SONG M, TAN H, CHAO D, FAN H J. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(41): 1802564.
- [180] HU Ping, YAN Meng-yu, ZHU Ting, WANG Xuan-peng, WEI Xiu-juan, LI Jian-tao, ZHOU Liang, LI Zhao-huai, CHEN Li-neng, MAI Li-qiang. Zn/V₂O₅ aqueous hybrid-ion battery with high voltage platform and long cycle life[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(49): 42717–42722.
- [181] ZHANG Ning, DONG Yang, JIA Ming, BIAN Xu, WANG Yuan-yuan, QIU Man-de, XU Jian-zhong, LIU Yong-chang, JIAO Li-fang, CHENG Fang-yi. Rechargeable aqueous Zn-V₂O₅ battery with high energy density and long cycle life[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1366–1372.
- [182] ZHOU J, SHAN L, WU Z, GUO X, FANG G, LIANG S. Investigation of V₂O₅ as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(35): 4457–4460.
- [183] LI Y K, HUANG Z M, KALAMBATE P K, ZHONG Y, HUANG Z M, XIE M L, SHEN Y, HUANG Y H. V₂O₅ nanopaper as a cathode material with high capacity and long cycle life for rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 752–759.
- [184] YAN Meng-yu, HE Pan, CHEN Ying, WANG Shan-yu, WEI Qiu-long, ZHAO Kang-ning, XU Xu, AN Qin-you, SHUANG Yi, SHAO Yu-yan, MUELLER K T, MAI Li-qiang, LIU Jun, YANG Ji-hui. Water-lubricated intercalation in V₂O₅·nH₂O for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703725.
- [185] MING F, LIANG H, LEI Y, KANDAMBETH S, EDDAOUDI M, ALSHAREEF H N. Layered Mg_xV₂O₅·nH₂O as cathode material for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2602–2609.
- [186] XIA C, GUO J, LI P, ZHANG X, ALSHAREEF H N. Highly stable aqueous zinc-ion storage using a layered calcium vanadium oxide bronze cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(15): 3943–3948.
- [187] YANG Yong-qiang, TANG Yan, FANG Guo-zhao, SHAN Lu-tong, GUO Jia-sheng, ZHANG Wen-yu, WANG Chao, WANG Liang-bing, ZHOU Jiang, LIANG Shu-quan. Li⁺ intercalated V₂O₅·nH₂O with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3157–3162.
- [188] WADSLEY A D. Crystal chemistry of non-stoichiometric pentavalent vanadium oxides: Crystal structure of Li_{1+x}V₃O₈[J]. *Acta Crystallographica*, 1957, 10: 261–267.
- [189] ALFARUQI M H, MATHEW V, SONG J, KIM S, ISLAM S, PHAM D T, JO J, KIM S, BABOO J P, XIU Z, LEE K S, SUN Y K, KIM J. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: A high-capacity zinc-ion battery cathode[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1684–1694.
- [190] GUO Xun, FANG Guozhao, ZHANG Wenyu, ZHOU Jiang, SHAN Lu-tong, WANG Liang-bing, WANG Chao, LIN Tian-quan, TANG Yan, LIANG Shu-quan. Mechanistic insights of Zn²⁺ storage in sodium vanadates[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1801819.
- [191] HU Ping, ZHU Ting, WANG Xuan-peng, WEI Xiu-juan, YAN Meng-yu, LI Jian-tao, LUO Wen, YANG Wei, ZHANG Wen-cui, ZHOU Liang, ZHOU Zhi-qiang, MAI Li-qiang. Highly durable Na₂V₆O₁₆·1.63H₂O nanowire cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 1758–1763.
- [192] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, KIM S, ALFARUQI M H, PUTRO D Y, JO J, KIM S, MATHEW V, SUN Y K, KIM J. Na₂V₆O₁₆·3H₂O barnesite nanorod: An open door to display a stable and high energy for aqueous rechargeable Zn-ion batteries as cathodes[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2402–2410.
- [193] HE Pan, QUAN Yue-li, XU Xu, YAN Meng-yu, YANG Wei, AN Qin-you, HE Liang, MAI Li-qiang. High-performance aqueous zinc-ion battery based on layered H₂V₃O₈ nanowire cathode[J]. *Small*, 2017, 13(47): 1702551.
- [194] HE Pan, YAN Meng-yu, ZHANG Guo-bin, SUN Rui-min, CHEN Li-neng, AN Qin-you, MAI Li-qiang. Layered VS₂ nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(11): 1601920.
- [195] XIA C, GUO J, LEI Y, LIANG H, ZHAO C, ALSHAREEF H N. Rechargeable aqueous zinc-ion battery based on porous framework zinc pyrovanadate intercalation cathode[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(5): 1705580.
- [196] CHAO D, ZHU C, SONG M, LIANG P, ZHANG X, TIEP N H, ZHAO H, WANG J, WANG R, ZHANG H, FAN H. A high-rate and stable quasi-solid-state zinc-ion battery with novel 2D layered zinc orthovanadate array[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1803181.
- [197] WAN Fang, ZHANG Yan, ZHANG Lin-lin, LIU Dao-bin, WANG Chang-da, SONG Li, NIU Zhi-qiang, CHEN Jun. Reversible oxygen redox chemistry in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019,

- 58(21): 7062–7067.
- [198] OKA Y, YAO T, YAMAMOTO N, UEDA Y, HAYASHI A. Phase transition and V^{4+} - V^{5+} pairing in VO_2 (B)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 105(1): 271–278.
- [199] DING Jun-wei, DU Zhi-guo, GU Lin-qing, LI Bin, WANG Li-zhen, WANG Shi-wen, GONG Yong-ji, YANG Shu-bin. Ultrafast Zn^{2+} intercalation and deintercalation in vanadium dioxide[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800762.
- [200] PARK J S, JO J H, ANISKEVICH Y, BAKAVETS A, RAGOISHA G, STRELTISOV E, KIM J, MYUNG S T. Open-structured vanadium dioxide as an intercalation host for Zn ions: Investigation by first-principles calculation and experiments[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(19): 6777–6787.
- [201] HE Pan, ZHANG Guo-bin, LIAO Xiao-bin, YAN Meng-yu, XU Xu, AN Qin-you, LIU Jun, MAI Li-qiang. Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702463.
- [202] LI Guo-long, YANG Ze, JIANG Yan, ZHANG Wu-xing, HUANG Yun-hui. Hybrid aqueous battery based on $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ cathode and zinc anode for potential large-scale energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 308: 52–57.
- [203] LI Guo-long, YANG Ze, JIANG Yan, JIN Chuan-hong, HUANG Wei, DING Xu-li, HUANG Yun-hui. Towards polyvalent ion batteries: A zinc-ion battery based on NASICON structured $Na_3V_2(PO_4)_3$ [J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 211–217.
- [204] ZHAO H B, HU C J, CHENG H W, FANG J H, XIE Y P, FANG W Y, DOAN T N, HOANG T K, XU J Q, CHEN P. Novel rechargeable $M_3V_2(PO_4)_3/Zinc$ ($M=Li, Na$) hybrid aqueous batteries with excellent cycling performance[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25809.
- [205] LI Wei, WANG Kang-li, CHENG Shi-jie, JIANG Kai. A long-life aqueous Zn-ion battery based on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 14–21.
- [206] 李 振, 张振忠, 关云来, 肖 酉, 赵芳霞. 锌离子电池的性能影响因素研究[J]. *电源技术*, 2018, 42(9): 74–77.
- LI Zhen, ZHANG Zhen-zhong, GUAN Yun-lai, XIAO You, ZHAO Fang-xia. Study on performance influence factors of zinc ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2018, 42(9): 74–77.
- [207] WAN Fang, ZHANG Lin-lin, DAI Xi, WANG Xin-yu, NIU Zhi-qiang, CHEN Jun. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1656.
- [208] WANG F, BORODIN O, GAO T, FAN X, SUN W, HAN F, FARAONE A, DURA J A, XU K, WANG C. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543–549.
- [209] SUN K, HOANG T K, DOAN T N, YU Y, ZHU X, TIAN Y, CHEN P. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9681–9687.
- [210] ZHAO Zhi-ming, ZHAO Jing-wen, HU Zheng-lin, LI Jie-dong, LI Jiajia, ZHANG Yao-jian, WANG Cheng, CUI Guang-lei. Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1938–1949.
- [211] KANG Li-tao, CUI Mang-wei, JIANG Fu-yi, GAO Yan-feng, LUO Hong-jie, LIU Jian-jun, LIANG Wei, ZHI Chun-yi. Nanoporous $CaCO_3$ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801090.
- [212] ZENG Yin-xiang, ZHANG Xi-yue, MENG Yue, YU Ming-hao, YI Jia-nan, WU Yi-qiang, LU Xi-hong, TONG Ye-xiang. Achieving ultrahigh energy density and long durability in a flexible rechargeable quasi-solid-state $Zn-MnO_2$ battery[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1700274.
- [213] LI Hong-fei, HAN Cui-ping, HUANG Yan, HUANG Yang, ZHU Min-shen, PEI Zeng-xia, XUE Qi, WANG Zi-feng, LIU Zhuo-xin, TANG Zi-jie, WANG Yu-kun, KANG Fei-yu, LI Bao-hua, ZHI Chun-yi. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 941–951.
- [214] LI Hong-fei, LIU Zhuo-xin, LIANG Guo-jin, HUANG Yang, HUANG Yan, ZHU Min-shen, PEI Zeng-xia, XUE Qi, TANG Zi-jie, WANG Yu-kun, LI Bao-hua, ZHI Chun-yi. Waterproof and tailorable elastic rechargeable yarn zinc ion batteries by a cross-linked polyacrylamide electrolyte[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3140–3148.
- [215] CHAO D, ZHU C, SONG M, LIANG P, ZHANG X, TIEP N, ZHAO H, WANG J, WANG R, ZHANG H, FAN H. A high-rate and stable quasi-solid-state zinc-ion battery with novel 2D layered zinc orthovanadate array[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1803181.

Research progress of key materials for energy photoelectric conversion and large-scale energy storage secondary batteries

LIANG Shu-quan¹, CHENG Yi-bing^{2,3}, FANG Guo-zhao¹, CAO Xin-xin¹, SHEN Wen-jian²,
ZHONG Jie², PAN An-qiang¹, ZHOU Jiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Monash University, VIC3800, Australia)

Abstract: The excessive use of fossil energy has triggered a series of serious environmental problems, which may bring very serious environmental damage before the depletion of fossil energy. The developments of clean new energy and the matched new technologies for efficient energy storage are of great significance. Solar energy is environmentally friendly and inexhaustible. "Photovoltaic + Energy Storage" will be the most promising solution to the energy problem. After years of research, perovskite solar cells have been recognized as the most promising systems, but their stability and environmental issues need to be addressed urgently. In terms of energy storage, expanding the traditional lithium-ion battery into large-scale energy storage must overcome constraints of resource and safety. Sodium-ion battery and aqueous zinc ion battery have great development potential in the field of large-scale energy storage due to their obvious advantages in resources, cost, safety and environmental friendliness. This paper reviews the latest research progress of related key materials, including the perovskite materials, key cathode and anode materials for sodium/zinc ion batteries, in the hope of providing guidance for the development of high-quality perovskite solar cells and large-scale energy storage secondary batteries with low-cost, high-energy, and long-life through the analysis of the intrinsic relationships among material composition, structure, and performance.

Key words: photoelectric conversion; energy storage; solar cell; sodium ion battery; aqueous zinc ion battery; material science

Foundation item: Projects(51932011, 51872334, 51572299) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2017YFE0131900) supported by Ministry of Science and Technology, China

Received date: 2019-06-22; **Accepted date:** 2019-08-12

Corresponding author: LIANG Shu-quan; Tel: +86-731-88836375; E-mail: lsq@csu.edu.cn

(编辑 王超)