

四电子锌碘电池电解液研究进展

毛峰耘, 涂云川

(重庆大学化学化工学院, 重庆, 401331)

摘要: 水系四电子锌碘电池因其高理论比容量、资源丰富、不可燃且环境友好等优势, 在大规模储能领域展现出巨大的应用潜力。传统两电子锌碘电池容量和能量密度有限, 而四电子反应可将理论容量提升一倍, 但仍面临碘正离子易水解、多碘化物穿梭、锌负极枝晶与析氢副反应等挑战。电解液作为离子传输与界面调控的核心, 是解决上述瓶颈与挑战的关键。本文系统综述了四电子锌碘电池的反应机制以及面临的挑战, 重点梳理了功能添加剂、水凝胶和深共晶三大电解液体系的设计策略、作用机理及研究进展, 并对未来发展方向进行了展望, 旨在为高性能四电子锌碘电池的实用化提供参考。

关键词: 四电子锌碘电池; 电解液优化; 多碘化物; 穿梭效应; 锌负极保护

中图分类号: O646

Research Progress on Electrolytes for Four-Electron Zinc-Iodine Batteries

MAO Fengyun, TU Yunchuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331)

Abstract: Aqueous four-electron zinc-iodine batteries exhibit significant potential for large-scale energy storage due to their high theoretical specific capacity, abundant resources, non-flammability, and environmental friendliness. In contrast, traditional zinc-iodine batteries operate on a two-electron transfer, suffering from limited capacity and energy density. The four-electron reaction, which could double the theoretical capacity, still faces challenges such as the easy hydrolysis of iodine cations, polyiodide shuttling, and dendrite growth along with hydrogen evolution side reactions at the zinc anode. The electrolyte, as the core of ion transport and interface regulation, is key to solving these bottlenecks. This paper systematically reviews the reaction mechanisms and challenges associated with four-electron zinc-iodine batteries, focusing on the design strategies, reaction mechanisms, and research progress of three major electrolyte systems, including functional additives, hydrogels, and deep eutectics. It also discusses future development directions, aiming to provide a reference for the practical development of high-performance four-electron zinc-iodine batteries.

Key words: Four-electron zinc-iodine battery; Electrolyte optimization; Polyiodide; Shuttle effect; Zinc anode protection

0 引言

随着全球能源转型进程持续加速, 太阳能、风能等可再生能源的规模化并网应用, 对高效、安全、低成本、长寿命的储能技术提出了迫切需求。锂离子电池凭借高能量密度和长循环寿命, 在便携式电子设备与电动汽车市场占据主导地位, 但其有机电解液易燃、锂资源稀缺等问题, 从一定程度上制约了其在大规模储能领域的应用^{[1][2]}。水系锌基电池以金属锌为负极, 兼具高理论比容量 (820 mAh g^{-1})、较负的电极电势 (-0.76 V vs. SHE)、资源丰富、电解液不可燃且高离子电导率等优势, 使其在储能领域展现出显著的应用前景^[3]。

在众多水系锌基电池体系中, 锌碘电池因碘正极反应动力学快、可逆性好、碘资源丰富等特点而备受关注。然而, 传统锌碘电池仅涉及双电子转移, 依赖 I^-/I_2 间的单一转化反应,

作者简介: 毛峰耘 (1999-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 水系锌离子电池

通信联系人: 涂云川 (1989-), 男, 硕士生导师, 主要研究方向: 表界面化学. E-mail: yctu@cqu.edu.cn

45 未能充分发挥碘的多价态氧化还原特性，导致电池的能量密度与输出电压均未达到理想水平。通过将 I_2 进一步氧化为 I^+ ，可以激活碘的四电子转移过程，使理论比容量可以提升至 422 mAh g^{-1} 。目前，四电子锌碘电池仍面临三大关键挑战：（1） I^+ 易与水发生水解反应生成无电化学活性的次碘酸或碘酸，造成碘活性物质的不可逆流失^[4]；（2）充放电过程中生成的可溶性多碘离子（如 I_3^- ）会引发穿梭效应，降低库伦效率^[5]；（3）水系电解液中的自由水会诱导锌负极发生析氢副反应，严重损害电池的循环稳定性^[6]。

针对上述挑战，近年来研究者致力于电解液改性，围绕稳定 I^+ 、抑制多碘化物穿梭以及保护锌负极等目标，开发了多种电解液体系，显著提升了四电子锌碘电池的综合性能。本文系统梳理了四电子锌碘电池在电解液优化方面的研究进展，归纳了不同电解液体系的设计思路及其作用机理，并对未来发展方向进行了展望，以期为该领域的后续研究提供有益参考。

55 1 储能机理

水系锌碘电池（Aqueous Zinc-Iodine Batteries, AZIBs）属于典型的转化反应型储能体系，其储能行为的核心依托于碘元素多价态变化带来的可逆氧化还原反应，这与锌锰、锌钒等传统嵌入型锌基电池依赖金属阳离子在正极材料晶格内可逆嵌入/脱出的储能机制存在本质区别^{[7][8]}。碘元素拥有-1、0、+1 等多个稳定氧化态，其价态变化过程中转移的电子数目直接决定了电池的理论容量上限。根据碘物种在电化学反应中的价态变化范围与电子转移数目，AZIBs 的储能机理可划分为两大体系，分别为基于 I^-/I_2 转化的两电子机理和 $I^-/I_2/I^+$ 转化的四电子机理^{[9][10]}。两类体系中碘物种的价态变化如图 1 所示。

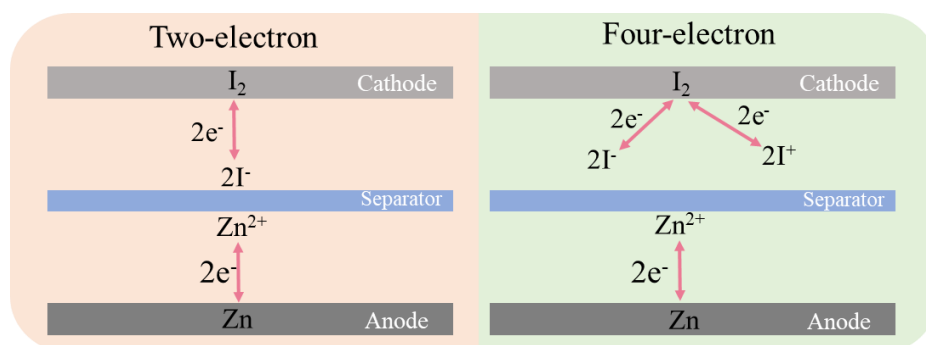


图 1 两电子和四电子锌碘电池机理示意图。

65 Fig. 1 Schematic diagrams of the two-electron and four-electron mechanisms for zinc-iodine batteries.

1.1 两电子机理

两电子机理是水系锌碘电池最基础、研究最为成熟的储能模型，其电化学反应仅涉及碘元素在-1 价碘离子（ I^- ）与零价单质碘（ I_2 ）之间的可逆价态转化，单个碘原子对应 1 个电子的转移，全反应总电子转移数为 2，核心优势在于反应条件温和、氧化还原可逆性优异、副反应少，无需复杂的电解液与电极材料设计即可实现稳定的长循环性能^[11]。

70 电池负极侧基于 Zn/Zn^{2+} 电对发生锌的可逆溶解/沉积，反应具备优异的反应动力学与循环可逆性，是两电子体系稳定运行的核心基础。放电时金属锌氧化为 Zn^{2+} 进入电解液维持电荷平衡，充电时 Zn^{2+} 在负极表面还原沉积为金属锌，完成可逆循环。正极侧为碘物种氧化还原反应的核心位点，仅发生 I^- 与 I_2 间的可逆转化。充电时，吸附于正极载体表面的 I^- 失电子氧化为 I_2 ，完成电荷存储；放电时， I_2 得电子还原为 I^- ，实现能量释放，构成完整的可逆充放电循环。

1.2 四电子机理

四电子机理在两电子体系的基础上,进一步拓展了碘元素的价态变化范围,通过激活正极中高价态碘物种(如 I^+)的可逆转化,实现 $I^-/I_2/I^+$ 之间的三步氧化还原反应,在整个反应过程中,每个 I_2 分子可转移 4 个电子,从而显著提升正极的理论比容量 (422 mAh g^{-1})。与两电子反应机制不同,四电子反应机制需要特定的电解液体系(如含 Cl^- 电解液)来稳定 I^+ 离子^[12]。

虽然理论上四电子体系可实现能量密度翻倍,但现有研究中电池的实际比容量、循环稳定性与倍率性能均远低于理论预期,核心瓶颈源于 $+1$ 价碘的本征特性,主要体现在两个方面:(1)热力学稳定性差,游离态的 I^+ 在水系电解液中极易发生水解与歧化反应,生成无电化学活性的副产物,造成活性碘物种不可逆损失,降低活性物质利用率^[13];(2)反应动力学滞后, I_2 氧化为 I^+ 需突破较高的活化能垒,反应速率远低于 I^- 氧化为 I_2 的过程,高倍率充放电时反应极化严重,容量快速衰减,难以满足实际应用对倍率性能的要求^[14]。

近年来,科研工作者围绕稳定 I^+ 、抑制多碘化物穿梭、保护锌负极等核心目标,开发了多种电解液体系,形成了功能添加剂、水凝胶、深共晶三大主流体系,各体系在设计策略、作用机理与性能表现上各有侧重,以下将详细综述各体系的研究进展。

2 功能添加剂电解液

功能添加剂电解液作为目前研究最广泛、最具产业化潜力的电解液体系,其核心是在 $ZnCl_2$ 、 $Zn(ClO_4)_2$ 、 $ZnSO_4$ 等传统水系电解液中添加少量功能性离子或分子,通过添加剂与碘物种、锌负极的相互作用,靶向解决四电子反应面临的核心挑战,且该体系具备成本低廉、制备简便、离子电导率高等优势,适合大规模工业化生产。根据添加剂类型的不同,可将其分为卤素离子添加剂、有机配体添加剂两类,各类添加剂在优化电解液性能、提升电池电化学表现方面均展现出独特的优势。

2.1 卤素离子添加剂(如 Cl^- 、 Br^-)

卤素离子 (Cl^- 、 Br^-) 是最早被用于四电子锌碘电池电解液的添加剂,其核心作用是通过与 I^+ 形成稳定的络合物 (ICl 、 IBr_2^-),抑制 I^+ 的水解反应,同时加速 $I^-/I_2/I^+$ 的氧化还原动力学。Li 等人^[15]将碘原位封端的 Ti_3AlC_2 MAX 正极与富含 Cl^- 的 $ZnCl_2 + KCl$ 电解液耦合,首次在水系锌碘电池中实现了 I^+ 的激活和氧化还原。电解液中强电负性的 Cl^- 在充电过程中与 I^+ 形成稳定的 $I-Cl$ 共价键,从机理层面解决了传统电解液中 I^+ 极易失活、无法可逆参与电化学反应的问题,同时 Ti_3AlC_2 MAX 的本征金属导电性与纳米层状限域效应可以加速 $I^-/I_2/I^+$ 转化动力学。相应的全电池获得了 1.65 V (I_2/I^+) 和 1.30 V (I^-/I_2) 双放电平台(图 2 a 和 b),在 0.5 A g^{-1} 电流密度下比容量可 207 mAh g^{-1} , 3 A g^{-1} 大电流下,可以稳定循环 2800 次且容量保持率高达 80%。随后 Wang 等人^[16]采用 $ZnSO_4+ZnBr_2$ 复合电解液同样实现了四电子转移。在充电时 Br^- 与 I^+ 结合形成稳定的 IBr_2^- 卤素间化合物(图 2 c),可以大幅降低 $I_2 \rightarrow I^+$ 的氧化能垒(图 2 d),同时利用 Ni-Fe-I LDH 层状结构让 $I^-/I_2/I^+$ 多价态转化完全在层内进行,显著抑制碘的穿梭效应(图 2 e),全电池在 1 A g^{-1} 下比容量高达 350 mAh g^{-1} 。这些研究均说明了卤素阴离子 (Cl^- 、 Br^-) 是激活并稳定 I^+ 、实现多电子转移的核心关键。

然而添加卤素离子仍存在显著的局限性,高浓度的卤素离子会加剧锌负极的腐蚀与副反应,降低锌负极的界面稳定性与长循环寿命;而浓度过低则无法充分激活并稳定 I^+ ,因此卤

115 素离子的浓度调控也至关重要。

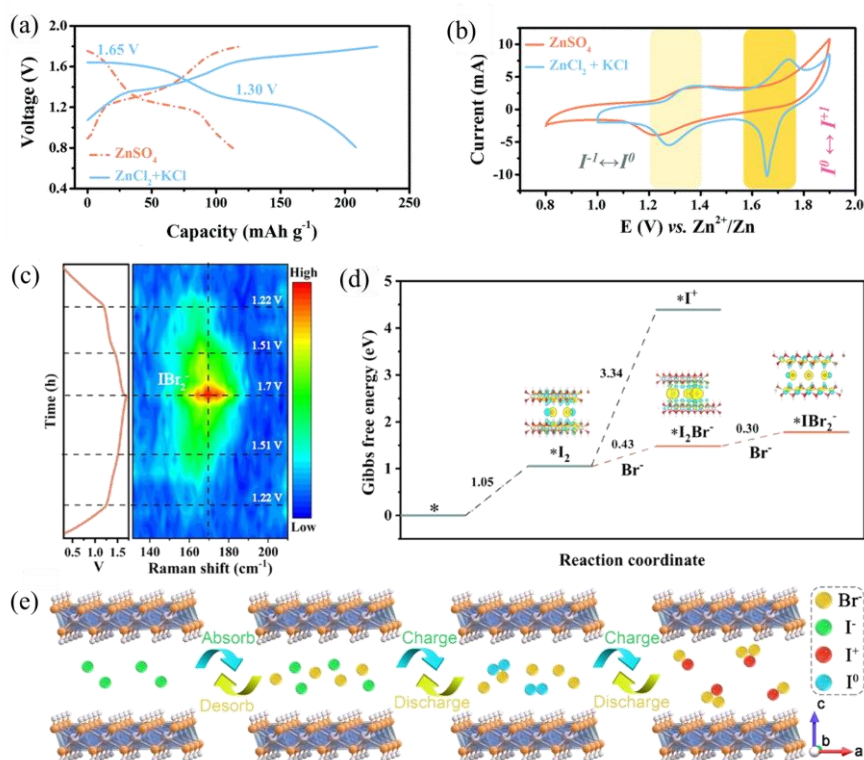


图 2 (a) 基于优化 ZnCl₂ + KCl 电解质与传统 ZnSO₄ 电解质的全电池在 0.5 A g⁻¹ 下的 GCD 曲线。(b) 在 10 mV s⁻¹ 下的 CV 曲线。(c) Ni-Fe-I 电极在不同状态下的原位拉曼光谱等高线图。(d) 卤素及卤素互化物的计算吉布斯自由能。(e) Ni-Fe-I 电极的氧化还原机理。

120 Fig. 2 (a) GCD curves of the full cell based on the optimized ZnCl₂ + KCl electrolyte and the conventional ZnSO₄ electrolyte at 0.5 A g⁻¹. (b) CV curves at 10 mV s⁻¹. (c) Contour plot of the *in situ* Raman spectra of the Ni-Fe-I electrode at different states. (d) Calculated Gibbs free energies of halogens and interhalogens. (e) Redox mechanism of the Ni-Fe-I electrode.

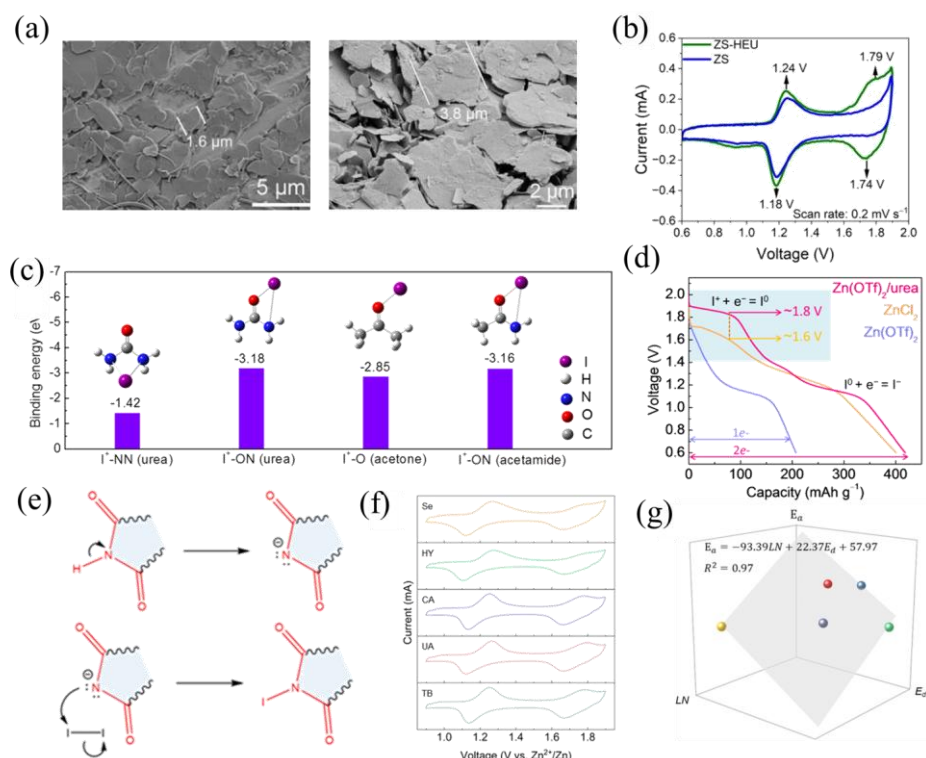
2.2 有机配体添加剂

125 有机配体添加剂利用分子中 N、O 等亲核位点，与 I⁺ 形成稳定的络合物，同时部分配体能够吸附在锌负极表面，抑制锌枝晶和析氢等副反应。这种正极络合碘、负极修饰界面的双功能作用，体现了单分子多靶点协同调控的优势。

130 基于羰基氧 (C=O) 作为亲核位点，稳定 I⁺ 的有机分子中，以羟乙基脲 (HEU) [17] 与尿素 [18] 为例。羟乙基脲 (HEU) 作为双界面调控的分子，其分子中同时含有羰基氧、羟基氧和氨基基团，可以实现对正负极的协同调控。在锌负极侧，HEU 通过竞争性配位削弱 Zn²⁺ 溶剂化鞘中的水分子，降低游离水的活性；低电流密度下选择性吸附于 Zn(002) 晶面，实现致密、无枝晶的锌沉积 (图 3 a)；在碘正极侧，HEU 通过羰基氧与羟基氧桥联配位两个 I⁺，形成稳定的“HEU-I⁺-I⁺”三中心络合结构，稳定 I⁺，其 CV 测试结果证明了这一点 (图 3 b)。而尿素分子同样含有富电子的 O、N 原子可以和缺电子的 I⁺ 形成配位结构 (图 3 c)，有效抑制 I⁺ 的歧化反应，激活 I₂/I⁻ 氧化还原对。同时通过氢键作用降低电解液中水分子的活性，进一步减少 I⁺ 与水分子的接触，抑制其水解，从而实现 I₂/I⁻ 转换的快速动力学与优异的可逆性。性能上，HEU 可以解决锌枝晶与多碘离子穿梭效应，Zn//Zn 对称电池、Zn//Cu 半电池及 Zn-I₂ 全电池、软包电池均表现优异，最高比容量为 449 mAh g⁻¹；尿素则能够实现 1.8 V 135 高放电平台 (图 3 d)，1C 下比容量为 419 mAh g⁻¹，循环稳定性良好。

140 除了基于羰基氧的亲核配位调控策略外，有机氮阴离子同样可以稳定 I^+ 、实现碘的四电子转移。Fan 等人^[19]研究表明在充电过程中，酰亚胺类分子会原位去质子形成共轭稳定的氮阴离子，然后以 SN_2 型亲核取代路径与 I_2 作用并稳定 I^+ ，有效避开 I^+ 的直接生成（图 3 e 和 f）。同时通过分子去质子能力（ E_d ）与亲核活性（LN）关联的动力学描述可以精准筛选高效无卤中间体（图 3 g），其中以可可碱为中间体的电极实现了完全可逆的 $I^-/I_2/I^+$ 转化，在 $0.5 A g^{-1}$ 下比容量可达 $521.7 mAh g^{-1}$ ， $5 A g^{-1}$ 下循环 6000 次容量保持率为 70.3%，软包电池同样展现出优异的循环稳定性。

145



150

图 3 (a) 含 HEU 添加剂锌负极循环后的 SEM 图。(b) 含与不含 HEU 的 Zn-I₂ 全电池在 $0.2 mV s^{-1}$ 下的 CV 曲线。(c) I^+ 与不同物种的结合能。(d) 碘正极在不同电解质中 1C 倍率下的放电曲线。(e) 酰亚胺基团去质子化和氮原子的亲核进攻示意图。(f) 含酰亚胺分子在 $1 mV s^{-1}$ 的 CV 曲线。(g) 活化能与 E_d 和 LN 的双变量线性相关性。

155

3 水凝胶电解质

160

水凝胶电解质由聚合物经交联反应形成三维网络结构，将电解液包埋其中后，具有液态电解液的高离子导电性与固态电解质的无泄漏、柔性等核心优势，是解决锌枝晶生长、多碘离子穿梭等核心问题的关键。一方面通过网络物理限域作用与亲水基团（如-OH、-COOH）的作用，可以有效抑制多碘离子的穿梭效应、锌负极副反应及枝晶生长，另一方面借助多种差异化策略优化离子传输与界面微环境^[20]。同时还能赋予电池柔性、抗泄漏等实用特性，为水系锌碘电池性能的提升奠定重要的基础。

3.1 天然聚合物基水凝胶

165 天然聚合物基水凝胶电解液以纤维素、海藻酸钠、壳聚糖、明胶等^{[21][22]}可再生生物质
 为骨架,通过物理交联或离子交联构建三维亲水网络,在水系锌碘电池中展现出多重功能优
 势。Zhou 等人^[23]设计了一种由季铵化壳聚糖与海藻酸钠复合的生物基水凝胶电解质
 (SA-qChi-ZSO) (图 4 a),通过界面-体相协同调控实现了锌碘电池 $I^-/I_2/I^+$ 四电子可逆转
 170 化与长循环稳定运行。该水凝胶利用海藻酸钠构建三维负电骨架,一方面通过静电排斥阻碍
 多碘离子的自由扩散,另一方面通过羧基对 Zn^{2+} 的强配位作用调控离子溶剂化结构(图 4 b),
 实现锌的均匀沉积(图 4 c)。同时,体系中引入的季铵化壳聚糖在电极界面形成富正电吸
 附层,通过静电作用与氢键强力捕获多碘化物,并稳定 I^+ ,抑制其水解。因此,SA-qChi-ZSO
 使得 Zn//Zn 电池在 $1mA\ cm^{-2}$ 和 $1mAh\ cm^{-2}$ 条件下稳定运行超过 3000 小时,此外,实现了
 175 高度可逆的四电子转移。这种兼具优异的可持续性与环境友好性电解液,为开发高能量密度、
 长寿命、绿色可降解的水系锌碘电池提供了全新设计思路。

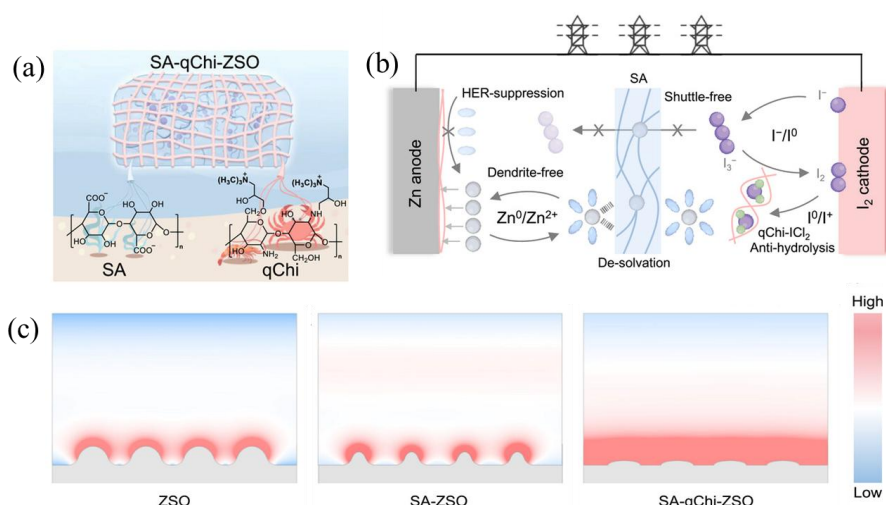


图 4 (a) SA-qChi-ZSO 三维网络结构的示意图。(b) SA-qChi-ZSO 在实现四电子锌碘电池中的双调控功能机理图。(c) ZSO、SA-ZSO 和 SA-qChi-ZSO 体系中 COMSOL Multiphysics 模拟锌枝晶生长的演变过程。

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the three-dimensional network structure of SA-qChi-ZSO. (b) Mechanism diagram showing the dual-regulation function of SA-qChi-ZSO in four-electron zinc-iodine batteries. (c) COMSOL Multiphysics simulation results depicting Zn dendrite growth evolution in ZSO, SA-ZSO, and SA-qChi-ZSO systems.

180

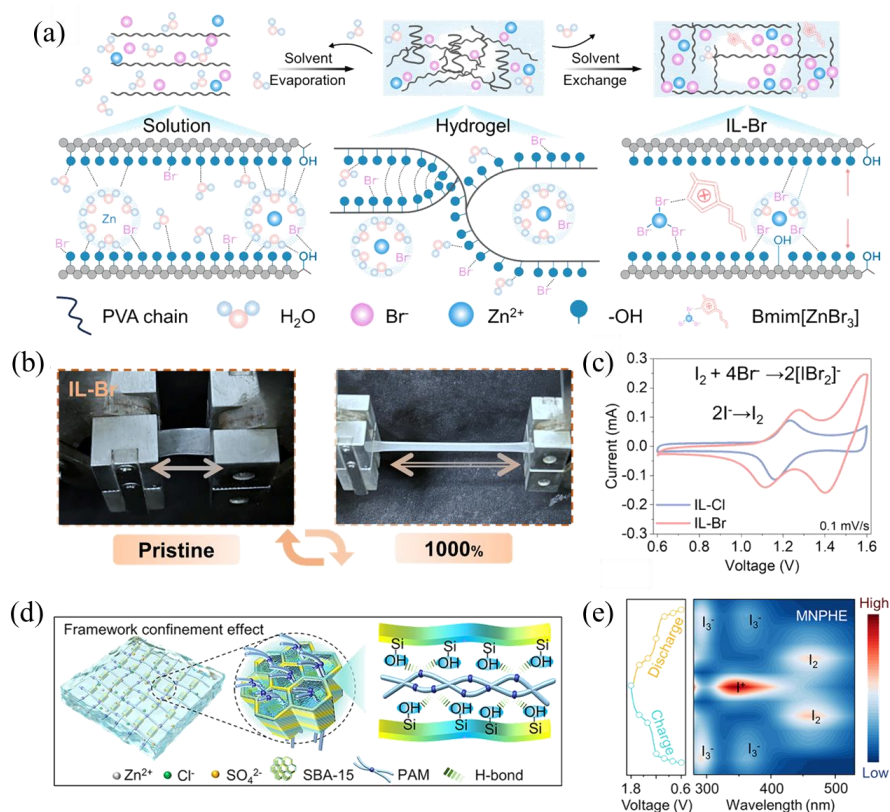
3.2 合成聚合物基水凝胶

185 合成聚合物基水凝胶电解液以人工合成的高分子为骨架,通过化学/物理交联形成三维
 网络,具有力学强度高、结构稳定、耐溶胀等优势^[24],是目前锌碘电池中最常用、性能最
 可控的凝胶体系。

190 Hu 等人^[25]通过溶剂交换法制备了 PVA 与 Bmim[ZnBr₃]复合的超分子离子液体凝胶电解质
 IL-Br (图 5 a),依靠氢键与超分子作用赋予了凝胶优异的力学强度和应力耗散能力(图
 5 b),使得其可以有效防止枝晶的穿刺。同时低水环境与富 Br⁻体系可稳定碘正极反应生成
 的 I⁺,形成热力学稳定的[IBr₂]⁻中间体,成功激活并稳定碘的四电子转移(图 5 c)。由该
 电解质组成的 Zn//Zn 对称电池可稳定循环 2000 h,锌碘全电池在 $0.2\ A\ g^{-1}$ 下循环超 4000 次,
 为实现高稳定四电子锌碘电池提供了高效的凝胶电解质设计方案。陈忠伟团队^[26]开发了基
 于聚丙烯酰胺/介孔 SBA-15 的纳米限域水凝胶电解质 MNPHE (图 5 d),通过骨架限域、
 阴离子限域与自由水限域三重作用,抑制多碘离子穿梭和 I⁺的水解,显著稳定四电子 $I^-/I_2/I^+$

195 可逆反应 (图 5 e)。同时该水凝胶拉伸强度达 501 kPa, Zn^{2+} 迁移数高达 0.95, 可有效均匀
 锌离子通量并抑制枝晶与析氢等副反应。组装的锌碘全电池在 $25 A g^{-1}$ 下实现 10 万次超长
 循环, 安时级软包电池能量密度达 $466.7 Wh kg^{-1}$ 且稳定循环 800 次, 为高能量密度水系
 碘电池提供了高效的合成聚合物基水凝胶电解质设计策略。

200 综上, 水凝胶电解质已形成天然聚合物和合成聚合物两大核心体系, 通过结构设计
 与功能调控, 实现了锌负极枝晶抑制、碘正极多碘化物穿梭抑制的双功能协同效果。部分体系更
 实现了碘的四电子转移, 显著提升了水系锌碘电池的循环寿命、能量密度与工况适配性。未
 来研究需进一步深化两类体系的结构-性能关联, 优化制备工艺、降低成本, 推动水凝胶电
 解液的规模化生产, 助力水系锌碘电池向高稳定性、高能量密度、广场景适配的实际应用方
 向迈进。



205 图 5 (a) 经过溶剂蒸发和交换过程后制备的 IL-Br。(b) 原始状态和 1000%应变下的 IL-Br 照片。(c) 四
 电子 Zn-I₂ 全电池的电流-电压曲线。(d) MNPHE 和骨架限域效应的示意图。(e) 不同电位下正极的非原
 位紫外-可见光谱。

210 Fig. 5 (a) IL-Br prepared after solvent evaporation and exchange process. (b) Photos of IL-Br under pristine and
 1000% strain. (c) Current-voltage curves of the four-electron Zn-I₂ full cell. (d) Schematic illustrations of the
 MNPHE and framework confinement effects. (e) *Ex situ* UV-vis spectra of cathodes at different potentials.

4 深共晶电解质

215 深共晶 (DES) 由路易斯酸 (作为氢键受体) 与路易斯碱 (作为氢键供体) 通过强氢键
 作用形成。其具备宽的电化学窗口、优异的热稳定性以及可调控的溶剂与配位环境, 因此在
 锌电池中展现出巨大潜力。这些特性使得 DES 能够有效抑制多碘化物的穿梭效应及副反应,
 进而提高循环稳定性。

4.1 二元深共晶

二元深共晶电解液通常由锌盐与氢键供体按特定比例复合制备,借助体系中的氯配体环境,能够有效激活碘的四电子氧化还原反应。代表性工作为 Yan 等人^[27]的 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ 酸性深共晶电解液 (ZPDES),以 Cl-H-O 氢键为核心,精准激活并稳定碘的四电子氧化还原 ($\text{I}^-/\text{I}_2/\text{I}^+$) 过程:其中质子协同氢键的环境可以有效抑制 I^+ 水解,将 I_2/I^+ 转化能垒从 42.3 eV 降低到 13.9 eV (图 6 a),显著加快四电子反应动力学;同时减少 I_3^- 的生成与穿梭,实现碘物种高度可逆转化,使电池比容量突破传统两电子体系极限 (图 6 b)。全电池在 0.5 A g^{-1} 下循环 320 圈后仍保持 576.3 mAh g^{-1} 的高比容量, 7 A g^{-1} 下可稳定循环 20000 圈,容量保持率为 100%。

4.2 多元深共晶

二元深共晶电解质通常以氯离子 (如 ZnCl_2 等) 为主要组分,但氯离子会严重腐蚀锌负极,导致锌碘电池长期循环稳定性差。为此,多元深共晶体系通过引入含亲核活性位点 (如吡啶基、季铵基) 的有机配体,从离子配位角度重构溶剂化结构,从根本上规避对氯离子的依赖。

Li 等人^[28]设计了二甲基砜 (DMS) /六水合高氯酸锌/烟酰胺 (NA) 三元水合共晶电解液 (ZTEs) (图 6 c)。该体系形成独特的四配位 Zn^{2+} 溶剂化结构 ($[\text{ZnClO}_4(\text{DMS})(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$),同时利用 NA 的吡啶基作为亲核位点,与 I^+ 形成稳定的 $[\text{I}(\text{NA})_2]^+$ 络合物,二者结合能为 -5.4 eV ,远强于与 DMS 的 -1.6 eV (图 6 d),高效抑制 I^+ 水解,实现 $\text{I}^-/\text{I}_2/\text{I}^+$ 四电子可逆转化。基于该体系的 Zn-I_2 全电池在 0.5 A g^{-1} 实现 412 mAh g^{-1} 的高比容量,在 2.0 A g^{-1} 下循环 2000 次仍保持 80% 容量。该工作首次将四配位低水合鞘层与亲核络合稳定 I^+ 协同耦合,为构建高能量、长循环、低成本水系 Zn-I_2 电池的实用化提供了全新方法。随后 Han 等人^[29]进一步优化电解液,设计了甜菜碱 (Bet) /烟酰胺 (NA) /硫酸锌 (ZnSO_4) 的无氯三元杂化电解液。该体系利用 Bet 分子拥挤效应锁定水分子、降低水活性以抑制 I^+ 水解 (图 6 e),同时借助 NA 吡啶基的亲核作用与 I^+ 形成稳定的 $[\text{I}(\text{NA})_2]^+$ 络合物 (图 6 f 和 g),协同替代传统氯离子实现 $\text{I}^-/\text{I}_2/\text{I}^+$ 四电子可逆转化,彻底规避了氯基电解液的腐蚀问题。其 Zn-I_2 电池在 0.5C 下实现了 355.5 mAh g^{-1} 比容量。该工作将“分子拥挤控水”与“亲核配位稳定 I^+ ”相结合,首次在无氯、低成本、低腐蚀体系中实现稳定的四电子转化,把低水合型电解液的功能升级从“络合稳定化”拓展至“无氯安全化”,为高安全、高能量密度水系锌碘电池的商业化提供关键方案。

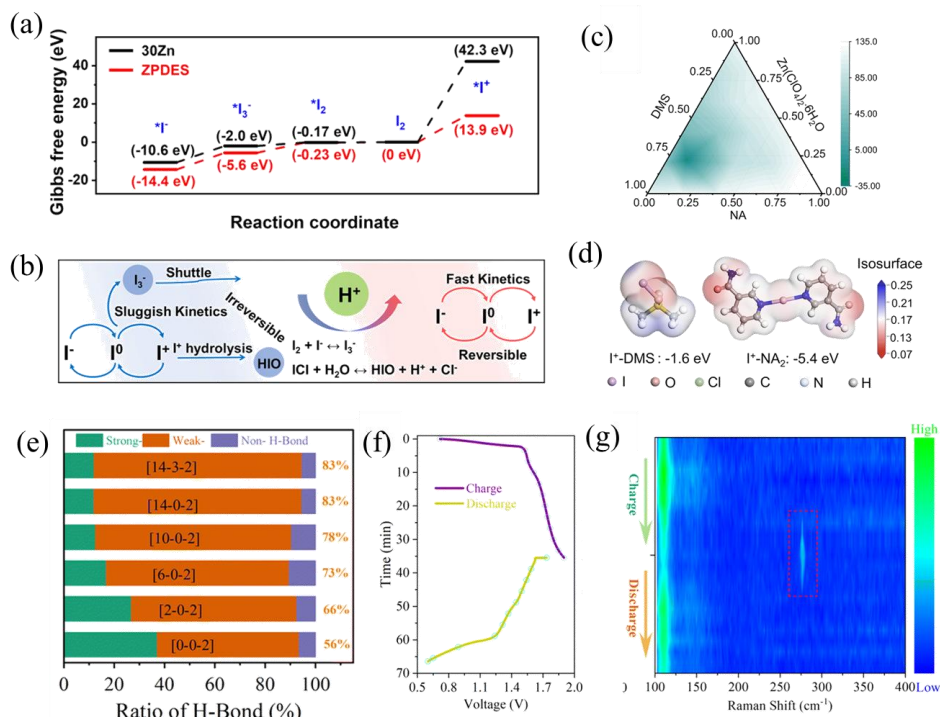


图 6 (a) 碘氧化过程中与 30Zn 和 ZPDES 的吉布斯自由能变化。(b) 采用 ZPDES 的 Zn-I₂ 电池的氧化还原机理。(c) DMS-Zn(ClO₄)₂·6H₂O-NA 混合物的三元相图。(d) [I(DMS)]⁺和[I(NA)₂]⁺物种的分子静电势与结合能。(e) 强氢键、弱氢键和非氢键水的比例。(f) 拉曼测试过程中的充放电曲线。(g) 充放电过程中阴极上沉积碘的原位拉曼光谱。

Fig. 6 (a) Gibbs free energy variation during iodine oxidation with 30Zn and ZPDES. (b) Redox mechanism of the Zn-I₂ battery with ZPDES. (c) Ternary phase diagram of the DMS-Zn(ClO₄)₂·6H₂O-NA mixture. (d) Molecular electrostatic potential and binding energy of [I(DMS)]⁺ and [I(NA)₂]⁺ species. (e) Proportions of strong H-bond, weak H-bond, and non-H-bond water. (f) Charge/discharge curves during the Raman tests. (g) *In situ* Raman spectra of plated iodine on the cathode during the charge/discharge process.

5 总结与展望

四电子锌碘电池凭借高理论能量密度、高安全性、低成本、环境友好等优势，已成为大规模储能领域的理想候选技术，而电解液工程是突破其核心瓶颈（如 I⁺水解、多碘化物穿梭、锌负极不稳定）的关键。目前，研究人员已开发出功能添加剂基、水凝胶、深共晶为基础的三大主流电解液体系，并围绕 I⁺配位稳定、界面微环境调控、溶剂化重构、界面保护、穿梭抑制等核心策略，实现了电池性能的显著提升。

各类电解液体系各有侧重：功能添加剂基电解液成本低廉、易于产业化，适合大规模储能场景；水凝胶电解液具有无泄漏、柔性好的优势，适用于柔性电子和便携式储能设备；深共晶电解液则兼顾了 I⁺的稳定性与锌负极的保护作用。总体而言，四电子锌碘电池电解液的研究已从基础探索逐步迈向实用化优化，为电池的规模化应用奠定了坚实基础。

5.1 现存问题

尽管四电子锌碘电池电解液的研究取得了显著进展，但仍存在一些亟待解决的问题：首先，电池在高负载下的性能不佳。在高碘负载 (>10 mg cm⁻²) 下，I⁺的稳定化与多碘化物穿梭抑制效果明显衰退，导致电池容量和循环稳定性下降，难以满足大容量电池的需求。其次，

低温性能需要进一步提升。在低温环境下 ($< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$)，电解液黏度增大、离子电导率降低、反应动力学迟缓，导致电池容量和倍率性能骤降，无法适应寒冷地区的应用。最后，成本和规模化难度较大。离子液体、特种有机配体等原料成本较高，深共晶和水凝胶电解液的制备工艺复杂，难以实现大规模的工业化生产。

275 5.2 展望

针对当前四电子锌碘电池电解液研究存在的问题，并结合大规模储能的实际需求，未来的研究方向可聚焦于以下三个方面：

280 第一，多策略协同优化，开发复合电解液体系。单一电解液体系难以同时满足 I^+ 稳定、穿梭抑制、锌负极保护和高离子电导率等多重需求，未来应推动多策略协同，如将功能添加剂与深共晶或水凝胶结合，构建复合电解液体系，兼顾性能、成本与制备工艺，实现各性能指标的协同提升。

285 第二，开发新型低成本配体与溶剂。降低电解液成本是实现产业化的关键，应聚焦于开发生物质基材料、工业副产物等低成本配体，替代高价有机配体，同时优化电解液的制备工艺，简化流程、降低能耗。

290 第三，聚焦实用化的性能优化。围绕高负载 ($>10\text{ mg cm}^{-2}$)、软包/大容量电池、宽温域 ($-40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、长循环 (>10000 次)、低自放电等实用化目标，优化电解液组成与设计策略，提升电池的实际应用性能，推动四电子锌碘电池从实验室向产业化迈进。

综上所述，四电子锌碘电池电解液的研究已取得显著突破，通过多学科交叉与策略创新，有望解决当前存在的核心挑战，并推动四电子锌碘电池在大规模储能中的应用，为全球能源转型提供有力支撑。

[参考文献] (References)

- [1] WHITTINGHAM M S. Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11414-11443.
- 295 [2] JIANG L, WANG Q, LI K, et al. A self-cooling and flame-retardant electrolyte for safer lithium ion batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(6): 1323-1331.
- [3] WANG W, LI C, LIU S, et al. Flexible quasi-solid-state aqueous zinc-ion batteries: design principles, functionalization strategies, and applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(18): 2300250.
- [4] LIU P, LI B, OU G, et al. Simultaneous inhibition of I^+ hydrolysis and polyiodide shuttle enabled by choline-based electrolyte additives toward long-life zinc-iodine batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 300 2026, (16): 15492-15503.
- [5] ZHAO J, WANG X, TANG B, et al. Amidoxime-functionalized hydrogel electrolyte enables dendrite-free and shuttle-free zinc-iodine batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 114: 536-545.
- [6] XIAO T, YANG J L, ZHANG B, et al. All-round ionic liquids for shuttle-free zinc-iodine battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(8): e202318470.
- 305 [7] ALFARUQI M H, MATHEW V, GIM J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a $\gamma\text{-MnO}_2$ cathode of a high capacity zinc-ion battery system [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3609-3620.
- [8] ZHOU T, DU X, GAO G. Revealing the role of calcium ion intercalation of hydrated vanadium oxides for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024 95: 9-19.
- [9] XIAO T, YANG L, ZHANG B, et al. All-round ionic liquids for shuttle-free zinc-iodine battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(8): e202318470.
- 310 [10] WANG M, MENG Y, SAJID M, et al. Bidentate coordination structure facilitates high-voltage and high-utilization aqueous Zn-I₂ batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(39): e202404784.
- [11] XU W, HUANG Y, ZHOU H, et al. Holistic optimization strategies for advanced aqueous zinc iodine batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103596.
- 315 [12] LIU X, WU X, LIAN Z, et al. Dual-coordination electrolyte additive to achieve high energy density 4-electron aqueous zinc iodine battery [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 714: 140238
- [13] JIANG P, DU Q, LEI C, et al. Stabilized four-electron aqueous zinc-iodine batteries by quaternary ammonium complexation[J]. *Chemical Science*, 2024,15: 3357-3364.
- 320 [14] LIU L, ZHANG L, LIU, Y, et al. Enhanced redox kinetics of aqueous $\text{I}^-/\text{I}_2/\text{I}^+$ conversion chemistry in hydrated eutectic electrolyte over a wide temperature range[J]. *Advanced Energy Materials*,2025, 38: 2501460.

- [15] WANG Y, ZHONG K, ZHANG J, et al. Concomitant zinc dendrite mitigation and iodide shuttle confinement: a bifunctional zwitterionic hydrogel electrolyte unlocking ultralong-cycling aqueous zinc-iodine batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 36(26): e26937.
- 325 [16] LI X, LI M, HUANG Z, et al. Activating the I⁰/I⁺ redox couple in an aqueous I₂-Zn battery to achieve a high voltage plateau [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 407-413.
- [17] WANG C, JI X, LIANG J, et al. Activating and stabilizing a reversible four electron redox reaction of I⁻/I⁺ for aqueous Zn-iodine battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(25): e202403187.
- [18] CHENG Y, YUAN Y, YAN W, et al. Hydroxyethylurea bidirectional electrolyte additive for dual-mode regulated dendrite-free zinc deposition and reversible four-electron iodine conversion [J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86: 105015.
- 330 [19] LI C, LI H, REN X, et al. Urea chelation of I⁺ for high-voltage aqueous zinc-iodine batteries [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(2): 2633-2640.
- [20] YI Z, XU H, YANG J L, et al. Deciphering S_N2-type nucleophilic substitution via halogen-free intermediates for high-energy zinc-iodine batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(30): 26889-26897.
- 335 [21] ZHAO J, WANG X, TANG B, et al. Amidoxime-functionalized hydrogel electrolyte enables dendrite-free and shuttle-free zinc-iodine batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 114: 536-545.
- [22] LIM G J H, KOH J J, CHAN K K, et al. Reinforced chitosan polymer electrolyte for long-life and robust laminated Li-Zn structural batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(1): 2423149.
- [23] ZHANG H, GAN X, GAO G, et al. Synergistic interface-bulk regulation of biopolymer electrolytes for advanced Zn-iodine batteries with four-electron I⁻/I⁰/I⁺ conversion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026: e8430459.
- 340 [24] XIE Z, ZHANG Y, CHANG H, et al. Recent advances and perspectives in gel electrolytes toward ultra-stable and high-performance zinc-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 88: 105075.
- [25] LIU R, WANG D, GAO Z, et al. Low-self-discharge nanoconfined hydrogel electrolyte for stable high-energy-density aqueous zinc-iodine batteries [J]. *ACS Nano*, 2026, 20(6): 5217-5227.
- 345 [26] HU Z, HAN Z, LIU H, et al. Mechanically strong and tough ionic liquid gel electrolyte for four-electron zinc-iodine batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(50): 46632-46641.
- [27] YAN Y, JIAO Y, WU P. Realizing high performance four-electron zinc-iodine batteries with acidic eutectic electrolyte [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(46): e202515633.
- 350 [28] LI W, XU H, ZHANG H, et al. Designing ternary hydrated eutectic electrolyte capable of four-electron conversion for advanced Zn-I₂ full batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(10): 4502-4510.
- [29] HAN W, ZHAO J, LI X. Ternary chloride-free electrolyte design for highly efficient aqueous zinc-iodine batteries with four-electron conversion [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(17): 5376-5383.