

稀土材料在水系锌电池中的研究进展

郝一达,王近昌,鲍文轩,宁梦琪,褚海斌*,魏航*

(内蒙古大学 化学化工学院 内蒙古自治区稀土催化重点实验室,内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要:稀土是我国重要的战略资源,在各个领域均有广泛应用。稀土元素具有独特的电子层结构及电化学特性,这使得稀土及其衍生化合物在电化学储能领域具有巨大的应用潜力。稀土材料不仅在催化、电池、电容等方面表现优异,而且在提高电池性能、延长使用寿命、优化电化学反应效率等方面具有重要的作用。锌电池是一种新型二次水系电池,具有高能量密度、高功率密度、放电过程高效安全、电池材料无毒廉价、制备工艺简单等优点,具有很高的应用价值和发展前景。主要回顾了稀土材料在水系锌电池中的研究进展,深入探讨了稀土材料在电池电极、电解液添加剂各个部分的功能与作用,并总结了其对提升电池性能的贡献。最后,展望了稀土材料在锌电池中应用的未来前景,分析了目前面临的挑战,如材料稳定性、成本控制及规模化应用等问题,提出了相应的解决策略。

关键词:稀土;电池材料;水系锌电池;电化学性能;储能

中图分类号:O64;TM911 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2025)05-0092-10

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0489

Research Progress of Rare Earth Materials in Aqueous Zinc Ion Batteries HAO Yi-da, WANG Jin-chang, BAO Wen-xuan, NING Meng-qi, CHU Hai-bin*, WEI Hang* (Inner Mongolia Key Laboratory of Rare Earth Catalysis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Rare earth is an important strategic resource in China, which is widely used in various fields. Rare earth elements have unique electronic layer structure and electrochemical properties, which makes rare earth materials and its derivatives have great application potential in the field of electrochemical energy storage. Rare earth materials not only have excellent performance in catalysis, battery and capacitance, but also play an important role in improving battery performance, prolonging service life and optimizing electrochemical reaction efficiency. Zinc ion battery is a new type of secondary aqueous battery. It has advantages of high energy density, high power density, high efficiency and safety in discharge process, non-toxic, cheap, and simple preparation process. It has high application value and development prospects. The research progress of rare earth materials in aqueous zinc ion batteries was reviewed. The functions and effects of rare earth materials in battery electrodes and electrolyte additives were discussed in depth, and their contributions to improving battery performance were summarized. Finally, the future application of rare earth materials in zinc ion batteries was prospected. The current challenges, such as material stability, cost control and large-scale application, are analyzed, and the corresponding solutions were proposed.

Key words: rare earth; battery materials; aqueous zinc battery; electrochemical performance; energy storage

近年来,随着人们对化石能源的大规模开发利用,使煤、石油、天然气等一次能源的储量大大减少^[1]。另外,直接燃烧化石燃料会造成许多环境污染问题。基于社会应对“碳达峰、碳中和”愿景的最新要求,人们越来越关注环保和新型储能技术。电池作为一种高效的电化学能源储存装置已被广泛应用于各个领域。与传统技术相比,二次电池被认为是一种可行且值得大规模推广的技术。目前锂离子电池(LIBs)已大规模应用于日常生活的各个领域,但是锂矿资源有限、LIBs组装对环境要求苛刻以及有机电解质易燃等诸多问题限制其持续大规模生产^[2]。在此背景下,与LIBs相似的钠离子电池(SIBs)、钾离子电池

(PIBs)虽然也在不断发展,但同样受到限制。在此情况下,水系锌电池(AZIBs)因其具有环境友好、低成本、易加工及高安全性等优点脱颖而出^[3]。

近年来,研究者通过改性电解液和电极材料,努力提高锌电池的稳定性和性能。首先,离子液

收稿日期:2024-12-17;修回日期:2025-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(22469015);中央引导地方科技发展项目(2023ZY0008);内蒙古自然科学基金项目(2022MS2010)。

作者简介:郝一达(2002-),女,蒙古族,内蒙古阿拉善人,硕士生,主要研究方向为水系锌离子电池。

通讯作者:褚海斌, E-mail: chuhb@imu.edu.cn; 魏航, E-mail: weihang@imu.edu.cn。

体电解液由于其较宽的电化学窗口和优异的热稳定性,成为锌电池研究中的重要方向。Wu 等^[4]提出,离子液体不仅可以提高电池的安全性,还能改善金属负极的稳定性,显著减少锌枝晶的形成。此外,采用含有锌亲和链的聚氨基酸材料也被证明能有效提升锌负极的性能^[5]。这一类材料通过优化界面相互作用,增强了电池的循环稳定性和容量。在电极材料的改性方面,研究者们逐步认识到,结合纳米结构电解液添加剂和表面涂层技术,能够有效缓解锌电池在充放电过程中产生的腐蚀和枝晶问题。例如,Fan 等^[6]提出的纳米结构添加剂能够在金属负极表面形成稳定的保护层,进一步提升电池的寿命。通过这些创新的电解液和电极改性策略,锌电池的循环稳定性和能量密度得到了显著改善,为其在实际应用中的推广奠定了基础。

同时,随着储能技术的发展,稀土材料在电化学储能领域中的应用开始受到较多关注。稀土(Rare Earth, RE)被誉为“现代工业维生素”,是宝贵的战略资源^[7]。如图 1 所示^[8],稀土包含 15 种镧系元素(Ln)以及其他两种元素钪(Sc)和钇(Y)。与其他过渡金属元素不同,稀土离子具有独特的 4f 电子构型,较大的离子半径,较低的电负性和较高的氧亲和力,且大多具有 RE^{3+}/RE^{2+} 或 RE^{4+}/RE^{3+} 氧化还原对,在电化学过程中充当氧化还原活性组分^[9]。这些性质将会极大的影响电极材料的性质以及电化学性能。随着世界经济快速发展、产业结构不断转变,稀土在现代产业中发挥着举足轻重的作用,它在电化学储能中的研究也将得到更大的推广^[10]。

The figure shows a periodic table with a focus on the lanthanide series (rare earth elements). A box labeled 'Rare earth elements' highlights the elements from Scandium (Sc) to Lutetium (Lu), plus Yttrium (Y) and Scandium (Sc). Each element is color-coded to represent its most common oxidation state: +3 (pink), +2 (blue), +4 (green), and +1 (yellow). The lanthanides are predominantly pink, indicating a +3 oxidation state. Yttrium and Scandium are also pink. Some elements like Cerium (Ce) and Europium (Eu) show +2 and +3 states, while Thulium (Tm) and Ytterbium (Yb) show +2 and +3 states. The table also includes atomic number, valency, and ionic radius (pm) for each element.

图 1 元素周期表突出了稀土元素及其稳定的价态^[8]

Fig.1 Periodic table highlights rare earth elements with their stable valence state^[8]

1 稀土材料在锌电池中的应用

水系锌电池属于二次锌基电池,成本低廉、安全性高且环境友好,具有高能量密度、高功率密度

和良好的倍率性能^[11]。其制备工艺简单,电池材料无毒廉价,在大型储能等领域具有良好的应用前景。常见的水系锌电池系统包括正极活性材料、锌负极、水系电解质、隔膜。目前研究的正极材料主要有锰基材料、钒基材料、普鲁士蓝类似物、有机材料等^[12]。电解质是以硫酸锌($ZnSO_4$)与三氟甲基磺酸锌($Zn(CF_3SO_3)_2$)等水溶液为主的水系电解质,与传统有机电解质相比,水系电解质离子导电率更高、毒性更低、不易燃烧,安全性更高且成本较低^[13]。实验室常用的隔膜有玻璃纤维与高分子聚合物凝胶隔膜,它在电池中起到离子交换的作用,同时将正负极分隔开,防止它们接触发生短路。

通常情况下,水系锌电池的充放电主要依靠电解液中的 Zn^{2+} 移动,在电化学反应下 Zn^{2+} 在正极材料中嵌入脱出。充电过程中, Zn^{2+} 向正极移动并嵌入正极材料晶格中。放电时, Zn^{2+} 离开正极材料,至此完成一次充放电过程。

自然界中,稀土通常以氧化物的状态存在,它们具有相似的电子结构,4f 电子层中的 7 个电子轨道赋予稀土元素不同的能级跃迁。当稀土元素与其他元素形成配合物时,配位数也在发生变化^[14]。在储能领域,稀土元素可掺杂于电极材料或者制备稀土氧化物涂覆的电极材料^[15]。独特的电子层结构和特殊的配位环境,有望使稀土元素成为提高水系锌电池性能的关键所在。另外,稀土元素可以直接影响主体结构的层间距,从而缓解强静电斥力并提高晶格结构的稳定性。当形成稀土掺杂材料时,由于稀土离子半径普遍比具有 3d 电子的过渡金属离子的大,掺杂稀土离子可以使电极材料的晶胞体积增大,进而影响它们的离子活化能、离子扩散系数、电子电导率等性质^[16]。

1.1 稀土材料在锌电池正极中的应用

目前,水系锌电池常用的主要正极材料包括普鲁士蓝类似物^[17],其结构稳定、反应速度快,但理论容量低、导电性差;导电聚合物^[18]具有高导电率且易于制备,但其电化学性能受到充放电过程中材料结构不稳定的影响;钒基材料^[19]具有开放的层状结构,有利于充放电过程中锌离子的嵌入和脱出。但其电压范围窄、导电性差;锰基材料^[20]具有较高的成本效益和理论容量,但其结构不稳定,在长时间循环后容易崩溃^[21]。

针对上述钒基和锰基的缺点,提出引入稀土元素进行改善,由于独特的 4f 电子构型和强自旋

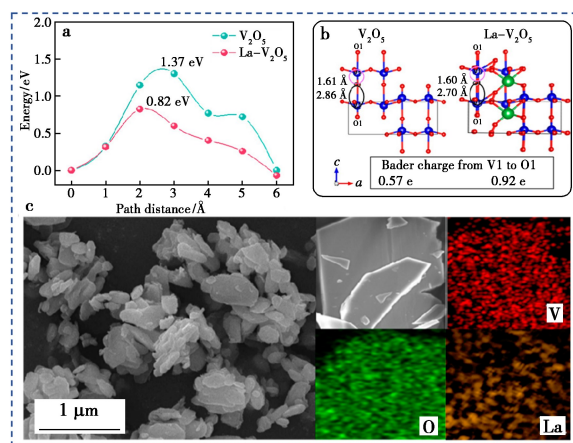
轨道耦合,多价稀土化合物表现出优异的赝电容行为,现已成为新型超级电容器电极材料。通过利用其良好的氧化还原性能和优异的导电性,稀土基材料表现出高堆积密度,可作为超级电容器制造的理想候选材料。迄今为止,各种稀土化合物已应用于该领域^[14]。

1.1.1 钒基氧化物

钒氧化物具有丰富的氧化态、较多的晶体结构和较大的开放框架,与其他正极材料相比有更高的比容量、更好的倍率性能与循环性能^[22],因而被广泛的作为水系锌电池正极材料。大多数钒氧化物结构为层状结构,少数为隧道结构。它具有原料储量丰富、成本效益高、环境友好等优点^[23]。目前,为了优化 AZIBs 的性能,各种金属离子预插层氧化钒已被广泛研究^[24]。与碱金属离子和过渡金属离子相比,具有较大半径和较高电荷的稀土金属离子(RE^{3+})作为预插层客体离子很少被系统研究^[25]。考虑到 RE^{3+} 与氧的强亲和力和力,这将显著削弱 Zn^{2+} 与钒氧化物层状结构之间的静电相互作用,从而降低 Zn^{2+} 的扩散能垒并促进 Zn^{2+} 迁移。更重要的是,预插层的 RE^{3+} 还可以作为晶格中的层间支柱来稳定层间结构,这意味着 RE^{3+} 在 AZIBs 正极改性领域具有巨大的潜力^[26]。

基于稀土离子插层优势,Zhang 等^[23]提出了一种新颖的双赢策略,通过在层状五氧化二钒($\text{La-V}_2\text{O}_5$)中插入 La^{3+} 来开发 AZIBs 的先进正极。第一性原理计算表明, La^{3+} 的掺入直接缩小了能带隙,提高了电导率并且有利于电子传输。此外, La^{3+} 的插入还将主体结构中 Zn^{2+} 迁移能垒从 1.37 eV 降低至 0.82 eV,进而促进了 Zn^{2+} 的嵌入/脱出过程,提高了 Zn^{2+} 的存储性能(图 2a)。此外,稳定掺杂的 La^{3+} 有效缩短了 $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 正极的 V—O 键,减轻了钒物质的溶解,如图 2b 所示。通过稀土离子改性,电池表现出优异的性能,在 0.1 A/g 下具有 405 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的显著容量,在 10 A/g 下 5 000 次循环后容量保持率为 93.8%。理论和实验研究表明,稀土离子插层后,不仅可以扩大钒氧化物层间距离,降低 Zn^{2+} 的迁移能垒,还可以提供中间能级和较窄的能带隙,从而加速离子扩散动力学。从 SEM 收集的能量色散谱仪(EDS)图显示, $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 中 V、O 和 La 的元素分布均匀(图 2c)。Wu 等^[27]采用了类似的策略,首先用 La^{3+} 来稳定水合五氧化二钒,形成层状 $\text{La}^{3+}\text{-V}_2\text{O}_5$ (LaVO)。此外,通过简单的水热过程成功引入了高导电性

还原氧化石墨烯(rGO),有效改善了 LaVO/rGO 复合材料中的电子传输,从而降低了电极中的电荷转移电阻。获得的 LaVO/rGO 具有 14.7 Å 的大层间距,为 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 插入提供了宽敞的通道。 LaVO/rGO 具有高倍率性能,在 0.3 A/g 时具有 298 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量,在高达 8 A/g 时仍可实现 166 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量。



a. V_2O_5 和 $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 的 Zn^{2+} 离子扩散能垒;b. V_2O_5 和 $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 中的 V—O 键信息和 Bader 电荷分析结果;
c. $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 纳米片的 SEM 图像和 EDS 图结果

图 2 V_2O_5 和 $\text{La-V}_2\text{O}_5$ 的计算模拟与形貌表征^[23]

Fig.2 Computational simulation and morphology characterization of V_2O_5 and $\text{La-V}_2\text{O}_5$ ^[23]

S 是一种丰富、对环境无害且较便宜的元素,反应过程涉及多种价态的变化($-2\sim+6$),具有高体积和重量能量密度的特点^[28]。因此,如果将 S 引入 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 化合物中,则有望促进电化学行为。然而,在充放电过程中不可避免地会伴随 S 溶解。解决该问题的最常见策略是将硫物理限制在多孔材料中^[29]。如果 S 牢固地锚定在基材上那么这将是固定 S 的另一种有效方法。基于此,Li 等^[30]利用 VS_2 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,通过简便的一步水热法成功合成了 Ce 插层层状钒氧化物,其结构形式为 $\text{Ce}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O/S}(\text{CeVS})$ 。为了将 S 牢固地锚定在 CeVO 上,在水热合成过程中,使用 VS_2 代替 V_2O_5 作为起始材料以获得 CeVO/S 异质结构。在氧化剂的作用下, VS_2 原位转化为 V_2O_5 和 S_8 。铈离子的预嵌入导致 CeVO 中的 Zn^{2+} 迁移势垒为 1.32 eV,并且 CeVS 在 0.1 A/g 下表现出 438 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量,在 5 A/g 下经过 10 500 次循环后容量保持率为 100%。

除了常见的单一稀土元素的插层策略,研究

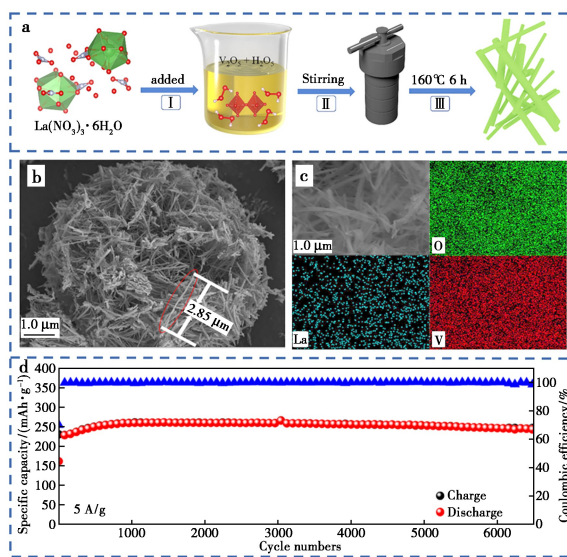
者们还提出了许多新的材料合成方法。Zhang 等^[31]设计合成了 Ce 离子和聚苯胺共插层的 V-MOF 衍生的多孔 V_2O_5 纳米片 (Ce/PANI/ V_2O_5 , 标记为 CPVO)。高比表面积和纳米片状多孔特征的新颖结构赋予 CPVO 更多的 Zn^{2+} 扩散通道和电化学活性位点,从而提高了 Zn^{2+} 迁移速率和比容量。此外,共插 Ce 离子和聚苯胺作为支柱极大地扩大了 CPVO 的层间距 (约 1.52 nm),并且 Ce 离子和聚苯胺的协同作用有效提高了整体电导率,这增强了电化学动力学和结构稳定性。更重要的是,聚苯胺的引入可以增加储存 Zn^{2+} 的能力,并减弱 Zn^{2+} 与氧化钒层之间的静电相互作用,避免长期循环过程中层状结构崩溃导致的容量衰减。因此,CPVO 正极表现出优异的电化学性能,包括高比容量 (0.1 A/g 时为 498.5 mA·h/g)、出色的倍率性能 (5.0 A/g 时为 385.6 mA·h/g) 和长循环稳定性 (在 10.0 A/g 下循环 2 000 次后容量保持率为 93.8%),其性能明显优于许多已报道的正极材料。动力学分析和 DFT 计算进一步验证了 CPVO 正极可以实现增强的电化学性能。稀土离子和导电聚合物协同插层策略与 MOF 衍生的多孔氧化物的巧妙结合将为高性能 AZIBs 正极的设计提供新的启示。Bao 等^[32]提出一种双功能设计成功合成了新型 V_2O_5 纳米带,通过掺杂 Ce 元素与一步水热法在晶格中引入氧空位 (O_d -Ce@ V_2O_5)。掺杂 Ce 离子不仅扩大了层间距,而且提高了导电性,稳定了结构,并进一步抑制了正极溶解。掺杂的 Ce 和氧缺陷提供了更多的活性位点。因此,正极在 0.5 A/g 时具有 444 mA·h/g 的可逆容量和 304.9 Wh/kg 的高能量密度。

除水热法插层稀土元素外,Hu 等^[33]通过简单的溶胶-凝胶法成功合成了有稀土离子嵌入的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 材料 (简称 RE-VOH)。其中钪离子嵌入 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 材料 (Y-VOH) 表现出蜂窝状多孔微观结构,且层间距离增大到 13.6 Å,这不仅增加了电极材料和电解质之间的接触面积,而且还为 Zn^{2+} 提供了快速扩散通道。同时,通过在水性电解液中添加适量的氧化钒溶胶可以抑制了正极材料的钒溶解。受益于正极、电解质改性设计的协同效应,Y-VOH 电极的整体电化学性能有了明显的提高,在 10 A/g 下拥有 170 mA·h/g 的优异倍率性能,以及在 3 000 次循环后容量保持率为 90%。这项研究可能为开发用于 AZIBs 的高

性能钒基材料提供新途径。

一般来说,引入较大半径的阳离子通常会产生充足的 d 间距。与一价金属离子相比,多价金属离子与晶格氧的键合更强,这将显著提高结构稳定性。因此,应该尝试一种大胆的方法,即在 VO 中插入较大的阳离子,从而加速 Zn^{2+} 扩散,并减轻体积膨胀。

Xu 等^[34]通过简单的水热法 (图 3a) 制备了具有稳定隧道结构、高容量和长循环寿命优点的 $LaVO_4$ (LVO)。图 3b 展示了 LVO 的 SEM 扫描图像,显示出清晰的一维纳米棒形态,这些纳米棒适度分散,形成一种鸟巢图案的网格,提供较多活性位点。图 3c 为 LVO 的 EDS 图像,表明 La、O、V 这 3 种元素均匀分布。利用钒元素多氧化态、多活性位点的特点,电池在 1 A/g 电流下保持 325 mA·h/g 的高容量,循环 100 次不出现容量衰减,并具有超长的循环寿命。图 3d 给出了 5 A/g 的长循环性能,在循环 6 500 次后容量保持率为 93.5%。鉴于 LVO 的优点,通过普通真空过滤制备了柔性 LVO/CNT 薄膜,并组装了准固态 Zn//LVO/CNT 电池。柔性电池也呈现出符合预期的良好性能。



a. LVO 合成示意图; b. LVO 的 SEM 图像; c. LVO 的 EDS;
d. LVO 5 A/g 下的长循环性能

图 3 LVO 的测试结果^[34]

Fig.3 LVO test results^[34]

1.1.2 锰基氧化物

作为一种丰富的过渡金属,锰具有二价、三价和四价^[35],并且存在于多种锰基化合物中,例如 MnO_2 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和 $ZnMn_2O_4$ 。锰基材

料已成为水系锌电池最有前途的电极材料之一。其中研究最广泛的锰基化合物是 MnO_2 ^[36],它具有多种晶体结构,包括 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 等^[37]。与其他正极材料相比,二氧化锰以其高电压、环保、高理论比容量而受到广泛关注。然而,结构不稳定、锰溶解和导电性差等问题使得高性能二氧化锰的探索仍然面临巨大挑战^[38]。为了解决这些问题,人们付出了巨大的努力。目前,锰材料正极的性能改进策略包括金属元素掺杂^[39]、碳材料杂化^[40]、形貌细化^[41]、导电聚合物涂层^[42]和引入缺陷^[43]。在这些方法中,金属掺杂改性在操作上是可行的。

稀土金属元素具有独特的 4f 电子构型和较大的离子半径。当稀土元素掺杂到正极中时,将会对电极材料的晶体结构和电化学性能产生较大的影响。Wang 等^[44]采用一步水热法合成了 Ce 掺杂 MnO_2 纳米棒电极材料。铈掺杂诱导 MnO_2 从原来的 β 相结构转变为新型 α 相结构,并出现 $[2\times 2]$ 隧道结构。Ce 掺杂后,该电极材料在 5 C (1 C = 308 mA/g) 的高倍率下表现出优异的循环稳定性,并且与未掺杂的 $\beta\text{-MnO}_2$ 相比具有更高的倍率性能。通过电化学阻抗谱、连续循环伏安法曲线、恒电流间歇滴定技术测量等进一步系统地研究了电极。结果表明,Ce 掺杂的 MnO_2 正极比未掺杂的 $\beta\text{-MnO}_2$ 具有出色的电化学稳定性和更快的 Zn^{2+} 扩散。2024 年,Chen 等^[45]合成了一系列掺铈 $\delta\text{-MnO}_2$ 分级花,包括层间 Ce 掺杂 ($\text{Ce}_{\text{inter}}\text{-MnO}_2$)、层内和层间 Ce 共掺杂 ($\text{Ce}_{\text{in/inter}}\text{-MnO}_2$) 和过量 Ce 掺杂 ($\text{Ce}_{\text{excess}}\text{-MnO}_2$)。将第一性原理计算与实验数据相结合,研究了不同铈掺杂水平下 MnO_2 中的不同掺杂位置和结构演化。最初,Ce 离子倾向于进入层间间距 ($\text{Ce}_{\text{inter}}\text{-MnO}_2$)。随着掺杂量的增加,Ce 离子进一步掺杂到层状基体 ($\text{Ce}_{\text{in/inter}}\text{-MnO}_2$) 中,交替形成层状结构。过量的 Ce 离子掺杂导致 MnO_2 的相变 ($\text{Ce}_{\text{excess}}\text{-MnO}_2$)。其中, $\text{Ce}_{\text{in/inter}}\text{-MnO}_2$ 显著增加了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的层间距,从而允许更多的锌存储位点和更快的离子扩散。随着 Ce 的掺杂产生了丰富的氧空位和疏松的纳米花状结构,从而增强了本征电导率并增加了电化学活性位点。此外,理论计算表明,Ce 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 层内和层间的掺杂都削弱了 Zn^{2+} 与晶格结构之间的静电相互作用。因此, $\text{Ce}_{\text{in/inter}}\text{-MnO}_2$ 比其他制备的样品表现出更优异的电化学性能。除此之外,Song 等^[46]通过一步恒电位电沉

积策略制备了一种用于锌电池的 Ce 掺杂 MnO_2 无粘合剂正极。这些都证明了铈掺杂二氧化锰的积极作用。

水系锌离子微电池 (ZIMB) 由于其可靠的安全性、低成本以及在可穿戴设备中的巨大潜力而引起了广泛的关注^[47]。然而,目前的 ZIMB 仍然存在各种关键问题,包括循环寿命短、机械稳定性差和能量密度不足。Cai 等^[48]通过丝网印刷技术制备了一种 Ce 掺杂的 MnO_2 (Ce-MnO_2) 正极材料。通过引入亲和中间层增强界面结合并构建规则的凹凸界面,实现了具有超高质量负载 Ce-MnO_2 和优异机械稳定性的微电极的制备。组装的 ZIMB 实现了创纪录的高容量和能量密度,以及优异的灵活性。与之前的类似研究相比,这项工作解决了 ZIMB 面临的容量和灵活性的关键问题,从而显示出巨大的应用优势。此外,通过将制造的 ZIMB 与柔性太阳能电池和多功能传感器阵列集成,展示了自供电可穿戴传感系统,充分展示了其在先进可穿戴电子产品中的巨大应用潜力。以上 4 个工作都证实了铈掺杂二氧化锰可以提高电池电化学性能,并有多种应用场景。

Eu 元素具有良好的导电性和稳定的化学性质,适合作为 MnO_2 的改性材料。2024 年,Han 等^[49]的工作将稀土元素 Eu 掺杂到 $\beta\text{-MnO}_2$ (命名为 20EM) 中作为 AZIB 的正极材料。图 4a 显示了 XPS 的全谱,其中包括碳 (284.8 eV)、锰 (641 和 654 eV) 和氧 (532.5 eV) 元素。与 $\beta\text{-MnO}_2$ 相比,20EM 中有 1 个 $\text{Eu}3\text{d}$ (1136 eV) 峰,这表明 Eu 元素成功掺杂到 $\beta\text{-MnO}_2$ 中。图 4b 显示了 20EM 的 EDS 元素图,表明 Eu 元素均匀存在于 MnO_2 纳米棒中。图 4c 显示了 20EM 电极的示意性框图,其显示了放电过程中 H^+ 和 Zn^{2+} 的插入形成 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和尖晶石,以及充电过程中 Zn^{2+} 的脱离。当充电至 1.9 V 时,电极片的 SEM 图像清楚地显示出较大颗粒,这是产生的碱性硫酸锌。当放电至 0.8 V 时,电极片看起来更致密并呈现出一些多孔形态,并且充电过程中产生的一些反应物消失。Eu 元素作为骨架的稳定剂,并在整个反应过程中促进氧化还原反应,这些都有利于电池电性能的提高。20EM 比纯 $\beta\text{-MnO}_2$ 具有更大的晶格间距,这意味着 20EM 拥有更大的离子反应通道。当稀土元素 Eu 掺杂到 $\beta\text{-MnO}_2$ 中时,不仅保持了晶体结构的稳定性,而且促进了 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 的嵌入/脱嵌反应。

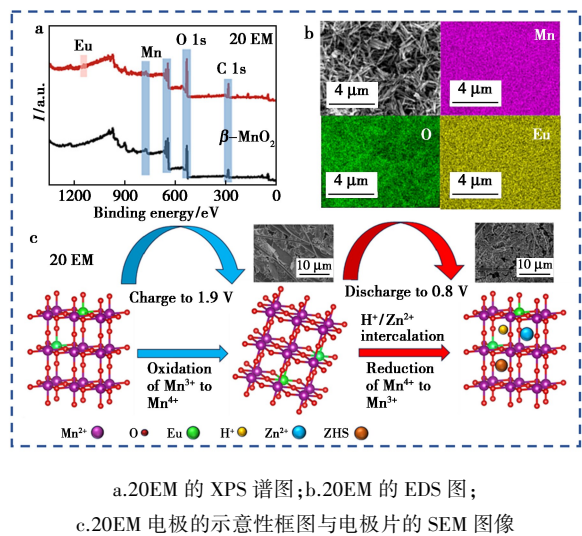


图 4 20EM 电极的表征测试与示意性框图^[49]

Fig.4 Characterization test and schematic diagram of 20EM electrode^[49]

除了单个元素的掺杂,Zhang 等^[50]报道了一种 La-Ca 共掺杂 ε - MnO_2 (表示为 LCMO) 正极。凭借简便的共沉淀方法,只需混合前体溶液即可合成 LCMO 材料。LCMO 的特定海胆状纳米结构为 Zn^{2+} 调节提供了大量的活性位点,同时双离子掺杂剂扩大了隧道直径,以降低 Zn^{2+} 扩散的能垒。与其他金属离子掺杂的金属氧化物类似,与原始的 ε - MnO_2 (表示为 MO) 相比,LCMO 显示出更好的导电性以及更稳定的晶体结构,从而具有优异的储能性能。

这些研究证明,稀土元素的掺杂可以使电极材料表现出更好的电化学性能。通过引入掺杂稀土元素,可以有效降低电荷转移电阻,提高电导率,从而提高电极的循环稳定性^[23]。

最后,将前面讨论的一些稀土元素掺杂正极的电化学性能对比总结在表 1 中,以便更直观、方便的比较稀土改性的作用。

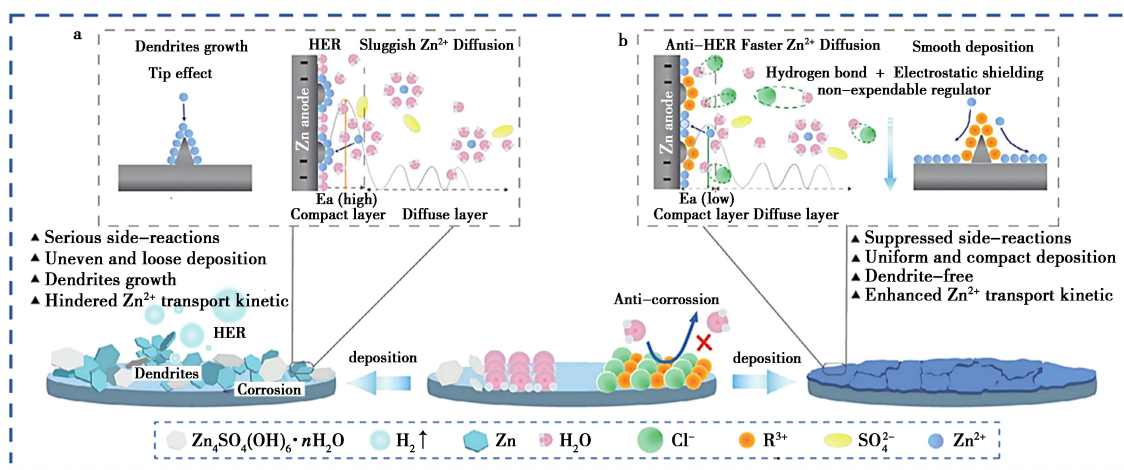
表 1 稀土元素掺杂前后正极材料的电化学性能

Cathode materials	Capacity comparison/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle numbers	Current density	Ref.
La- V_2O_5	~0 vs. ~162	5 000	10 A/g	[23]
LaVO/rGO	~121 vs. ~233	500	1 A/g	[27]
CeVS	~100 vs. ~225	1 500	5 A/g	[30]
$\text{O}_d\text{-Ce@V}_2\text{O}_5$	~140 vs. ~200	200	5 A/g	[32]
Y-VOH	~150 vs. ~200	500	5 A/g	[33]
Ce- MnO_2	~30 vs. ~190	2 000	6 C	[48]
20EM	~106 vs. ~170	1 000	1 A/g	[49]

1.2 稀土材料在锌电池电解质中的应用

电解质通过传输离子连接正负极,并提供相应的电化学窗口。其中,电解质的浓度、添加剂、pH 等对电极的性能与整体的电化学稳定性有很大的影响。在电解质工程方面,通过调整电解质盐、电解质浓度和部分添加剂,可以有效改变 Zn^{2+} 溶剂鞘,从而改变 Zn^{2+} 在金属锌表面的脱溶剂过程,调节锌的沉积,消除 Zn^{2+} 引起的副反应^[51]。

使用添加剂对电解质进行改性是最可行和有效的方法之一^[52]。稀土金属盐 (REMS) 可以有效抑制 Zn 枝晶生长,使晶粒细化,因为 REMS 离子电结晶很容易吸附在 Zn 晶体生长的活性位点上,这表明 REMS 可能在抑制锌枝晶生长中发挥重要作用^[53]。Hu 等^[54]提出了一种低成本、有效且无毒的 REMS 电解质添加剂策略,他们将氯化铈 (CeCl_3) 引入 ZnSO_4 电解质中。结果表明, Ce^{3+} 可以优先选择性地吸附在 Zn 负极表面,形成贫 H_2O 双电层,通过静电屏蔽效应抑制枝晶生长和析氢反应。采用改性电解质的 Zn//Zn 对称电池可以在 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下实现 2 600 h 的循环。这项工作不仅为解决锌负极问题提供了一条途径,而且还拓展了电解质添加剂的研究范畴。同样的,Zhang 等^[55]也采用了类似的策略。他们选择氯化铕 (EuCl_3) 作为添加剂引入到 2 mol/L ZnSO_4 水溶液电解质中。实验证明 EuCl_3 添加剂确实增强了电池的循环性能。并且, EuCl_3 可以调节锌沿 Zn (002) 晶面的优先沉积,并抑制随后的枝晶生长和其他副反应。近期,Pan 等^[56]揭示了一系列氯化稀土盐 (RCl_3 , 例如氯化钇 (YCl_3)、氯化镧 (LaCl_3) 和氯化铈 (CeCl_3)) 作为非消耗性添加剂在水系锌电池中的作用机理。如图 5a 所示,在致密层内溶剂化的 Zn 离子在去溶剂化过程中释放出大量活性 H_2O 分子,导致析氢反应 (HER),可能腐蚀 Zn 金属并引发绝缘层的产生副产物 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (ZHS)。 R^{3+} 和 Cl^- 的物理吸附过程隔离了负极界面上的 H_2O 分子,形成贫水双层,从而抑制了腐蚀过程 (图 5b)。而且,由于 R^{3+} 强大的静电屏蔽作用, Zn^{2+} 可以在较宽的电流密度范围内快速、均匀地沉积,不会出现枝晶生长。同时, Cl^- 和 H_2O 分子之间的弱氢键有效抑制了与水相关的副反应。作为概念验证,这种使用 RCl_3 添加剂的双功能且非消耗性调节器改变了电极/电解质界面的电化学环境,为耐用和长循环电池的开发提供了新的启示。



a. Zn^{2+} 去溶剂化过程受到腐蚀产生枝晶; b. R^{3+} 吸附在锌片表面沉积形成 Zn^{2+} 的静电屏蔽层

图 5 有/无 RCl_3 的传统 ZSO 电解液中 Zn^{2+} 的界面反应和沉积行为示意图^[56]

Fig.5 Schematic diagram of the interfacial reaction and deposition behavior of Zn^{2+} in conventional ZSO electrolyte with/without RCl_3 is presented^[56]

然而,尽管可用的稀土元素种类繁多,但先前报道的 AZIBs 领域的工作主要集中在铈(Ce)和镧(La),对其他稀土元素的报道有限。钇(Y)是人类发现的第一个也是含量最丰富的稀土元素,与 Ce 和 La 相比,其离子半径更小,熔点更高,硬度更高,稳定性优越。这些优点表明 Y 元素可能在增强 AZIBs 的稳定性和性能方面发挥重要作用。因此,Ding 等^[57]将 Y^{3+} 引入到 ZnSO_4 电解质中,通过动态均匀化界面电场并促进平坦的 Zn 沉积来稳定 Zn 电极-电解质界面。为了阐明 Y^{3+} 离子的潜在优化机制,进行了第一性原理计算和有限元模拟。结果表明, Y^{3+} 优先吸附在 Zn 负极表面的高活性位点上,有效调节 Zn^{2+} 的沉积行为,并通过动态静电屏蔽效应保持 Zn 负极表面平坦。正如预期的那样,在电解质中添加 Y^{3+} 的 Zn//Zn 对称电池表现出 2 080 h 循环稳定性。

除了以上稀土离子外,Zhang 等^[58]使用双功能三价 Gd^{3+} 添加剂构建了自调节且稳定的锌-电解质界面,从而抑制枝晶形成和副反应来提高负极的可逆性。电化学表征和密度泛函理论计算表明,离子半径小、金属活性弱、不成对电子数量最多的三价 Gd^{3+} 优先吸附在锌负极的活性位点上,诱导静电屏蔽层形成,这有利于 Zn 的均匀沉积,抑制 Zn 枝晶的生长。另一方面,吸附的 Gd^{3+} 离子充当缓冲界面,降低锌负极与水分子的直接接触,从而抑制界面寄生反应。改性电解质还可以在采用 MnO_2 正极的全电池中实现高容量以及改进的倍率性能和循环稳定性。

综上所述,选择合适的稀土元素调节 Zn^{2+} 的溶剂化结构,以此调控锌的沉积过程,这是改善电解液性能的有效途径。

1.3 稀土材料在锌电池负极中的应用

金属锌作为 AZIBs 的负极材料,具有很强的电化学活性和热力学不稳定性,在电池循环过程中会导致严重的副反应。最常见的问题是锌枝晶生长、析氢反应和表面钝化。锌枝晶的生长与 Zn^{2+} 的成核过程有关,受到电场分布、离子浓度及表面能的影响。它形成的主要原因是 Zn 的不均匀沉积和剥离,随着电池循环,越来越多的 Zn^{2+} 在尖端成核并逐渐演变成不可逆的锌枝晶^[59]。Zn 金属表面存在晶界(GBs),在腐蚀环境下这些位置容易形成腐蚀微电池。沿晶界容易发生离子镀/剥离,导致应力集中,最终使电极严重开裂和粉化^[60]。金属负极的应力局部化引起的裂纹会出现在枝晶形成的区域。

为了抑制上述副反应,研究者们提出了多种策略。Deng 等^[15]报道了一种结构均匀致密且耐腐蚀的负极铈基转化膜($\text{Zn}@ \text{CCF}$),可以显著提高水系铈离子的电化学性能,图 6a 展示了其合成示意图。通过对锌金属表面的成分和结构进行重构,因为锌晶界附近的薄膜生长更快,耐腐蚀性能增强,锌晶界得到了有效保护。薄膜对 Zn^{2+} 的亲合力有助于降低它的成核势垒并避免不均匀的沉积。改性后的锌负极表现出 1 200 h 的长循环寿命,并且 $\text{Zn}@ \text{CCF} // \text{MnO}_2$ 电池提供了更高的比容量和更好的容量保留率。使用稀土重构锌表面

可以有效抑制腐蚀,该策略为稀土在储能领域的潜在应用开辟了新途径。采用化学转化法,可以在锌金属上构建铈基、镧基或混合稀土基转化膜,抑制腐蚀反应。

Li 等^[61]受 Ce 基材料优异的耐腐蚀能力和对 Zn 的高亲和力的启发,采用 Ce-MOF-808 及其不同条件下的衍生物作为人工 SEI 并通过简单的旋涂工艺将其涂覆到锌负极表面。结果表明,MOF-CeO₂ 在电解质中表现出较大的晶体尺寸和较高的化学稳定性。此外,晶体缺陷可能有助于电子云的迁移,并充当离子转移的活性位点。MOF 的多孔结构可以分散离子通量并抑制溶剂化效应,诱导锌离子均匀沉积,进一步抑制枝晶的形成。结果表明,MOF-CeO₂@Zn 对称电池可以达到 3 200 h 的长循环寿命。

此外,稀土元素还可用于制造锌合金,以提高未来负极的耐腐蚀性能。稀土元素有助于细化合金中的晶粒,这是一种通过减小晶粒尺寸来增强金属机械性能的技术。它们作为合金中的成核位点促进了新晶粒的生成,从而减小了晶体内部晶粒的尺寸^[57]。此外,稀土元素起到抑制剂的作用,限制合金内的晶粒生长。这种双重功能可以防止晶粒过度增大,保持所需的晶粒尺寸并提高整体机械性能。受这些见解的启发,Chen 等^[51]将稀土元素集成到锌金属电极中,利用“钉扎效应”将 Ce 元素掺入锌晶界(GBs)中制得 ZnCe, ZnCe 是一种超细稀土合金层(URAL),如图 6b 所示。Ce 在 GBs 中的掺入有效地重塑了 Zn 金属负极的微观结构,诱导自发晶粒细化。最终,ZnCe||ZnCe 对称电池在 2 mA/cm², 2 mA·h/cm² 的电流密度下表现出超过 4 000 h 的超长循环寿命。总体而

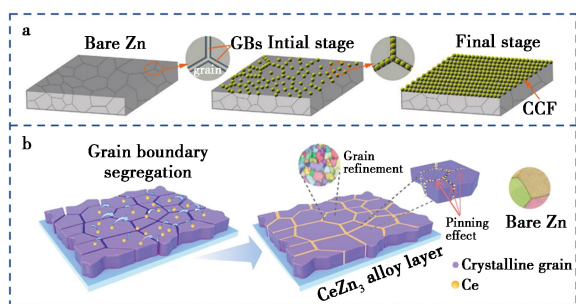
言,尽管稀土元素修饰锌负极的研究较少,但设计新型稀土元素修饰锌负极仍然具有广阔的前景。

2 总结与展望

本文主要叙述了稀土对水系锌电池正、负极的改性以及对电解质的优化策略。在正极中,稀土元素常以掺杂的方式引入。较大的离子半径可以扩大正极材料的层间距,削弱了 Zn²⁺ 与晶格结构之间的静电相互作用进而加快 Zn²⁺ 的嵌入/脱出。此外,稀土离子的引入还可以缩短键长抑制正极溶解。对于负极改性,已报道的研究工作主要将稀土基材料涂覆在锌负极表面形成保护层,以此抑制锌枝晶的生长提高电池循环稳定性。在电解质中常将 RE³⁺ 作为添加剂引入,这可以有效改变 Zn²⁺ 溶剂鞘结构,从而改变 Zn²⁺ 在金属锌表面的脱溶剂过程,诱导锌离子均匀沉积,消除 Zn²⁺ 引起的副反应。

尽管稀土材料在水系锌离子电池中表现出优异的电化学性能,但其高昂的成本仍是制约其广泛应用的关键因素,稀土金属的提取和冶炼过程复杂且能耗高,因此降低成本成为未来研究的重要方向。提高稀土材料的利用效率,开发低成本的合成工艺,以及探索稀土与其他金属复合材料的应用,都是可能的解决路径。此外,如何通过优化生产工艺,降低稀土的消耗,也是关键。另一方面,稀土金属的回收问题同样不容忽视。当前,稀土金属的回收效率较低,且成本较高。针对这一挑战,研究者提出了多种回收方法,包括机械-化学回收法、溶剂萃取法、离子交换法以及生物回收技术。这些方法有望有效提取废旧电池中的稀土元素,并为大规模应用提供保障。同时,建立完善的稀土金属回收体系,将有助于提高资源利用率,减少环境污染。除此之外还存在一些问题:1) 随着对稀土元素需求的不断增加,其价格将会出现波动,这会影响它在水系锌电池中的大规模应用;2) 尽管稀土元素可以在一定程度上改善水系锌电池的性能,但在提高电池能量密度方面效果并不明显;3) 一些稀土具有一定的毒性,在生产回收过程中可能会对环境人体造成潜在的危害。

未来,随着回收技术的进步和生产工艺的优化,稀土材料在水系锌离子电池中的应用前景依然广阔。通过降低成本、提高回收效率以及推动材料的可持续利用,稀土元素在电池领域的潜力将得到更好释放。



a. Zn@CCF 的制备过程示意图^[15];

b. ZnCe 制备机制示意图^[51]

图 6 Zn@CCF 与 ZnCe 制备示意图

Fig.6 Schematic diagram of Zn@CCF and ZnCe preparation

参考文献:

- [1] Li L, Zhang Q C, He B, Pan R, Wang Z X, Chen M X, Wang Z, Yin K B, Yao Y G, Wei L, Sun L T. *Adv. Mater.*, 2022, **34**(5): 2 104 327.
- [2] Wang Q H, Zhao J Q, Zhang J, Li M, Tan F P, Xue X L, Sui Z Y, Zou Y F, Zhang X, Zhang W, Lu C H. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(41): 2 405 957.
- [3] Chen D, Lu M J, Wang B R, Chai R Q, Li L, Cai D, Yang H, Liu B K, Zhang Y P, Han W. *Energy Storage Mater.*, 2021, **35**: 679-686.
- [4] Wu X, Dai Y, Li N W, Chen X C, Yu L. *eScience*, 2024, **4**(2): 100 173.
- [5] Liu J X, Song W H, Wang Y L, Wang S Z, Zhang T R, Cao Y L, Zhang S G, Xu C C, Shi Y Z, Niu J, Wang F. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(39): 20 779-20 786.
- [6] Fan W J, Wang H L, Wu J Y. *eScience*, 2024, **4**(4): 100 248.
- [7] Alonso E, Sherman A M, Wallington T J, Everson M P, Field F R, Roth R, Kirchain R E. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(6): 3 406-3 414.
- [8] Malavekar D B, Magdum V V, Khot S D, Kim J H, Lokhande C D. *J. Alloys Compd.*, 2023, **960**: 170 601.
- [9] He Y, Zhou W Q, Xu J K. *ChemSusChem*, 2022, **15**(12): e202 200 469.
- [10] Han Z L. *Rare Earth Inf.*, 2011, **10**: 14-16.
韩作樑. 稀土信息, 2011, **10**: 14-16.
- [11] Yang C C, Hao Y D, Liang H Q, Jiang K H, Wei H. *J. Alloys Compd.*, 2024, **1 004**: 175 869.
- [12] Tang B Y, Shan L T, Liang S Q, Zhou J. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(11): 3 288-3 304.
- [13] Yan H H, Zhang X K, Yang Z W, Xia M T, Xu C W, Liu Y W, Yu H X, Zhang L Y, Shu J. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **452**: 214 297.
- [14] Huang H P, Zhu J J. *Analyst*, 2019, **144**(23): 6 789-6 811.
- [15] Deng C B, Xie X S, Han J W, Lu B G, Liang S Q, Zhou J. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**(51): 2 103 227.
- [16] Chen K F, Li G, Liang X T, Pan W, Xue D F. *Acta Silicate Sin.*, 2016, **44**(8): 1 241-1 247.
陈昆峰, 李宫, 梁晰童, 潘伟, 薛冬峰. 硅酸盐学报, 2016, **44**(8): 1 241-1 247.
- [17] Zeng Y X, Lu X F, Zhang S L, Luan D Y, Li S, Lou X W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**(41): 22 189-22 194.
- [18] Liu Y, Xie L Y, Zhang W, Dai Z W, Wei W, Luo S J, Chen X, Chen W, Rao F, Wang L, Huang Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(34): 30 943-30 952.
- [19] Liu Y, Liu Y, Yamauchi Y, Allothman Z A, Kaneti Y V, Wu X. *Batteries Supercaps*, 2021, **4**(12): 1 867-1 873.
- [20] Zhao L, Dong L B, Liu W B, Xu C J. *ChemistrySelect*, 2018, **3**(44): 12 661-12 665.
- [21] Zheng J J, Shi P, Chen C, Chen X, Gan Y, Li J Y, Yao J, Yang Y, Lv L, Ma G K, Tao L, Wang H B, Zhang J, Shen L P, Wan H Z, Wang H. *Sci. Chin. Mater.*, 2023, **66**(8): 3 113-3 122.
- [22] Mathew V, Sambandam B, Kim S, Park S, Lee S, Alfaruqi M H, Soundharrajan V, Islam S, Putro D Y, Hwang J Y, Sun Y K, Kim J. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(7): 2 376-2 400.
- [23] Zhang D D, Cao J, Yue Y L, Pakornchote T, Bovornratnaraks T, Han J T, Zhang X Y, Qin J Q, Huang Y H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(32): 38 416-38 424.
- [24] Hu B B, Xu C L, Yu D M, Chen C G. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **590**: 341-351.
- [25] Xu Y H, Zhang G N, Liu J Q, Zhang J H, Wang X X, Pu X H, Wang J J, Yan C, Cao Y Y, Yang H J, Li W B, Li X F. *Energy Environ. Mater.*, 2023, **6**(6): e12 575.
- [26] Huang S, Zhu J C, Tian J L, Niu Z Q. *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**(64): 14 480-14 494.
- [27] Wu T H, Chen J A, Lin W S, Liang W Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, **168**(8): 080 527.
- [28] Guo T Q, Song Y Z, Sun Z T, Wu Y H, Xia Y, Li Y Y, Sun J H, Jiang K, Dou S X, Sun J Y. *J. Energy Chem.*, 2020, **42**: 34-42.
- [29] Shi H F, Lv W, Zhang C, Wang D W, Ling G W, He Y B, Kang F Y, Yang Q H. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(38): 1 800 508.
- [30] Li Y, Li K, Liu Y, Gong Y. *Nanoscale*, 2022, **14**(44): 16 673-16 682.
- [31] Zhang Y B, Li Z H, Zhao B, Wang Z Y, Liu J. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(3): 17 25-1 735.
- [32] Bao M Y, Zhang Z C Y, An X G, Liu J, Feng J K, Xi B J, Xiong S L. *Nano Res.*, 2023, **16**(2): 2 445-2 453.
- [33] Hu B B, Yang X Y, Li D S, Jiang Ji Y, Liu C L, Deng Y, Pu H, Ma G Q, Li Z. *Ceram. Int.*, 2024, **50**(5): 8 421-8 428.
- [34] Xu W G, Ru Q, Pan Z K, Zheng M H, Wu J L, Zhao X, Chen F M, Zhang J, Ling F C C. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022, **33**(8): 5 635-5 647.
- [35] Wei W F, Cui X W, Chen W X, Ivey D G. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**(3): 1 697-1 721.
- [36] Liao Y X, Chen H C, Yang C, Liu R, Peng Z W, Cao H J, Wang K K. *Energy Storage Mater.*, 2022, **44**: 508-

- 516.
- [37] Wu B K, Zhang G B, Yan M Y, Xiong T F, He P, He L, Xu X, Mai L Q. *Small*, 2018, **14**(13): 1 703-850.
- [38] Xu Y H, Zhang G N, Liu J Q, Zhang J H, Wang X X, Pu X H, Wang J J, Yan C, Cao Y Y, Yang H J, Li W B, Li X F. *Energy Environ. Mater.*, 2023, **6**(6): e12 575.
- [39] Ni Z J, Liang X, Zhao L M, Zhao H, Ge B, Li W Z. *Material. Chem. Phys.*, 2022, **287**: 126 238.
- [40] Yang B, Li D F, Wang S H, Sun C L, Wang N. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(16): 18 476-18 485.
- [41] Long F N, Xiang Y H, Yang S N, Li Y T, Du H X, Liu Y Q, Wu X W, Wu X S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **616**: 101-109.
- [42] Liao X B, Pan C L, Pan Y S, Yin C J. *J. Alloys Compd.*, 2021, **888**: 161 619.
- [43] Qu W T, Cai Y, Chen B H, Zhang M. *Energy Environ. Mater.*, 2024, **7**(3): e12 645.
- [44] Wang J W, Sun X L, Zhao H Y, Xu L L, Xia J L, Luo M, Yang Y D, Du Y P. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**(37): 22 735-22 741.
- [45] Chen Y, Lin C Z, Chen X, Lu Z H, Zhang K C, Liu Y, Wang J N, Han G R, Xu G. *Adv. Energy Mater.*, 2024, **14**(35): 2 304 303.
- [46] Song Y Y, Li J M, Qiao R, Dai X, Jing W T, Song J X, Chen Y Z, Guo S W, Sun J J, Tan Q, Liu Y N. *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**: 133 387.
- [47] Zhao J Q, Zha J J, Zeng Z Y, Tan C L. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(35): 18 887-18 905.
- [48] Cai X Z, Liu Y, Zha J J, Tan F P, Zhang B Y, Yan W B, Zhao J Q, Lu B A, Zhou J, Tan C L. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**(29): 2 303 009.
- [49] Han R, Pan Y S, Du C, Xiang Y L, Wang Y Q, Zhu H W, Yin C J. *J. Energy Storage*, 2024, **80**: 110 250.
- [50] Zhang M S, Wu W X, Luo J W, Zhang H Z, Liu J, Liu X Q, Yang Y Y, Lu X H. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(23): 11 642-11 648.
- [51] Chen M J, Gong Y X, Zhao Y X, Song Y X, Tang Y, Zeng Z Y, Liang S Q, Zhou P, Lu B A, Zhang X T, Zhou J. *Nat. Sci. Rev.*, 2024, **11**(7): nwae205.
- [52] Yuan L B, Hao J N, Kao C C, Wu C, Liu H K, Dou S X, Qiao S Z. *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**(11): 5 669-5 689.
- [53] Tan Y, Huang Y, Mansfeld F. *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.
- [54] Hu Z Q, Zhang F L, Zhao Y, Wang H R, Huang Y X, Wu F, Chen R J, Li L. *Adv. Mater.*, 2022, **34**(37): 2 203 104.
- [55] Zhang R X, Cui Y X, Liu L L, Chen S M. *J. Power Sources*, 2024, **602**: 234 351.
- [56] Chen Y N, Zhou S, Li J W, Kang J T, Lin S Y, Han C, Duan H M, Liang S Q, Pan A Q. *Adv. Energy Mater.*, 2024, **14**(25): 2 400 398.
- [57] Ding Y Q, Zhang X T, Wang T Q, Lu B A, Zeng Z Y, Tang Y, Zhou J, Liang S Q. *Energy Storage Mater.*, 2023, **62**: 102 949.
- [58] Zhang H J, Yang H Y, Liang Y L, Niu F J, Xu G B, Wei X L, Yang L W. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **664**: 128-135.
- [59] Jiang J M, Li Z W, Pan Z H, Wang S J, Chen Y X, Zhuang Q C, Ju Z C, Zhang X G. *Energy Environ. Mater.*, 2023, **6**(3): e12 410.
- [60] Li X, Chen Z J, Yang Y Q, Lu B A, Tang Y, Zhou J. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**: 5 802-5 811.
- [61] Li P X, Ren J F, Li C X, Li J X, Zhang K, Wu T T, Li B, Wang L. *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**: 138 769.