

超越 500 Wh/kg 的电池专栏



## 一次电池: 技术演进、应用拓展与未来展望

张 转, 刘鸿宇, 王 豪, 卿世鸿, 江民康, 王丽平  
(电子科技大学, 四川 成都 611731)

**摘要:** 自伏打电堆问世以来, 一次电池体系不断发展, 其凭借高能量密度、长储存寿命和低自放电率, 在军事装备、植入式医疗器件、应急电源和极端环境探测中发挥着重要作用。然而, 现有一次电池仍存在功率密度不足、电化学可逆性差、回收成本高以及二次化技术不成熟等问题。本文主要介绍锂一次电池和锌一次电池的工作原理、应用场景以及电池性能的提升策略, 包括通过正极材料的改性(如体相掺杂、表面包覆及纳米形貌调控)以增强其电子电导率与结构稳定性; 同时, 通过电解液组分的精准调控(如引入功能性添加剂与优化溶剂化结构)可以改善界面反应动力学, 促进离子高效传输。此外, 一次电池二次化也是一个重要发展方向, 其核心挑战在于固固两相反应动力学缓慢、正极体积膨胀和放电产物(LiF、LiCl)分解能垒高等。通过在正极中引入催化剂降低惰性产物的分解能垒, 调控电解液组分以优化离子的溶剂化结构, 并构建稳定的电极-电解液界面等, 可以实现电池的稳定循环。未来一次电池将向着高功率、高能量密度、绿色回收以及二次化等方向发展。

**关键词:** 锂一次电池; 锌一次电池; 高能量密度; 二次电池; 锂金属电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0971

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1552-21

## Primary batteries: Technological evolution, expanding applications, and future outlook

ZHANG Zhuan, LIU Hongyu, WANG Hao, QING Shihong, JIANG Minkang, WANG Liping  
(University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, Sichuan, China)

**Abstract:** Following the invention of the voltaic pile, primary battery systems have evolved steadily, offering high energy density, long shelf life, and minimal self-discharge rates. These robust features support their applications in military equipment, implantable medical devices, emergency power supply systems, and exploration in extreme environments. Despite their advantages, conventional primary batteries still suffer from limited power capability, poor electrochemical reversibility, high recycling costs, and underdeveloped pathways for rechargeability. This study examines the operating principles and diverse application landscapes of lithium and zinc primary battery systems, highlighting and proposing performance enhancement strategies. Cathode engineering via bulk doping, surface coating, and nanostructural morphology control bolsters electronic conductivity and structural stability. Concurrently, an advanced electrolyte design incorporating functional additives and optimized solvation structures promotes efficient ion transport and the formation of stable electrode-

收稿日期: 2025-10-28; 修改稿日期: 2025-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金(22322903, 22579023), 北京凝聚态物理国家研究中心开放课题(2023BNLCMPKF015)。

第一作者: 张转(2003—), 女, 硕士研究生, 研究方向为FeS<sub>2</sub>一次电池性能, E-mail: 2366029444@qq.com; 通信作者: 王丽平, 教授, 研究方向为高能量密度锂电池、新能源材料的设计以及合成(包括锂离子电池/锂电池、固态电池、固态离子学), E-mail: lipingwang@uestc.edu.cn。

引用本文: 张转, 刘鸿宇, 王豪, 等. 一次电池: 技术演进、应用拓展与未来展望[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1552-1572.

**Citation:** ZHANG Zhuan, LIU Hongyu, WANG Hao, et al. Primary batteries: Technological evolution, expanding applications, and future outlook [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1552-1572.

electrolyte interfaces. Another critical research direction involves transitioning these primary battery systems toward secondary (rechargeable) functionality. The fundamental obstacles to achieving reversibility include sluggish solid-solid two-phase reaction kinetics, significant cathode-volume expansion, and the high decomposition barriers of discharge products, including lithium fluoride and lithium chloride. The introduction of catalysts into the cathode architecture accelerates bond cleavage and reformation by lowering the decomposition barriers of inert discharge products. Further, tuning the electrolyte composition effectively enhances interfacial reaction kinetics by optimizing ion-solvation structures. Furthermore, constructing a stable electrode-electrolyte interface buffers volume changes and suppresses parasitic reactions, thereby enabling stable cycling. Looking ahead, the trajectory of primary battery development is expected to shift toward higher power and energy densities, reliable operations across extreme temperature gradients, greener recycling protocols, and practical rechargeability.

**Keywords:** lithium primary battery; zinc primary battery; high energy density; rechargeable battery; lithium metal battery

在全球能源结构转型与万物互联的宏观背景下，能源存储技术作为支撑社会智能化、低碳化发展的核心基石，其重要性日益凸显<sup>[1]</sup>。以锌基和锂基为代表的多种一次电池[图 1(a)]，凭借高能量密度、长储存寿命和低自放电率等优势，在植入式医疗器械、深空探测器和应急军事装备中发挥重要作用<sup>[2-3]</sup>。一次电池的发展源于 1800 年，亚历山德罗·伏打发明伏打电堆[图 1(b)]，这是人类历史上第一个化学电源，为一次电池的发展奠定了基础<sup>[4]</sup>。历经 Daniell 电池投入应用和对 Leclanché 电池的研究，到了 20 世纪初，锌锰干电池的研发已经成熟，且因其成本低廉、使用方便而得到广泛应用<sup>[5]</sup>。随着电子产品向便携化、小型化和轻薄化的方向发展，对电池的宽工作温度、低自放电率和高能量密度的要求越发严苛<sup>[6]</sup>。自 1950 年起，以锂金属为负极的电池开始被关注<sup>[7]</sup>。随后，1970 年日本松下电器公司发表了锂/氟化碳(Li/CF<sub>x</sub>)电池的首篇专利，并在 1973 年实现商业化<sup>[8-9]</sup>。1982 年锂/二硫化铁(Li/FeS<sub>2</sub>)一次电池开始研制，并在 1989 年实现商业化，一次电池技术迈入了一个新的高能时代<sup>[10-11]</sup>。

尽管多种一次电池已经实现商业化，但其仍存在不足之处。目前一次电池的功率密度较低，限制了其高倍率放电性能；由于其电化学不可逆，无法重复使用，资源消耗较大；旧电池的回收成本较高，且容易造成环境污染。针对这一背景，本文综述了主要一次电池的技术进展，重点探讨了一次

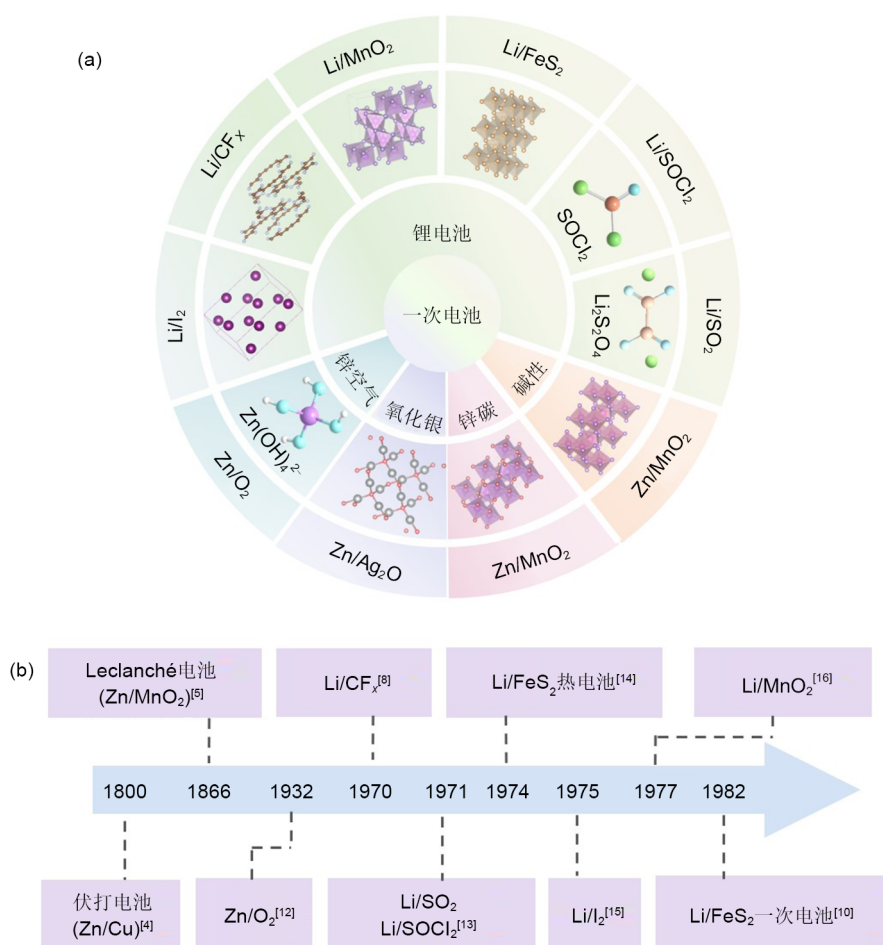
电池二次化的技术路径与新方向，并展望了其未来发展前景。

## 1 一次电池全球市场

一次电池的全球市场呈现稳步扩张的趋势。如图 2(a)所示，2024 年全球一次电池的市场规模已达 167.9 亿美元，并预计在 2030 年达到 233.1 亿美元，年均复合增长率(CAGR)约为 5.62%<sup>[17]</sup>。这主要源于一次电池在医疗电子、工业物联网以及便携式军用装备等领域中的需求。

一次电池主要由锌锰电池和高能锂电池两大类组成。如图 2(b)~(d)所示，锌锰电池的市场规模预计从 2020 年的 76.6 亿美元增至 2028 年的 108.6 亿美元<sup>[18]</sup>。其中，碱性电池凭借成熟的工艺与成本优势，以 45.1% 的份额占据了市场主体。锂原电池的市场增速较快，预计在 2028 年增长至 38.4 亿美元，反映了市场对高性能电池需求的提升<sup>[19]</sup>。

在锂一次电池中，锂/二氧化锰(Li/MnO<sub>2</sub>)电池因安全性和低成本的优势，占据了 49% 的市场份额[图 3(a)]。锂/亚硫酸氯(Li/SOCl<sub>2</sub>)电池则凭借高达 3.6 V 的工作电压和极低的年自放电率(<1%)占据了 27% 的市场份额<sup>[20]</sup>。此外，锂/氟化碳(Li/CF<sub>x</sub>)和锂/二氧化硫(Li/SO<sub>2</sub>)均占有 9% 的市场份额。锂电池因性能优异，被广泛用于对电池要求极为严苛的关键领域[图 3(b)]。医疗领域是其最大的应用市场(占比 40%)，这主要源于心脏起搏器等关键生命维持设

图1 一次电池的 (a) 主要分类; (b) 发展历程<sup>[4-5,8,10,12-16]</sup>Fig. 1 Main classifications of (a) primary batteries; (b) timeline of primary battery development<sup>[4-5,8,10,12-16]</sup>

备对高可靠性与长寿命的极端依赖。其中锂/碘一次电池( $\text{Li}/\text{I}_2$ )作为心脏起搏器的主流电源,因其低自放电率和长使用寿命,占据了重要地位<sup>[21]</sup>。此外,军事装备(26%)和工业物联网(24%)也是其主要应用领域,应用场景包含为野外通信、夜视设备,以及远程传感器、智能追踪器等<sup>[22]</sup>。从全球市场竞争格局来看[图3(c)],锂一次电池市场呈现出众多企业共同参与竞争的形势。其中,亿纬锂能凭借13.5%的份额处于领先地位,其次是SAFT和Maxell等企业<sup>[23]</sup>。为了保持市场领先地位,未来必须持续推动技术创新、优化成本控制,并积极拓展新兴应用市场。

一次电池的市场需求强劲,但其固有的电化学瓶颈仍限制着整体性能的提升与应用拓展。这些瓶颈主要表现为:高绝缘性固态放电产物(如 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ )引起的电极钝化、正极体积膨胀导致的结构坍塌,以及活性物质溶解等。因此,为了满足未来前

沿技术对高性能化学电源的需求,针对这些问题进行深入研究与技术创新显得尤为重要。

## 2 一次电池研究进展

一次电池在工作时将内部储存的化学能通过电化学反应直接转化为电能,且放电后其容量不能通过充电恢复<sup>[24]</sup>。放电时,负极活性物质失去电子发生氧化反应,电子通过外电路流向正极,正极活性物质得到电子发生还原反应。电解质作为离子传输的媒介,使离子在正负极之间迁移,维持内部电路的电荷平衡,直至活性物质耗尽、反应终止,放电结束。

金属锂作为锂电池的负极,具有高比容量(3860 mAh/g)以及超低的电化学氧化还原电位(-3.04 V vs. 标准氢电极),使锂一次电池具有较高的工作电压和比容量[图4(a)]<sup>[25]</sup>。图4(b)展示了不同电池体系实际比能量的差异,其中 $\text{Li}/\text{CF}_x$ 电池实现

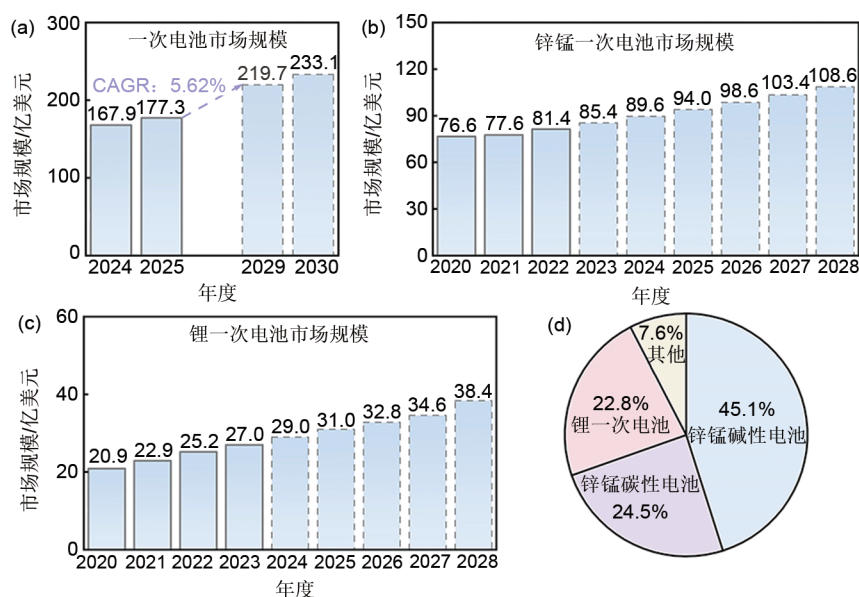


图2 一次电池的市场规模：(a) 一次电池市场；其中 (b) 锌锰一次电池；(c) 锂一次电池；(d) 2025年的市场占比情况<sup>[17-19]</sup>  
 Fig. 2 Market size of primary batteries: (a) The overall market for primary batteries; with breakdowns for the main segments of (b) zinc-manganese; (c) lithium primary batteries; (d) projected market share distribution for 2025<sup>[17-19]</sup>

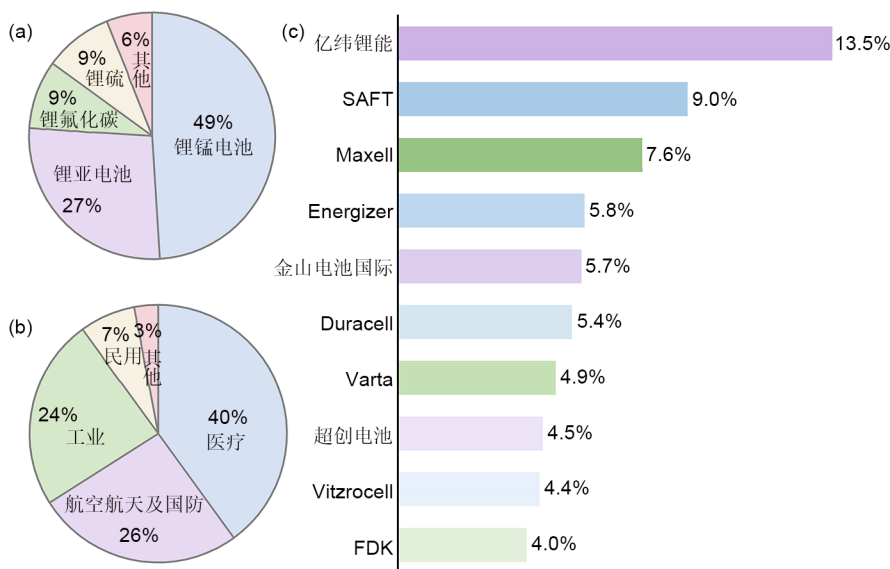


图3 锂一次电池的市场规模：(a) 各类锂一次电池占比；(b) 锂一次电池应用；(c) 主要生产商的市场占有率情况<sup>[22-23]</sup>  
 Fig. 3 Market size of primary lithium batteries: (a) Market share breakdown of various types of primary lithium batteries; (b) applications of primary lithium batteries; (c) market share distribution of major manufacturers<sup>[22-23]</sup>

了高达 2000 Wh/kg 的正极比能量，远超其他体系。如图 4(c)所示，Li/FeS<sub>2</sub>、Li/SOCl<sub>2</sub>和 Li/SO<sub>2</sub>等电池展现出较宽的温度适应性，能够在-50~90℃甚至更宽的范围工作，满足极端环境的应用需求。

锌具有适中的氧化还原电位(-0.76 V vs. 标准氢电极)和较高的理论比容量(820 mAh/g)。锌电池尽管比能量和工作温度范围有限，但其凭借低成本

和高安全性，在消费市场中占据重要地位(超60%)<sup>[26-27]</sup>。表 1 详细列出了主要的一次电池关键性能参数。

### 2.1 Li/FeS<sub>2</sub>

Li/FeS<sub>2</sub>一次电池电化学反应是一个四电子转移过程，放电生成Fe和Li<sub>2</sub>S，具体反应如式(1)<sup>[38]</sup>：



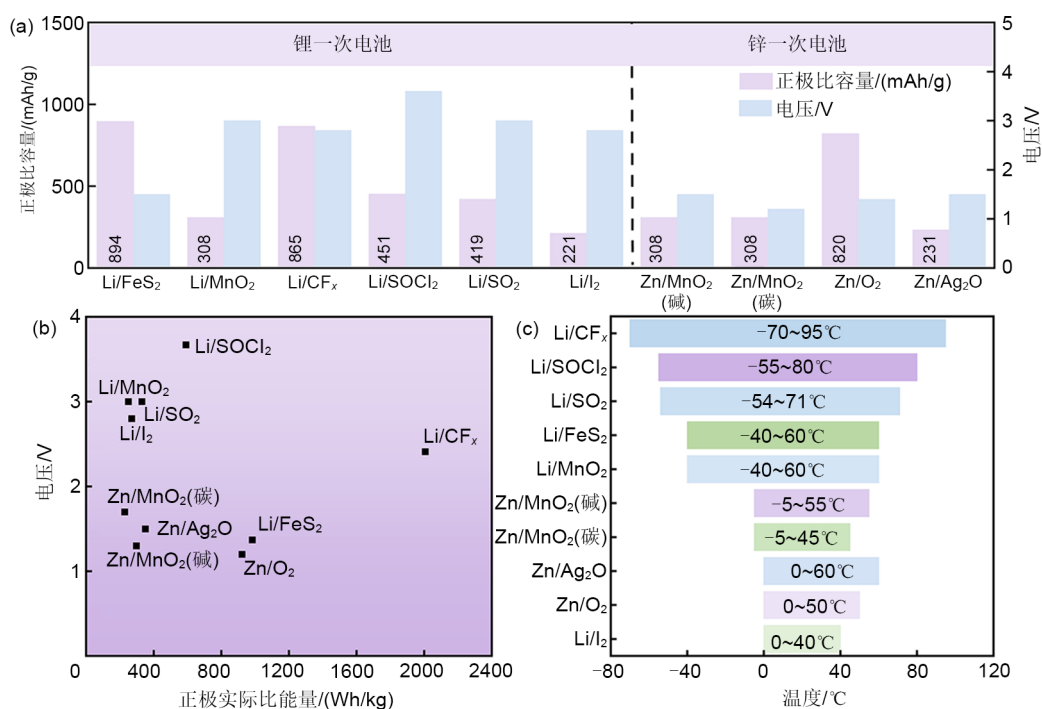


图4 各类一次电池的性能参数对比: (a) 不同一次电池的正极比容量与电压对比图; (b) 一次电池的实际比能量与电压关系图; (c) 一次电池的工作温度范围对比图

Fig. 4 Comparison of performance parameters for various primary batteries: (a) Specific capacity of the positive electrode versus voltage for different primary batteries; (b) practical specific energy as a function of voltage for primary batteries; (c) comparison of the operating temperature ranges of various primary batteries

该反应的电压平台约为 1.5 V, 在高温或低倍率下, 放电曲线中会出现两个容量相等的电压平台, 分别在 1.7 V 和 1.5 V<sup>[7]</sup>。FeS<sub>2</sub> 作为正极活性物质, 来源广泛、成本低(约 20 美元/kg)、无毒, 其电子电导约为 10<sup>-2</sup> S/cm, 具有较高的理论比容量(894 mAh/g)和理论比能量(1671 Wh/kg), 因此展现出巨大的应用潜力<sup>[39-41]</sup>。自 1989 年商业化以来,

Li/FeS<sub>2</sub> 一次电池的研究已取得较大的进展<sup>[11]</sup>。目前商业化的 AA(五号)和 AAA(七号)电池工作温度范围为 -40~60°C, 电压为 1.5 V, 室温下年自放电率小于 1%, 能够存储 25 年。然而, Li<sub>2</sub>S(10<sup>-13</sup> S/cm)的电子电导不高, 电化学反应的动力学缓慢<sup>[42]</sup>。在 100% 放电深度下, 活性材料高达 159.2% 的体积膨胀率会导致电极开裂与活性物质脱落<sup>[7]</sup>。此外,

表1 主要一次电池性能参数对比

Table 1 Comparison of performance parameters for major primary batteries

一次电池类型	工作电压/V	理论比容量/(mAh/g) <sup>①</sup>	实际比能量/(Wh/kg) <sup>①</sup>	工作温度/°C	年自放电率(20°C)/%	安全性	参考文献
Li/FeS <sub>2</sub>	1.37	894	983	-40~60	<1	好	[28]
Li/MnO <sub>2</sub>	3.0	308	159~250	-40~60	1	好	[29]
Li/CF <sub>x</sub>	2.41	865	2006	-70~95	<1	好	[30]
Li/SOCl <sub>2</sub>	3.67	451	590	-55~80	<1	差	[31]
Li/SO <sub>2</sub>	3.0	419	330	-54~71	<2	差	[32]
Li/I <sub>2</sub>	2.8	221	270	0~40	<1	好	[33]
Zn/MnO <sub>2</sub> (碱)	1.2~1.5	308	297	-5~55	2~5	好	[34]
Zn/MnO <sub>2</sub> (碳)	1.7	308	228	-5~45	5~15	好	[35]
Zn/O <sub>2</sub>	1.2	820(基于负极)	922	0~50	10~20	好	[36]
Zn/Ag <sub>2</sub> O	1.5	231	350	0~60	<10	好	[37]

①基于正极的理论比容量和实际比能量。

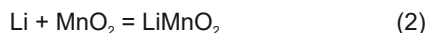
天然黄铁矿中含有SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaO等杂质以及Pb、Cu和Co等元素，这些杂质会形成电化学惰性薄膜，阻碍Li<sup>+</sup>与FeS<sub>2</sub>的反应，还可能在电解液中发生副反应，导致电池容量降低<sup>[43]</sup>。

通过对正极FeS<sub>2</sub>纳米化或导电物质包覆，提升导电能力。将FeS<sub>2</sub>制备成纳米颗粒或多孔结构，可以有效缓冲体积膨胀带来的应力，缩短离子扩散路径，增加反应位点，从而提升倍率性能。此外，利用导电聚合物或无机材料对FeS<sub>2</sub>进行表面包覆，不仅能提升导电性，还能稳定电极结构，抑制副反应的发生。王大刚等<sup>[44]</sup>对天然黄铁矿进行加工获得平均粒径为13 μm、Fe和S含量分别为45.30%和50.95%的超微细黄铁矿粉，改性后电池放电电压平台为1.44 V，放电比容量达850 mAh/g，接近理论比容量894 mAh/g。Zhao等<sup>[28]</sup>利用高级脂肪酸盐对天然黄铁矿颗粒进行表面包覆，抑制表面氧化，减少Fe(OH)<sub>3</sub>的生成。同时表面的高级脂肪酸盐会形成导电网络，利于电子传输。包覆后电池比容量可达717 mAh/g，是未经改性的1.77倍(天然FeS<sub>2</sub>为570 mAh/g)。

电解液调控同样是改善电池性能的有效途径。Choi等<sup>[45]</sup>通过优化电解液体系，以0.5 mol/L LiTFSI/TEGDME作为电解液，利用TEGDME溶剂的低黏度和LiTFSI的低解离能，实现电解液高离子电导率(10 mS/cm, 25℃)，在低温下实现稳定放电。

## 2.2 Li/MnO<sub>2</sub>

MnO<sub>2</sub>作为Li/MnO<sub>2</sub>一次电池的正极活性物质，存在α、β、γ、λ、ε和δ六种晶体结构，其中，α型和γ型MnO<sub>2</sub>常用于电池和超级电容器电极，通常每种晶型MnO<sub>2</sub>的电化学能量存储性能随着颗粒尺寸的增加而降低<sup>[46-48]</sup>。电池放电时，Li<sup>+</sup>嵌入MnO<sub>2</sub>生成LiMnO<sub>2</sub>，具体的放电反应如式(2)：



由于Li<sup>+</sup>在MnO<sub>2</sub>晶格隧道中的嵌入和扩散动力学缓慢，在高倍率放电时会引起严重的电化学极化，从而限制其在大功率设备中的应用<sup>[49]</sup>。此外，Li/MnO<sub>2</sub>电池的一个关键衰减机制源于锰离子的溶解-迁移-沉积过程[图5(a)]。一方面，放电过程中，Mn<sup>4+</sup>被还原为Mn<sup>3+</sup>，游离的Mn<sup>3+</sup>会引发Jahn-Teller效应并发生歧化反应，生成易溶的Mn<sup>2+</sup><sup>[50]</sup>。另一方面，一些MnO<sub>2</sub>颗粒表面已存在Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>混合

价态层，作为锰溶解的初始来源<sup>[51]</sup>。溶解产生的Mn<sup>2+</sup>从正极穿过隔膜沉积在负极，不仅破坏了固体电解质界面膜(SEI)的完整性，还促使电解液分解，导致电池自放电增加和容量衰减。

为了降低电池的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )并提升界面反应动力学，可以采用正极掺杂和表面包覆等策略。例如，通过元素掺杂(Fe<sup>[49]</sup>和V/Sc/Ti<sup>[52]</sup>等)可增强Mn—O键的强度，减缓正极材料在充放电过程中的体积膨胀。Zeng等<sup>[53]</sup>通过Al、Ni共掺杂的MnO<sub>2</sub>，在0.05 mA/cm<sup>2</sup>下比容量可达169 mAh/g。杜孟孟等<sup>[54]</sup>通过在MnO<sub>2</sub>表面包覆Ag纳米颗粒提高正极的导电性，但贵金属的使用会大幅增加成本，限制其在商业化电池中的应用。同时，通过正极结构设计和颗粒纳米化，可以缩短Li<sup>+</sup>的扩散路径，促进其迁移。此外，通过电解液调控有助于抑制正极溶解。Feng等<sup>[55]</sup>在电解液中加入LiBOB，通过清除酸性杂质并在电极表面构筑稳定界面膜，抑制Mn<sup>2+</sup>的溶出；电池储存一年后容量保持率由92%提升至98%，显著降低了自放电。

## 2.3 Li/CF<sub>x</sub>

Li/CF<sub>x</sub>一次电池的放电基于一个不可逆的转化反应，具体反应如式(3)：



Li/CF<sub>x</sub>电池的电化学性能与其C—F共价键的性质密切相关。CF<sub>x</sub>的电子电导率随氟化程度(即x值)的增加而显著降低，当x>1时，该材料几乎是绝缘体<sup>[60]</sup>。虽然提高C/F比(降低x值)可以提高CF<sub>x</sub>的电子电导率，但会降低其放电比容量，因此优化CF<sub>x</sub>的C/F比，平衡其高放电比容量和导电性能，或在C/F比不变的情况下提升CF<sub>x</sub>的导电性能，具有极大的挑战<sup>[61]</sup>。室温下，LiF的电子电导率为10<sup>-10</sup> S/cm，离子电导率为10<sup>-31</sup> S/cm<sup>[9]</sup>，导致电极内部电荷转移受限，这不仅引起了放电初期的电压骤降，还导致电池在高倍率放电下的严重极化。同时，生成的LiF会覆盖在CF<sub>x</sub>表面，堵塞电极孔道和CF<sub>x</sub>的反应活性位点，进一步阻碍反应的进行<sup>[59]</sup>。此外，较高的Li<sup>+</sup>脱溶剂化能也导致了缓慢的反应动力学<sup>[62]</sup>。这些因素共同作用，严重限制了电池的倍率性能和实际容量利用率，使其难以满足高功率应用的需求。

为了提高CF<sub>x</sub>的离子电导，采用石墨烯<sup>[63]</sup>、富勒烯<sup>[64]</sup>和碳纳米管<sup>[65]</sup>等构筑氟化纳米结构前驱体，使

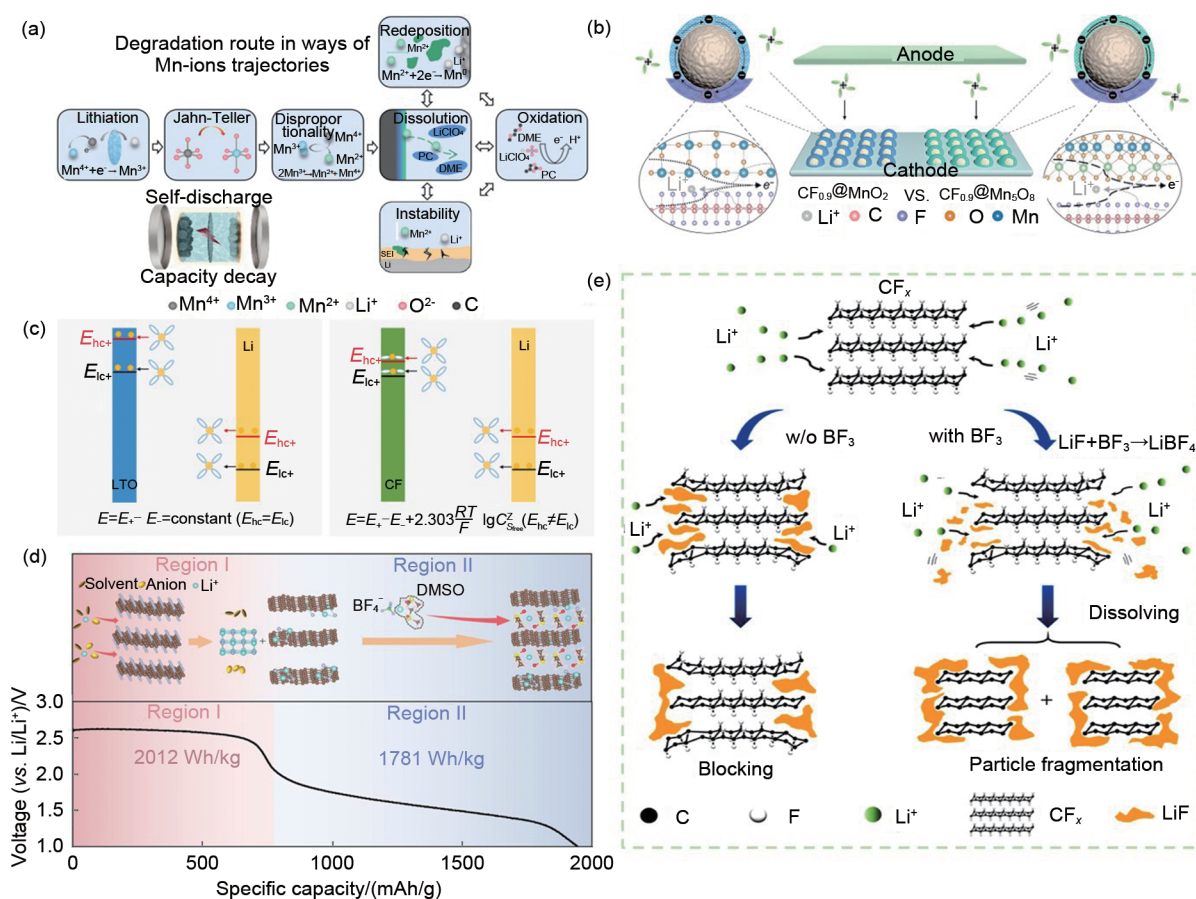


图5  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ 和 $\text{Li}/\text{CF}_x$ 一次电池反应机理及改性策略：(a)  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ 一次电池中的自放电降解机理图<sup>[51]</sup>；(b)  $\text{Li}/\text{CF}_x$ 电池复合正极的设计及工作原理图<sup>[56]</sup>；(c)  $\text{Li}/\text{CF}_x$ 电池放电过程中锂盐浓度和溶剂分子的作用 ( $E$ 为电池的工作电压，hc和lc分别代表高浓度和低浓度)<sup>[57]</sup>；(d) 在高DN值溶剂中 $\text{CF}_x$ 放电的工作原理图<sup>[58]</sup>；(e) 路易斯酸气体( $\text{BF}_3$ )在 $\text{CF}_x$ 上原位清除LiF的作用机制<sup>[59]</sup>

Fig. 5 Reaction mechanisms and modification strategies of  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  and  $\text{Li}/\text{CF}_x$  primary batteries: (a) Schematic of the self-discharge and degradation mechanism in a  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  primary battery<sup>[51]</sup>; (b) schematic illustration of the design and working principle for a composite cathode for a  $\text{Li}/\text{CF}_x$  battery<sup>[56]</sup>; (c) the role of lithium salt concentration and solvent molecules during the discharge process of a  $\text{Li}/\text{CF}_x$  battery (where  $E$  is the working voltage, and hc and lc represent high and low concentrations, respectively)<sup>[57]</sup>; (d) schematic of the working principle for  $\text{CF}_x$  discharge in a solvent with a high donor number (DN)<sup>[58]</sup>; (e) the mechanism of in-situ removal of LiF on  $\text{CF}_x$  by the Lewis acid gas ( $\text{BF}_3$ )<sup>[59]</sup>

得材料具有超薄的结构、大量的边缘缺陷和 $-\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 官能团。不仅缩短 $\text{Li}^+$ 和电子的传输路径，还暴露更多的活性位点，从而大幅提升材料的倍率性能和功率密度。同时，通过在正极掺杂N<sup>[66]</sup>、S<sup>[67]</sup>等非金属元素或与高导电性金属氧化物复合<sup>[68]</sup>，能够提升 $\text{CF}_x$ 的电子电导，减缓电压滞后。如图5(b)所示，Yu等<sup>[56]</sup>以混合价态的 $\text{Mn}_5\text{O}_8$ 制备了 $\text{CF}_x@ \text{Mn}_5\text{O}_8$ 复合正极材料，形成高效的导电网络，使电子和 $\text{Li}^+$ 快速移动， $\text{CF}_x$ 转化率达到86%，功率密度高达11399 W/kg。

在 $\text{CF}_x$ 材料体系，电解液参与电化学反应并影

响工作电压，如图5(c)所示<sup>[57]</sup>。在 $\text{Li}/\text{CF}_x$ 电池中，电池实际工作电压 $E$ 受溶剂的溶剂化数 $z$ 和电解液中自由溶剂的浓度 $C_s$ 的共同影响，如式(4)所示：

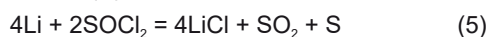
$$E = E_+ - E_- + 2.303 \frac{RT}{F} \lg C_{s_{\text{free}}}^z \quad (4)$$

因此，一个能够与 $\text{Li}^+$ 结合更多分子的溶剂，会提供更高的工作电压。采用高给电子数(DN)的溶剂，调控 $\text{Li}^+$ 的溶剂化结构并通过溶剂化离子共嵌入降低 $\text{Li}^+$ 的脱溶剂化能垒，能延缓电压滞后并提升能量密度。如图5(d)所示，Wang等<sup>[58]</sup>采用DMSO (DN=30)作为溶剂，溶剂化离子 $[\text{Li}(\text{DMSO})_n]^+$ 嵌入正极材料中，开启了第二阶段的放电平台。 $\text{CF}_{1.12}$ 作

为正极时, 电池在0.05 C下比容量为1944 mAh/g, 能量密度可达3793 Wh/kg。Wang等<sup>[69]</sup>提出阴离子的DN值处于适中区间(如 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )更利于C—F断裂与晶态LiF形成, 能实现最优平衡, 最大化放电性能。此外, 引入路易斯酸气体作为功能性添加剂, 可通过化学反应原位清除LiF钝化层。如图5(e)所示, Li等<sup>[69]</sup>利用 $\text{BF}_3$ 与LiF反应生成可溶性 $\text{LiBF}_4$ , 从而清除堵塞在正极孔隙中的LiF, 电池在15 C超高倍率下比容量仍能达415.5 mAh/g。Wang等<sup>[70]</sup>对比了硼烷类路易斯酸添加剂(TPFPB)作为LiF载体在高电子给予性的DME与极性较高的PC溶剂中的作用, 发现在DME中加入低剂量(质量分数约0.4%)TPFPB可显著提升放电容量与平均电压。因此, 在电解液设计过程中, 优先选择高DN值溶剂、适中DN值的盐阴离子。同时, 配合少量路易斯酸添加剂以协同加速C—F断裂并缓解LiF堵塞, 能有效提升电池性能。

## 2.4 Li/SOCl<sub>2</sub>

Li/SOCl<sub>2</sub>电池通常以金属锂为负极, 多孔碳为正极集流体, 而液态的亚硫酸氯(SOCl<sub>2</sub>)作为正极活性物质溶于四氯铝酸锂(LiAlCl<sub>4</sub>)中作为电解液, 其放电总反应如式(5)<sup>[71]</sup>:

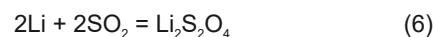


反应生成的LiCl会在负极表面生成钝化膜, 一方面阻碍了锂金属与SOCl<sub>2</sub>的持续反应, 降低电池的年自放电率(<1%)<sup>[20]</sup>; 另一方面, 也阻碍了Li<sup>+</sup>的迁移, 导致电池放电初期需要一定电流才能破坏其结构, 存在电压滞后现象<sup>[31]</sup>。同时, 生成的S和LiCl会在正极多孔碳孔隙中沉积, 缩小正极反应面积, 使正极钝化, 导致电池容量衰减<sup>[72]</sup>。若储存时间过长, 生成的SO<sub>2</sub>不断积累, 会增大电池内部的压力, 存在安全风险。

为了降低极化并延缓正极钝化, 可以在正极加入催化剂(如Co-Pc<sup>[73]</sup>、Mn-Pc<sup>[74]</sup>), 通过催化SOCl<sub>2</sub>的还原反应, 优化LiCl的沉积形貌, 从而提高电池放电电压和容量。此外, 在电解液中引入路易斯酸添加剂(如AlCl<sub>3</sub><sup>[75]</sup>), 与LiCl反应生成可溶性络合物, 减少LiCl在孔道中的堆积与堵塞, 从而改善电池的离子传输与倍率性能。

## 2.5 Li/SO<sub>2</sub>

Li/SO<sub>2</sub>电池以气态SO<sub>2</sub>为正极活性物质, 多孔碳作为SO<sub>2</sub>反应的载体, 其放电总反应如式(6):



反应生成的Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在放电初期可在负极表面形成保护性层, 但是长期会消耗活性物质并增加阻抗。Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>热力学不稳定, 易分解为Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和单质S, 生成的绝缘产物会堵塞正极碳的孔隙, 缩小正极反应面积, 使容量降低。此外, 为了将SO<sub>2</sub>溶于有机溶剂, 提高SO<sub>2</sub>的溶解度和电池的能量密度, 需要在封装电池时对电池施加较大的压力(3~4个大气压)。然而, 即便如此也无法将气态SO<sub>2</sub>全部压入有机电解液中, SO<sub>2</sub>无法得到充分利用<sup>[76]</sup>。对此, 可以通过增大正极比表面积, 为放电产物提供充足的沉积空间并构建连续导电网络, 提升正极容量利用率。为了提升SO<sub>2</sub>的利用率, 通过引入功能化离子液体作为电解质, 利用阴离子与SO<sub>2</sub>的多位点吸附, 实现SO<sub>2</sub>的高效捕获, 增大其溶解度<sup>[77]</sup>。此外, Hyun等<sup>[78]</sup>设计了一种密封式电池结构, 将SO<sub>2</sub>封装在两电极之间, 缩短扩散路径, 使其利用率从5.3%提升至近70%。

## 2.6 Li/I<sub>2</sub>

Li/I<sub>2</sub>一次电池以固态I<sub>2</sub>或聚合物络合碘为正极活性物质, 放电时I<sub>2</sub>被还原为I<sup>-</sup>, 总放电反应如式(7):

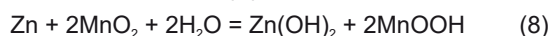


Li/I<sub>2</sub>一次电池具有稳定的放电电压(2.8 V)。放电初期, 生成的LiI会在负极表面形成致密保护层, 使其具有极低自放电率, 因此被广泛用于心脏起搏器等植入式医疗器件<sup>[19]</sup>。然而, 对于采用液态电解液和凝胶电解质的Li/I<sub>2</sub>电池, 游离的I<sub>2</sub>及多碘化物(如I<sub>3</sub><sup>-</sup>)容易在电解液中溶解、穿梭, 使活性物质逐渐损失并增加自放电, 导致容量衰减和阻抗升高<sup>[79]</sup>。此外, 放电产物LiI为电子绝缘体, 随着放电进行容易堵塞正极孔道, 降低有效反应面积, 使活性物利用率下降<sup>[33]</sup>。对此, 通过将碘固定于高分子基体中, 可有效抑制I<sub>2</sub>的扩散, 提高活性物质利用率, 从而提升容量。采用具有吸附作用的凝胶或固态电解质捕获多碘化物, 也能进一步抑制穿梭效应, 从而降低容量损失并提升放电效率。Zhang等<sup>[80]</sup>采用甲基β-环糊精(MβCD)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和直链玉米淀粉(ACS)三种水溶性非离子聚合物修饰的高碘含量的碘/活性石墨烯(I<sub>2</sub>/AG)复合材料作为锂碘电池正极材料, 利用聚合物与碘形成线性晶体包合物, 抑制多碘化物的穿梭与电池自放

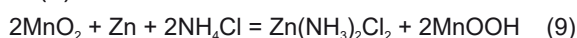
电。此外,提高正极材料的比表面积并构建连续导电网络,可为LiI沉积提供足够空间并减轻孔道堵塞,使正极容量利用率显著增加。Lu等<sup>[81]</sup>制备了氮磷共掺杂的分级多孔石墨碳(HPCM-NP)作为碘的载体,利用杂原子掺杂提供的缺陷位点与分级多孔结构构建的高效电子和离子传输通道,提升电池的碘负载能力和放电容量。

## 2.7 Zn/MnO<sub>2</sub>

锌锰(Zn/MnO<sub>2</sub>)一次电池是应用最广泛的电池之一,主要分为碱性和碳性(酸性)两类。碱性锌锰电池采用高导电性的KOH(质量分数30%)溶液为电解液,电解二氧化锰(EMD)作正极<sup>[82]</sup>。放电时,负极锌发生氧化反应,生成可溶的Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>(最终转化为ZnO)以及不可溶的Zn(OH)<sub>2</sub>; MnO<sub>2</sub>被还原为MnOOH,具体反应如式(8):



碳性锌锰电池以酸性(pH≈5)的ZnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl水溶液作为电解质,柱状碳性锌锰电池以中心碳棒作为正极集流体,周围的MnO<sub>2</sub>、导电碳和电解液形成的糊状物作为正极,锌外壳作为负极<sup>[83-84]</sup>。放电时,锌和电解液接触反应生成Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,具体反应见式(9)<sup>[85]</sup>:



随着放电的进行,电池内部发生副反应生成惰性的Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Mn(OH)<sub>2</sub><sup>[86]</sup>。MnO<sub>2</sub>被还原为MnOOH,正极逐渐膨胀,隧道结构坍塌,导致电子传输困难<sup>[87]</sup>。碱性电池中,负极表面生成的ZnO钝化膜会阻碍离子迁移、增加内阻,影响放电速率。在碳性电池中,Cl<sup>-</sup>会在负极表面产生点蚀,形成多孔腐蚀层,不仅阻碍电子传输,还易造成漏液;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>水解产生的H<sup>+</sup>还会加剧电极表面的析氢腐蚀。

为了提高正极的反应动力学与稳定性,可以通过纳米化处理(纳米γ-MnO<sub>2</sub><sup>[85]</sup>)或构筑微观结构,缩短离子扩散路径,增加电化学反应的活性面积,并通过抑制Mn溶解,维持电子和离子传输通道的完整。Klob等<sup>[87]</sup>向正极中掺入BaTiO<sub>3</sub>(5%),抑制Mn<sup>3+</sup>的溶解;Hertzberg等<sup>[88]</sup>以BaMn<sub>0.51</sub>C<sub>0.49</sub>O<sub>3</sub>(MDW)为正极,维持正极结构稳定,放电比容量提升至360 mAh/g(EMD约为260 mAh/g)。为了抑制负极析氢腐蚀,Faegh等<sup>[82]</sup>采用锌粉合金化的策略,在Zn中掺入理论比容量为2980 mAh/g的Al(2%),如

图6(a)所示,掺杂Al后,晶体颗粒更小,电池比容量提升至550 mAh/g。对于碱性电池中ZnO钝化层导致的缓慢反应动力学,可以通过加入表面活性剂调控ZnO的颗粒尺寸,提高松散度。Ghavami等<sup>[89]</sup>发现阳离子表面活性剂(CTAB)会加速Zn与OH<sup>-</sup>的电化学反应,生成大尺寸且非均匀的ZnO颗粒,从而提高电荷转移速率;但是由于形成了高电阻、不可逆钝化膜,仅能单次放电。

## 2.8 Zn/O<sub>2</sub>

Zn/O<sub>2</sub>电池具有半封闭式结构,其正极活性物质来源于空气中的O<sub>2</sub>,容易捕获且能在电池外部储存,可降低电池的重量和成本<sup>[73]</sup>。如图6(b)所示,放电时锌在负极先生成锌酸盐[Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>],其浓度达饱和后会分解为ZnO<sup>[90]</sup>。O<sub>2</sub>在催化剂的作用下与H<sub>2</sub>O发生反应生成OH<sup>-</sup>,总反应见式(10)<sup>[93]</sup>:



Pt作为Zn/O<sub>2</sub>电池中常用的贵金属催化剂,成本高、资源稀缺、毒性明显<sup>[94]</sup>,且无法同时催化氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)反应<sup>[95]</sup>。在非贵金属催化剂中,过渡金属氧化物虽然具有一定的催化活性,但是导电性差且颗粒易团聚导致活性面积减少<sup>[96]</sup>。此外,由于电池是半封闭式结构,空气中的CO<sub>2</sub>与KOH反应生成K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,消耗OH<sup>-</sup>,导致Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>的溶解度降低,加速ZnO的析出,使负极钝化<sup>[97]</sup>。

为了开发一种低成本、高活性的双功能催化剂,可以利用协同效应将不同结构和功能的组分复合。Jia等<sup>[98]</sup>通过原位转化得到γ-FeOOH/NS-C纳米杂化材料,其ORR活性与电池比容量(740 mAh/g)均优于商业化的催化剂和电池。Deng等<sup>[94]</sup>通过氧化物和碳复合得到的催化剂(NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoNC-NS)活性接近于贵金属催化剂。如图6(c)所示,Rao等<sup>[91]</sup>设计了一种双功能特性的核壳结构催化剂(S,N-Co@CNT),该电池功率密度可达171 mW/cm<sup>2</sup>。此外,在碳材料中引入大量缺陷和丰富的孔道结构,可以增大比表面积、分散活性位点。图6(d)是一种分级介孔石墨烯网络结构正极<sup>[92]</sup>,其比表面积高(1824 m<sup>2</sup>/g),活性位点分散,介孔将ZnO的生长尺寸限制在约2 nm,使电池极化电压降至0.43 V。由此可以看出形成细小分散的ZnO沉积形貌,有助于降低电池内阻并提升功率密度。

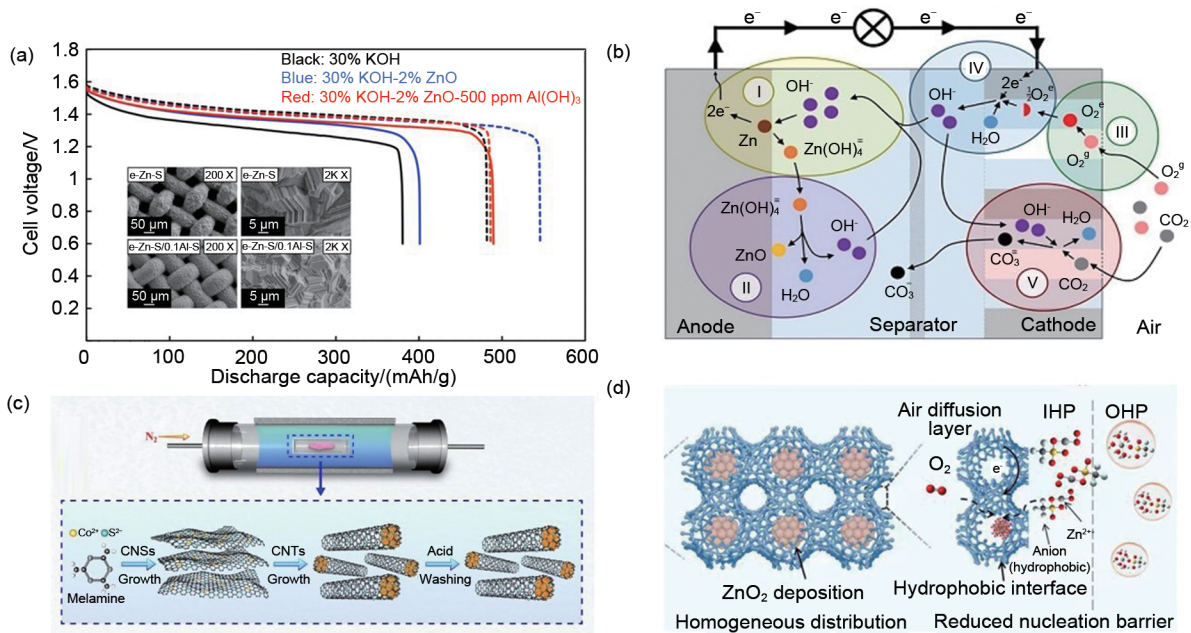
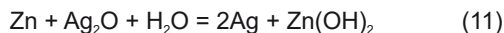


图 6 锌基一次电池反应机理及改性策略：(a) 电解液添加剂对碱性锌锰电池负极的改性效果<sup>[82]</sup>；(b) Zn/O<sub>2</sub> 电池的工作原理及反应图<sup>[90]</sup>；(c) 三维网络结构氧还原 (ORR) 催化剂的制备图<sup>[91]</sup>；(d) 介孔石墨烯正极结构对放电产物沉积行为的调控机理<sup>[92]</sup>

Fig. 6 Reaction mechanisms and modification strategies of zinc-based primary batteries: (a) The modification effect of electrolyte additives on the negative electrode of alkaline Zn-MnO<sub>2</sub> batteries<sup>[82]</sup>; (b) schematic of the working principle and reactions in a Zn/O<sub>2</sub> battery<sup>[90]</sup>; (c) schematic diagram for the preparation of an oxygen reduction reaction (ORR) catalyst with a three-dimensional network structure<sup>[91]</sup>; (d) the mechanism of how the mesoporous graphene cathode architecture regulates the deposition behavior of discharge products<sup>[92]</sup>

### 2.9 Zn/Ag<sub>2</sub>O

锌/银氧化物(Zn-Ag<sub>2</sub>O/AgO)一次电池，又称银锌电池，主要应用于军事系统，如鱼雷、导弹和卫星等<sup>[99]</sup>。其正极活性物质为AgO、Ag<sub>2</sub>O或其混合物。当活性物质为Ag<sub>2</sub>O时，放电过程中正极被还原为Ag，总反应如式(11)：



活性物质为AgO时，AgO会先被还原为Ag<sub>2</sub>O(1.815 V)，再被还原为Ag(1.589 V)<sup>[97]</sup>。相较于AgO，Ag<sub>2</sub>O在KOH中具有更高的溶解度，电池电阻更低<sup>[100]</sup>。但是，Ag<sub>2</sub>O晶体结构致密，电阻率较高(约10<sup>8</sup> Ω·cm)，且电极制备时使用的黏结剂会增加界面接触电阻，阻碍离子和电子传输<sup>[101]</sup>。放电产物Ag的沉积一方面提升局部电子电导，另一方面会覆盖在活性物质表面，阻碍内部材料参与反应，降低活性物质利用率。对此，可以通过制备多孔正极结构材料<sup>[99]</sup>，构筑高度有序的针状AgO晶体阵列<sup>[102]</sup>，扩大有效反应面积，促进电解液渗透反应界面；通过添加纳米Ag<sub>2</sub>O颗粒填充孔隙<sup>[101]</sup>，缩短电荷传输路径，提高电池放电容量。

## 3 一次电池二次化

面对日益增长的高能量密度储能需求以及废弃电池对环境造成的压力，将传统一次电池转化为可充电的二次电池已成为前沿研究重点。实现这一转化的核心挑战在于克服其深度放电产物的热力学稳定性、巨大的体积变化、缓慢的反应动力学以及不可逆的副反应。目前主要通过引入催化剂、电解液优化、调控电极与电解质界面以及重构反应路径等策略，突破一次电池的可逆性瓶颈。

### 3.1 Li/FeS<sub>2</sub>

Li/FeS<sub>2</sub>电池的充放电过程中伴随着巨大的体积膨胀(约159%)，如图7(a)所示。完全脱锂生成FeS<sub>x</sub>和S后，仍存在42%的体积膨胀，易引起电极粉化与结构破坏<sup>[41]</sup>。此外，反应的中间产物多硫化锂(LiPSs)的溶解穿梭还会引发活性物质流失和容量快速衰减。

抑制多硫化物的穿梭，可以通过电极电解液界面调控，生成稳定的界面膜。如图7(b)所示，Li等<sup>[40]</sup>设计了一种局域高浓度电解液(LHCE)，在

FeS<sub>2</sub>颗粒表面形成一层富含LiF,且只允许Li<sup>+</sup>通过的正极电解质界面膜(CEI)。采用聚丙烯腈(PAN)和葡萄糖复合作为黏结剂,形成有弹性的导电网络,适应FeS<sub>2</sub>的体积变化。该电池在0.5 C下循环700次后容量保持率高达72.6%;如图7(c)所示,软包电池在98次循环后容量保持率为83.2%,进一步说明界面调控在提高转换型正极循环寿命方面的重要性。Liu等<sup>[103]</sup>设计了一种含螯合型基团(—COOH、—CONH<sub>2</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—)的黏结剂[图7(d)],通过与Fe<sup>2+</sup>形成强配位键构建CEI,隔离FeS<sub>2</sub>与碳酸盐电解液,抑制多硫化物与碳酸盐副反应,体积膨胀从137.9%(PVDF)降至58%(PAA),展现出较大的实用潜力。

除了界面调控,还可以通过电极结构设计,提升导电性、抑制体积膨胀。如设计具有核壳结构的正极(FeS<sub>2</sub>@C NNs)<sup>[104]</sup>、双碳骨架正极(FeS<sub>2</sub>@C/rGO)<sup>[105]</sup>和复合正极(FeS<sub>2</sub>/SeS<sub>2</sub>)<sup>[106]</sup>等。图7(e)是一种具有双碳骨架的复合正极材料(FeS<sub>2</sub>@C/rGO@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>),利用内层无定形碳包覆FeS<sub>2</sub>,缓解体积膨胀,外层rGO构建连续电子传输通道,1 C下比容量可达415.9 mAh/g<sup>[107]</sup>。除此之外,还可以通过调控充放电参数诱导正极成核。如图7(f)所示, Ma等<sup>[108]</sup>通过高过电位减小新相(Fe和Li<sub>2</sub>S)的最小晶核尺寸,使其均匀成核。不仅能缓解体积膨胀、降低局部应力,还抑制了颗粒的粉化和电极的结构破坏。该电池循环800次后,容量可达572.8 mAh/g。这种电化学活化的方法不仅成本低,还能提升电池的长循环寿命和倍率性能。

### 3.2 Li/CF<sub>x</sub>

Li/CF<sub>x</sub>电池实现可充电化的核心瓶颈在于放电产物LiF的化学惰性,其具有极高的解离能(6.1 eV)和宽带隙(8.9 eV),导致分解需要极高的电压(>4.7 V)<sup>[9]</sup>,LiF和C难以重新生成CF<sub>x</sub>。

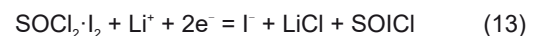
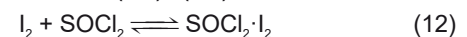
为了改善电化学反应的可逆性,可以通过降低LiF的解离能来调控界面反应。如图8(a)所示,利用磁控溅射在生物质多孔CF<sub>x</sub>(FTS)表面沉积Ni纳米层(1.5%),Ni纳米催化剂可将LiF的解离能垒降至2.01 eV,促进充电时LiF与C反应再生C—F键<sup>[109]</sup>。图8(b)是一种通过调控氟化程度,引入半离子C—F键的策略,在保持容量的同时降低键能、提升材料的本征可逆性,使其在充电时更易断裂<sup>[110]</sup>。Li等<sup>[111]</sup>以CsF-TSbCl为电解质,形成更易

分解的CsLiF<sub>2</sub>(解离能874.85 kJ/mol,低于LiF的1011.42 kJ/mol);TSbCl通过与F和LiPF<sub>6</sub>复合,形成稳定的界面层,从而限制了LiF向电解质的扩散并减少了氟的损失[图8(c)]。该电池在10 A/g下循环600次,容量为380 mAh/g;20 A/g下循环260次,容量保持率为96%;软包电池活性物质负载为5~6 mg/cm<sup>2</sup>时,能量密度最高可达1987 Wh/kg。同时,Ding等<sup>[112]</sup>构建固态电池,以LiTFSI-PEO作为固态电解质,限制3~8 nm尺寸LiF的迁移[图8(d)],使其均匀分散在碳基体中,维持了电极结构的完整性,解决了液态电解质中LiF团聚导致的结构破坏问题,实现了Li/CF<sub>x</sub>电池的可逆充放电。

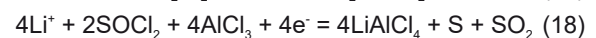
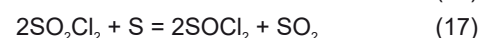
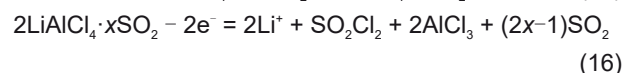
### 3.3 Li/SOCl<sub>2</sub>

Li/SOCl<sub>2</sub>电池放电过程中,SOCl<sub>2</sub>中间体易发生不可逆的二聚反应生成(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[113]</sup>。其次,放电产物LiCl是高带隙绝缘体,其氧化分解需要较高的过电位(>4.15 V),反应动力学迟缓<sup>[114]</sup>。此外,生成的Cl<sub>2</sub>容易与SO<sub>2</sub>、S发生副反应,生成SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和SCl<sub>2</sub>等,导致活性物质损失与容量衰减。

对此,可以通过降低LiCl的氧化能垒、抑制自由基二聚实现电化学可逆循环。Xu等<sup>[114]</sup>设计了一种胺功能化的共价有机框架(COF-NH<sub>2</sub>)催化剂[图9(a)],将LiCl的氧化能垒由73.6 kcal/mol降至16.6 kcal/mol,反应动力学加速。Chen等<sup>[113]</sup>以I<sub>2</sub>作为双功能分子催化剂[图9(b)],放电时在正极界面形成SOCl<sub>2</sub>·I<sub>2</sub>复合物,避免SOCl<sub>2</sub>二聚;充电时I<sub>2</sub>与LiCl反应生成ICl(电位3.85 V),从而降低充电过电位,具体反应如式(12)~(14)所示:



如图9(c)所示,该电池在2 mA/cm<sup>2</sup>的电流下,容量可达8 mAh/cm<sup>2</sup>。如图9(d)所示,在5 mA/cm<sup>2</sup>电流下循环50次,容量仍能达到6 mAh/cm<sup>2</sup>;在100 mA/cm<sup>2</sup>的超高电流密度下,容量保持率达48.43%(SOCl<sub>2</sub>体系为9.42%)。Chen等<sup>[115]</sup>重构了新的充电反应路径,具体反应见式(15)~(18):



通过调控充电电流在1~10 mA/cm<sup>2</sup>,使放电生

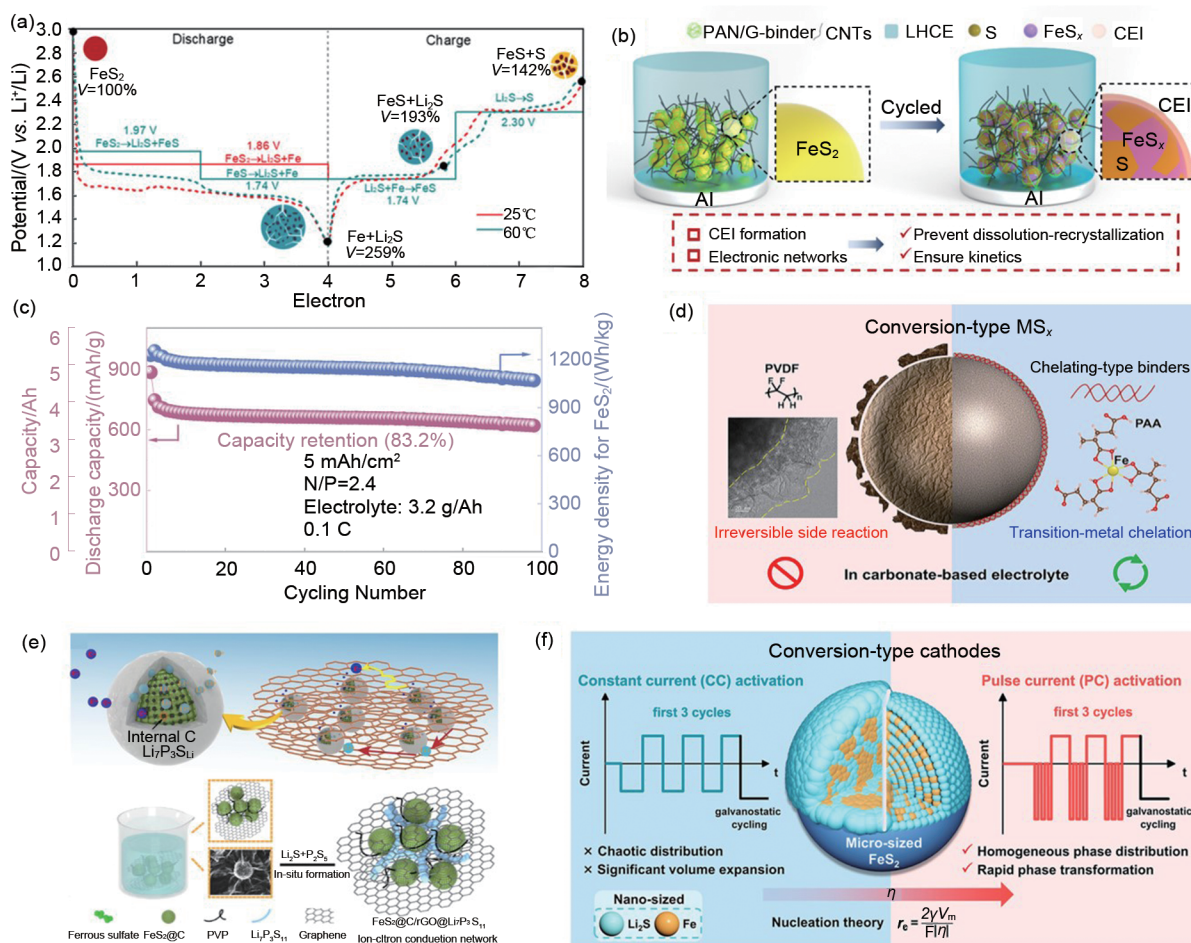


图7 Li/FeS<sub>2</sub>电池反应充放电曲线及改性机理：(a) Li/FeS<sub>2</sub>电池充放电机理<sup>[41]</sup>；(b) 利用 LHCE 以及含 CNTs 和 PAN/G 黏合剂的三维电子网络在 FeS<sub>2</sub> 表面构建 CEI<sup>[40]</sup>；(c) 采用 LHCE 和 PAN/G 黏合剂的软包电池的循环性能；(d) 采用具有螯合型官能团的功能性黏结剂调控过渡金属硫化物 (MS<sub>x</sub>) 界面<sup>[103]</sup>；(e) 构筑离子-电子双导电网络结构的纳米复合材料<sup>[107]</sup>；(f) 脉冲放电诱导均匀相成核的机制以及诱导后 FeS<sub>2</sub> 放电产物的成核示意图<sup>[108]</sup>

Fig. 7 Reaction pathways, charge-discharge profiles, and modification mechanisms of Li/FeS<sub>2</sub> batteries: (a) The charge-discharge mechanism of a Li/FeS<sub>2</sub> battery<sup>[41]</sup>; (b) construction of a cathode-electrolyte interphase (CEI) on the FeS<sub>2</sub> surface using a localized high-concentration electrolyte (LHCE) and a three-dimensional electron-conducting network with CNTs and a PAN/G binder<sup>[40]</sup>; (c) cycle-life performance of pouch cells with an LHCE and a PAN/G binder; (d) regulating the interface of transition metal sulfides (MS<sub>x</sub>) using a functional binder with chelating functional groups<sup>[103]</sup>; (e) fabrication of a nanocomposite with an ion-electron dual-conductive network structure<sup>[107]</sup>; (f) mechanism of homogeneous phase nucleation induced by pulsed discharge, and a schematic of the nucleation of FeS<sub>2</sub> discharge products post-induction<sup>[108]</sup>

成的 LiAlCl<sub>4</sub>·xSO<sub>2</sub> 在 4.05 V 优先分解[图 9(e)], 避免了 Cl<sub>2</sub> 的生成, 实现了 SOCl<sub>2</sub> 高效稳定的可逆循环。

### 3.4 Zn/MnO<sub>2</sub>

Zn/MnO<sub>2</sub> 电池在充放电过程中, Zn<sup>2+</sup> 的嵌入脱出使正极材料发生不可逆相变, 导致结构坍塌。其次, 锰离子溶解在电解液中, 发生副反应, 消耗活性物质, 使得高性能 MnO<sub>2</sub> 的探索仍是一个巨大的挑战。此外, 锌负极的枝晶生长和析氢腐蚀等问题

也阻碍了其实际应用<sup>[116]</sup>。

不同结构的 MnO<sub>2</sub> 电导率不同, Xiao 等<sup>[117]</sup> 对不同晶型 MnO<sub>2</sub> 的电化学性能进行测试, 在 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 下, β-MnO<sub>2</sub> 的比容量可达 616 mAh/g, γ-MnO<sub>2</sub> 为 597 mAh/g, 而 ε-MnO<sub>2</sub> 仅为 217 mAh/g。据此可以通过晶型调控提升电池性能, 如调节沉积温度使产物由 ε-MnO<sub>2</sub> (25°C) 转变为 γ-MnO<sub>2</sub> (75°C)。为了增强正极结构的稳定性, 可以通过无机添加剂改性 (BaO 或 MgO)<sup>[84]</sup>、导电聚合物包覆 (PPY)<sup>[118]</sup> 等。

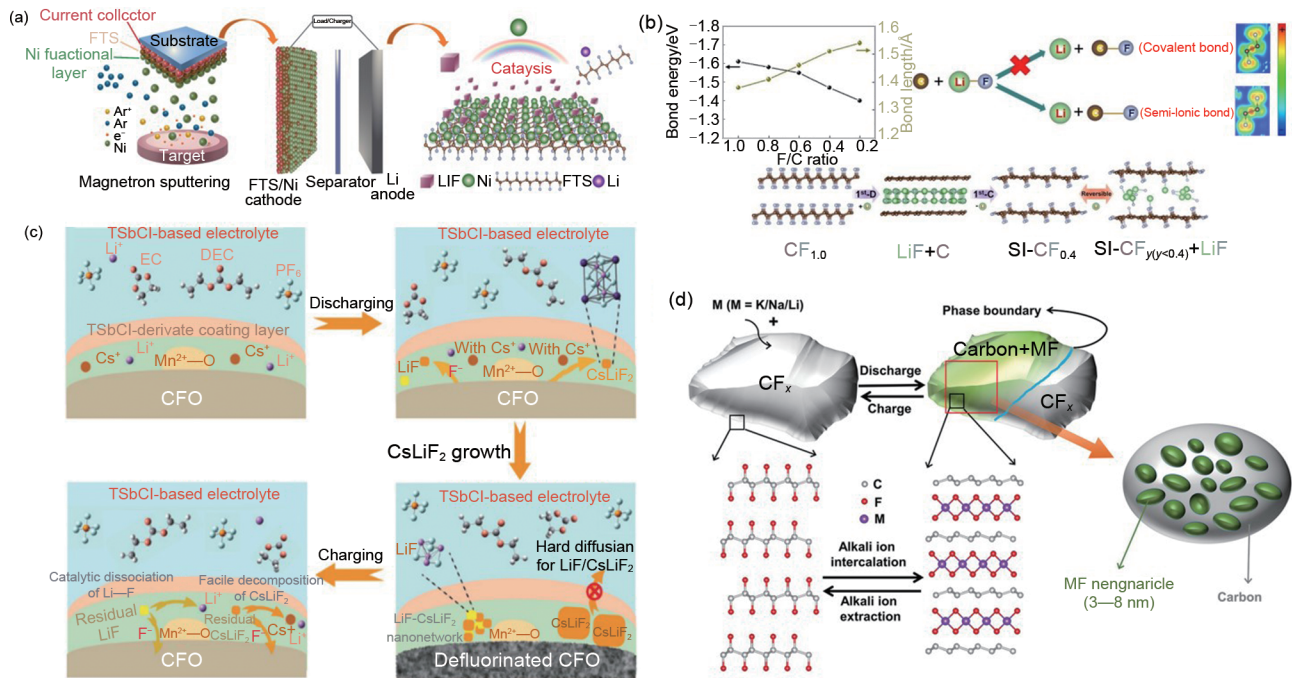


图8 Li/CF<sub>x</sub>电池的改性机理及策略: (a) 含镍催化剂的功能薄膜 (FTS/Ni) 制备方案以及 LiF 的转化机制<sup>[109]</sup>; (b) 通过调控 C—F 键的性质实现可逆电化学反应<sup>[110]</sup>; (c) 采用含 Cs<sup>+</sup> 添加剂的 TSbCl 基电解液改善界面反应动力学<sup>[111]</sup>; (d) 原位 TEM 揭示全固态电池放电过程中碳氟化合物 (CF<sub>x</sub>) 与阴离子 (K/Na/Li) 的反应机制<sup>[112]</sup>

Fig. 8 Modification mechanisms and strategies for Li/CF<sub>x</sub> batteries: (a) Schematic of the preparation of a functional thin film with a nickel catalyst (FTS/Ni) and the conversion mechanism of LiF<sup>[109]</sup>; (b) schematic illustration of achieving a reversible electrochemical reaction by regulating the properties of C—F bonds<sup>[110]</sup>; (c) improving interfacial reaction kinetics using a TSbCl-based electrolyte with a Cs<sup>+</sup> additive<sup>[111]</sup>; (d) *in-situ* TEM revealing the reaction mechanism between fluorocarbons (CF<sub>x</sub>) and anions (K/Na/Li) during the discharge process of an all-solid-state battery<sup>[112]</sup>

Nam 等<sup>[119]</sup>制备了含层间结晶水的 MnO<sub>2</sub>(cw-MnO<sub>2</sub>), 利用其静电屏蔽和结构支撑作用, 稳定 MnO<sub>2</sub> 的层状结构。如图 10(a) 所示, 该电池在 3 A/g 下, 放电比容量可达 150 mAh/g, 循环 200 次后, 容量保持率为 75.3%。

抑制 MnO<sub>2</sub> 溶解的关键在于避免 Mn<sup>3+</sup> 歧化。向电解液中加入 Mn<sup>2+</sup> 虽然可以缓解 MnO<sub>2</sub> 的溶解, 但易生成副产物 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 增大阻抗并降低容量 [图 10(b)]<sup>[120]</sup>。通过调控 Mn<sup>2+</sup> 的氧化路径, 抑制 Mn<sup>3+</sup> 歧化是一个有效策略, 例如通过 Ac<sup>-</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 的配位作用<sup>[121]</sup>, 将 Mn<sup>2+</sup> 直接沉积为 MnO<sub>2</sub>。通过电解液调控, 优化离子溶剂化结构与反应环境, 可以有效提升离子迁移数。Qiu 等<sup>[122]</sup>在电解液中引入 β-环糊精(β-CD)作为阴离子阱捕获 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [图 10(c)], Zn<sup>2+</sup> 的迁移数从 0.457 提升至 0.878。Chuai 等<sup>[123]</sup>加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为促进阳离子迁移的添加剂 [图 10(d)], 降低去溶剂化能垒。该电池在 20 C 的高倍率下放电比容量可达 455 mAh/g, 在 2000

次循环后能量密度保持 90%。Deng 等<sup>[124]</sup>在电解液添加甲基脒(Mu), 使其自发形成纳米胶束结构, 将离子包裹在内 [图 10(e)], 从而抑制析氢等副反应。该电池能量密度最高可达 800 Wh/kg, 在 800 次循环后容量保持率接近 100%。

## 4 总结与展望

一次电池能量与功率密度的进一步提升受限于缓慢的电化学反应动力学、不稳定的电极/电解质界面以及绝缘放电产物引起的电极钝化等。锂一次电池主要受多电子转化反应、脱溶剂化能垒高以及放电产物绝缘性的影响; 锌基一次电池主要存在负极枝晶生长和析氢腐蚀等挑战。当前研究主要是从原子及分子尺度提升反应动力学与界面稳定性。未来一次化学电源将朝着高能量密度、宽温域、二次化、绿色化和安全化方向发展。

在高性能化方面, 其核心在于通过材料与电解液的协同设计, 从原子及分子尺度上精准调控反应

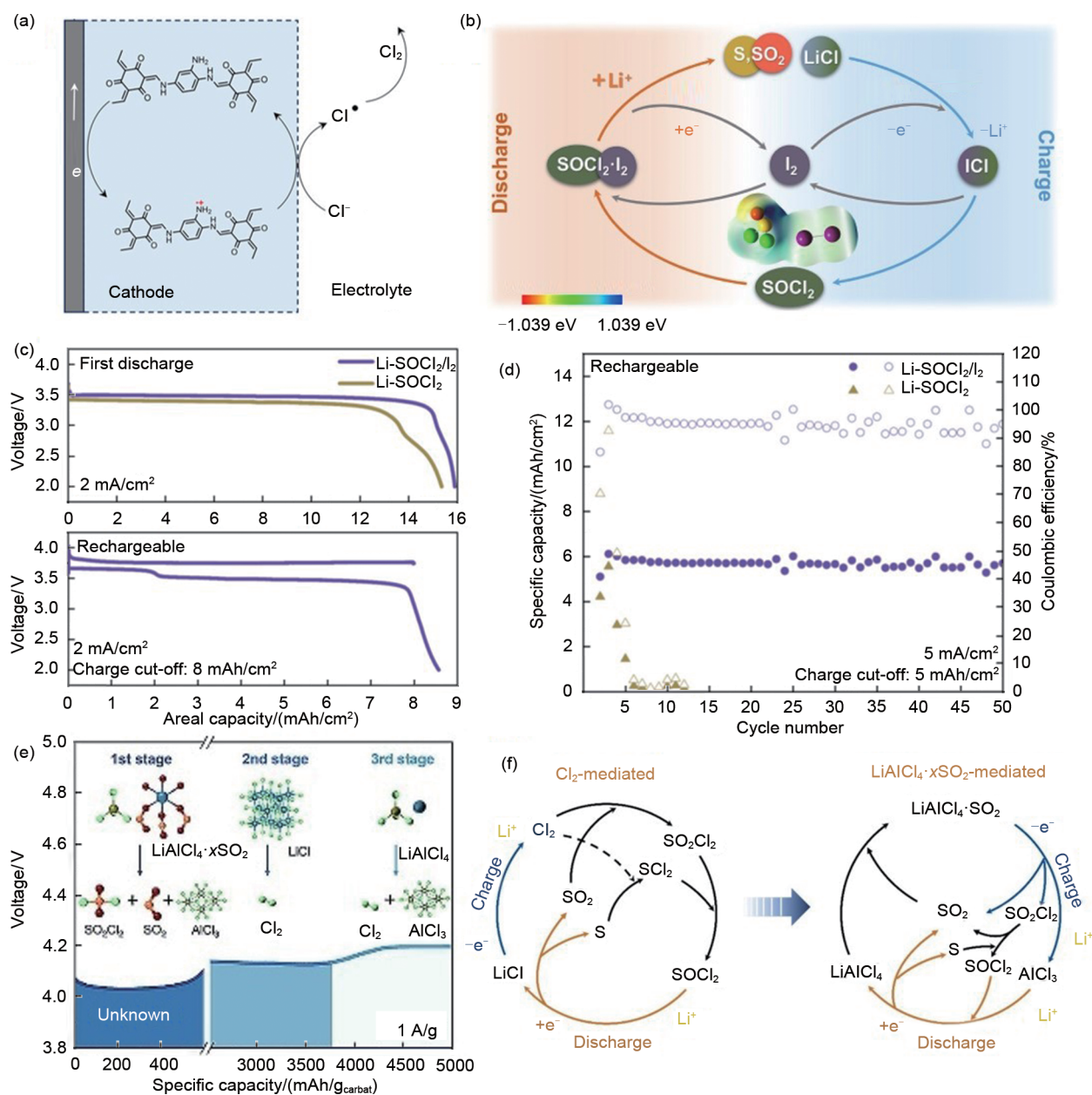


图9  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  电池的改性和充放电曲线：(a) 胺基功能化的共价有机框架(COF-NH<sub>2</sub>)作为有机催化剂，在正极表面催化 $\text{Cl}^-$ 氧化为 $\text{Cl}_2$ <sup>[114]</sup>； $\text{I}_2$ 作为双功能分子催化剂在 $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ 电池中(b)充放电过程中的催化循环机理<sup>[113]</sup>；(c) 首圈充放电曲线；(d) 循环性能；(e)  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  电池的恒流充电电压曲线及其在不同电压平台对应的主导电化学反应和产物演变过程<sup>[115]</sup>；(f)  $\text{Cl}_2$ 介导和 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 介导的充放电反应路径的机制

**Fig. 9** Modification strategies and charge-discharge profiles of  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  batteries: (a) Amine-functionalized covalent organic framework (COF-NO<sub>2</sub>) as an organic catalyst for the catalytic oxidation of  $\text{Cl}^-$  to  $\text{Cl}_2$  on the cathode surface<sup>[114]</sup>;  $\text{I}_2$  as a bifunctional molecular catalyst in  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  batteries (b) the catalytic cycling mechanism during the charging and discharging process<sup>[113]</sup>; (c) the first cycle charge-discharge curve; (d) cycling performance; (e) galvanostatic charging voltage profile of a  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  battery and the corresponding dominant electrochemical reactions and product evolution at different voltage plateaus<sup>[115]</sup>; (f) mechanism of the charge-discharge reaction pathways mediated by  $\text{Cl}_2$  and  $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$

动力学与界面稳定性。对于锂一次电池(如 $\text{Li}/\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}/\text{CF}_x$ )，其挑战主要源于固相转化反应的缓慢动力学与绝缘产物( $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiF}$ )导致的严重钝化。因此，

未来的研究将致力于开发高效催化剂以促进化学键的断裂与形成，并构筑多尺度分级结构电极以增加反应界面、延缓体积变化并容纳放电产物，从而加

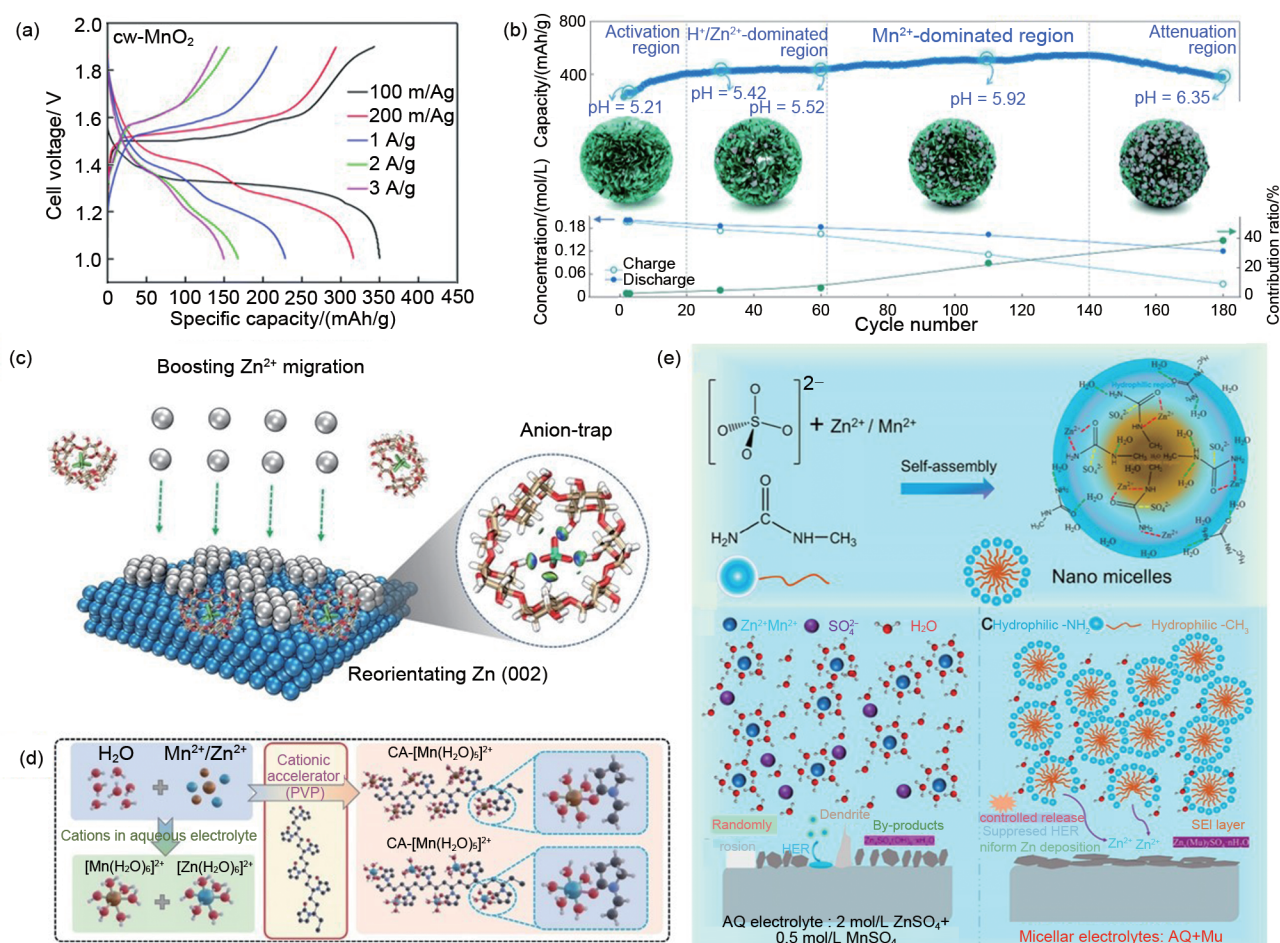


图10 Zn/MnO<sub>2</sub>电池的充放电曲线、反应路径及电池改性机理: (a) 以cw-MnO<sub>2</sub>为正极的电池在不同电流密度下的恒流充放电曲线<sup>[119]</sup>; (b) 不同电解液pH值、Mn<sup>2+</sup>浓度以及正极形貌的动态演变循环曲线图<sup>[120]</sup>; (c) 电解质阴离子阱工程<sup>[122]</sup>; (d) 利用阳离子加速剂(PVP)与水分子竞争, 调控Zn<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>的溶剂化结构<sup>[123]</sup>; (e) 纳米胶束电解质自组装实现对Zn<sup>2+</sup>的可控释放以及AQ电解质和纳米胶束电解质中的锌镀膜过程<sup>[124]</sup>

**Fig. 10** Charge-discharge profiles, reaction pathways, and modification mechanisms of Zn/MnO<sub>2</sub> batteries: (a) Galvanostatic charge-discharge profiles of cells with cw-MnO<sub>2</sub> cathodes at various current densities<sup>[119]</sup>; (b) cycling curves showing the dynamic evolution of cathode morphology under different electrolyte pH values and Mn<sup>2+</sup> concentrations<sup>[120]</sup>; (c) electrolyte anion trap engineering<sup>[122]</sup>; (d) regulating the Zn<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> solvation structure by using a cationic accelerator (PVP) to compete with water molecules<sup>[123]</sup>; (e) controlled release of Zn<sup>2+</sup> through the self-assembly of a nanomicelle electrolyte, and the zinc plating process in an aqueous (AQ) electrolyte versus the nanomicelle electrolyte<sup>[124]</sup>

速电荷转移并抑制电极钝化。而对于锌基一次电池(如Zn/MnO<sub>2</sub>), 其性能则更多地受到水系电解液中的离子共嵌入机制以及MnO<sub>2</sub>自身结构演变的限制。因此, 其发展重点在于调控电解液组分以优化反应路径, 并对正极材料进行结构与形貌设计, 提升反应动力学与结构稳定性。此外, 研发新型宽温域电解液体系, 是开发锌基与锂基一次电池在深空、深海和极地等极端环境下应用潜力的关键。

在二次化方面, 推动高能量密度一次电池体系的可逆化, 是解决资源消耗与环境问题实现绿色化

发展的根本路径, 也是最前沿的发展方向。对于锂一次电池, 其核心科学挑战在于实现高能量密度转化反应的深度、高效可逆, 并解决金属锂负极的循环稳定性问题。未来的研究将主要通过电解液调控(如高浓度电解液、功能性添加剂)与电极界面设计(如原位构建高离子电导的SEI/CEI膜), 抑制多硫化物穿梭、稳定金属锂负极、解决固相产物转化过程中的体积膨胀和结构失稳等问题。对于锌基一次电池, 其可逆反应主要受限于锌负极的枝晶生长、析氢腐蚀和正极在深度循环下的结构不可逆转变。

因此, 其研究重点主要为通过电解液设计(胶束电解液)或构建人工界面保护层来稳定锌负极。此外, 优化正极的晶体结构、调控电解液环境, 是实现多电子反应高度可逆的有效策略。

在安全性方面, 未来的研究将不再局限于传统的封装与外部保护, 而是更加注重于构建本质安全电池。对于能量密度较高的锂电池, 其安全隐患主要来源于金属锂枝晶与易燃的有机电解液。因此, 开发高稳定性的固态电解质以替代传统有机电解液, 是解决热失控风险的有效策略。对于采用水系电解液的锌基电池, 存在析氢腐蚀带来的电池鼓胀和电解液泄漏风险。未来的发展方向主要为通过电解液优化抑制析氢副反应, 并结合更可靠的封装技术来提升其本征安全性。此外, 通过智能化设计实现对电池内部状态的实时监测与预警, 可以从系统层面根除安全隐患, 进一步提升电池的安全性。

### 参考文献

- [1] ZHU D L, YUAN J C, WANG T, et al. A novel one-step method to prepare N, S co-doped sub-fluorinated carbon electrode materials for ultrahigh-rate lithium-fluorinated carbon battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 55(1): 232188. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232188.
- [2] NAKAJIMA T. Fluorine compounds as energy conversion materials[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 149: 104-111. DOI:10.1016/j.jfluchem.2013.02.007.
- [3] WANG C Y, WANG Z, ZHANG Y L, et al. Fluorinated flake-like crystalline graphite as cathode materials for lithium/sodium primary batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 116: 116092. DOI:10.1016/j.est.2025.116092.
- [4] 尹朝廷, 郭威, 王金鑫, 等. 水系锌离子电池正极的改性策略及发展展望[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(6): 2320-2335. YIN Z T, GUO W, WANG J X, et al. Modification strategies and development prospects for positive electrodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(6): 2320-2335.
- [5] GOMEZ J F F, OLI N, CHANG S Y, et al. Building a rechargeable voltaic battery via reversible oxide anion insertion in copper electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(5): 2048-2056.
- [6] LIU Y, SU M Y, GU Z Y, et al. Advanced lithium primary batteries: Key materials, research progresses and challenges[J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(10): e202200081. DOI: 10.1002/tcr.202200081.
- [7] WANG L P, WU Z R, ZOU J, et al. Li-free cathode materials for high energy density lithium batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2086-2102. DOI:10.1016/j.joule.2019.07.011.
- [8] Watanabe N, Fukuda M. Primary cell for electric batteries: US3536532[P]. 1970-10-27.
- [9] ZHANG S X, KONG L C, LI Y, et al. Fundamentals of Li/CF<sub>x</sub> battery design and application[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 1907-1942.
- [10] IWAKURA C, ISOBE N, TAMURA H. Preparation of iron disulfide and its use for lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(3): 269-275. DOI:10.1016/0013-4686(83)85122-6.
- [11] ZHANG S S. The redox mechanism of FeS<sub>2</sub> in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7689-7694.
- [12] 刘彦奇, 宋兆海, 何田, 等. 可充锌空气电池一体化空气电极研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(2): 383-397. LIU Y Q, SONG Z H, HE T, et al. Research progress on integrated air electrodes for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(2): 383-397.
- [13] Maricle D L, Mohns J P. Electrochemical cell containing sulfur dioxide as the cathode depolarizer: US3567515[P]. 1971-03-02.
- [14] VISSERS D R, TOMCZUK Z, STEUNENBERG R K. A preliminary investigation of high temperature lithium/iron sulfide secondary cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1974, 121(5): 665. DOI:10.1149/1.2401882.
- [15] MALLELA V S, ILANKUMARAN V, RAO N S. Technical series trends in cardiac pacemaker batteries[J]. *Indian Pacing and Electrophysiology Journal*, 2004: 0-12.
- [16] MANANE Y, YAZAMI R. Accurate state of charge assessment of lithium-manganese dioxide primary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 422-426. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.05.065.
- [17] Mordor Intelligence. 原电池市场规模和份额分析: 增长趋势和预测(2024—2029) [R/OL]. [2025-10-10]. <https://www.mordorintelligence.com/zh-CN/industry-reports/global-primary-battery-market-industry>.
- [18] 东吴证券. 德瑞锂电研究报告: 锂一次电池领域深耕者, 稳步扩产打开成长空间 [R/OL]. (2024-07-12) [2025-10-10]. <https://www.baogaobox.com/reports/240712000023795.html>.
- [19] 力佳科技. 北交所个股研究系列报告: 微型锂原电池生产企业研究 [R/OL]. (2023-09-11) [2025-10-10]. [https://pdf.dfcfw.com/pdf/H3\\_AP202309111598274526\\_1.pdf?1759314711000.pdf](https://pdf.dfcfw.com/pdf/H3_AP202309111598274526_1.pdf?1759314711000.pdf).
- [20] CHENG S J, YUAN Z Z, YE X P, et al. Empirical prediction model for Li/SOCl<sub>2</sub> cells based on the accelerated degradation test[J]. *Microelectronics Reliability*, 2015, 55(1): 101-106. DOI:10.1016/j.microrel.2014.09.031.
- [21] GREATBATCH W, HOLMES C F. The lithium/iodine battery: A historical perspective[J]. *Pacing and Clinical Electrophysiology*, 1992, 15(11): 2034-2036. DOI: 10.1111/j. 1540-8159.1992.tb03016.x.
- [22] 力佳科技. 锂锰扣式电池“小巨人”, 下游需求旺盛扩产稳健发展 [R/OL]. (2024-12-20) [2025-10-10]. [https://pdf.dfcfw.com/pdf/H3\\_AP202412201641373602\\_1.pdf?1759314812000.pdf](https://pdf.dfcfw.com/pdf/H3_AP202412201641373602_1.pdf?1759314812000.pdf).
- [23] 观研报告网. 中国锂一次电池行业发展现状分析与未来投资预测报告(2024—2031年) [R/OL]. [2025-10-20]. [https://www.chinabaogao.com/detail/717595.html#r\\_data](https://www.chinabaogao.com/detail/717595.html#r_data).
- [24] HA S, LIM C, LEE Y S. Fluorination methods and the properties

- of fluorinated carbon materials for use as lithium primary battery cathode materials[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 111: 1-17. DOI:10.1016/j.jiec.2022.03.044.
- [25] WANG H, YAN D, LIU H Y, et al. A non-concentrated gradient-solvation electrolyte enables a high-voltage lithium metal battery with 447.6 Wh kg<sup>-1</sup>[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(38): e2509760. DOI:10.1002/adma.202509760.
- [26] 鲁杰, 杜娟, 师玉璞, 等. 高稳定水系锌离子电池 PANI 包覆钒化合物阴极材料[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(1): 42-53. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0621.
- LU J, DU X, SHI Y P, et al. PANI-coated vanadium compound as high-stable aqueous zinc-ion batteries cathode material[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(1): 42-53. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0621.
- [27] 裴英伟, 张红, 王星辉. 可充电锌离子电池电解质的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(7): 2075-2082. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0040.
- PEI Y W, ZHANG H, WANG X H. Recent advances in the electrolytes of rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(7): 2075-2082. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0040.
- [28] ZHAO H G, WANG S P, FAN L R, et al. The modification of natural pyrite and its electrochemical properties in Li/FeS<sub>2</sub> batteries[J]. *Functional Materials Letters*, 2014, 7(1): 1350069. DOI:10.1142/s1793604713500690.
- [29] 赵惠慧, 祝艳磊, 张丽娟. 锂-二氧化锰一次电池的研究进展[J]. *电池*, 2017, 47(3): 188-190.
- ZHAO H H, ZHU Y L, ZHANG L J. Research progress in Li-MnO<sub>2</sub> primary battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2017, 47(3): 188-190.
- [30] WANG D, WANG G X, ZHANG M M, et al. Composite cathode materials for next-generation lithium fluorinated carbon primary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231716. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231716.
- [31] SUN Y Q, QIN X K, LI L, et al. The impact of temperature on the performance and reliability of Li/SOCl<sub>2</sub> batteries[J]. *Energies*, 2024, 17(13): DOI:10.3390/en17133063.
- [32] LINDEN D, MCDONALD B. The lithium-sulfur dioxide primary battery—its characteristics, performance and applications[J]. *Journal of Power Sources*, 1980, 5(1): 35-55. DOI:10.1016/0378-7753(80)80094-2.
- [33] BOCK D C, MARSCHLOK A C, TAKEUCHI K J, et al. Batteries used to power implantable biomedical devices[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84: 155-164. DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.057.
- [34] WANG Z Q, WU Z Q, BRAMNIK N, et al. Fabrication of high-performance flexible alkaline batteries by implementing multiwalled carbon nanotubes and copolymer separator[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 970-976. DOI:10.1002/adma.201304020.
- [35] MOULAI F, MESSAOUDI B, ZERROUAL L, et al. Corrosion attenuation of zinc electrode in Zn-MnO<sub>2</sub> battery by shielding effect in an aqueous ammonium chloride electrolyte[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2021, 136(4): 360. DOI:10.1140/epjp/s13360-021-01341-y.
- [36] FU K, WANG Y, MAO L C, et al. Strongly coupled Co, N codoped carbon nanotubes/graphene-like carbon nanosheets as efficient oxygen reduction electrocatalysts for primary zinc-air battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 94-102. DOI:10.1016/j.cej.2018.06.059.
- [37] LE S R, ZHANG L J, SONG X Q, et al. Review—Status of zinc-silver battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13): A2980-A2989. DOI:10.1149/2.1001913jes.
- [38] MA Y H, QING S H, LIU H Y, et al. Conversion-type cathode materials for high energy density solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 409-425. DOI:10.1016/j.jchem.2024.09.001.
- [39] BAI X J, JIANG D, YIN S, et al. Pyrite-based solid-state batteries: Progresses, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(10): 2416808. DOI:10.1002/adfm.202416808.
- [40] LI Z D, ZHOU G, LI S, et al. Unlocking cycling longevity in micro-sized conversion-type FeS<sub>2</sub> cathodes[J]. *Joule*, 2023, 7(11): 2609-2621. DOI:10.1016/j.joule.2023.10.003.
- [41] ZOU J, ZHAO J, WANG B J, et al. Unraveling the reaction mechanism of FeS<sub>2</sub> as a Li-ion battery cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 44850-44857.
- [42] WU X, PAN H, ZHANG M H, et al. Integrating lithium sulfide as a single ionic conductor interphase for stable all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(25): 2308604. DOI:10.1002/adv.202308604.
- [43] 王大刚, 范力仁. 锂电池正极材料 FeS<sub>2</sub> 制备研究进展[J]. *广东化工*, 2012, 39(2): 90-91, 69.
- WANG D G, FAN L R. Research progress of prepared FeS<sub>2</sub> cathode materials for lithium battery[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(2): 90-91, 69.
- [44] 王大刚, 范力仁, 王圣平, 等. 黄铁矿作为锂电池正极材料的电化学性能[J]. *材料导报*, 2012, 26(18): 93-96.
- WANG D G, FAN L R, WANG S P, et al. Electrochemical properties of pyrite as lithium battery cathode materials[J]. *Materials Review*, 2012, 26(18): 93-96.
- [45] CHOI J W, KIM J K, KIM Y H, et al. Electrochemical properties of primary Li/FeS<sub>2</sub> batteries[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 486/487: 658-661. DOI:10.4028/www.scientific.net/msf.486-487.658.
- [46] AGHAZADEH M, MARAGHEH M G, GANJALI M R, et al. Electrochemical preparation of MnO<sub>2</sub> nanobelts through pulse base-electrogeneration and evaluation of their electrochemical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 141-147. DOI:10.1016/j.apsusc.2015.12.146.
- [47] ZHANG Y J, SUN C T, LU P, et al. Crystallization design of MnO<sub>2</sub> towards better supercapacitance[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(18): 5892-5897.
- [48] 婷婷, 林其杭, 刘长洋, 等. 水系锌离子电池二氧化锰正极改性研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 754-767. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0638.
- TING T, LIN Q H, LIU C Y, et al. Research progress in

- modification of manganese dioxide as cathode materials for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(3): 754-767. DOI: 10.19799/j. cnki. 2095-4239.2022.0638.
- [49] WANG S P, LIU Q L, YU J X, et al. Anisotropic expansion and high rate discharge performance of V-doped  $\text{MnO}_2$  for  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  primary battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(2): 1242-1250. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)13411-0.
- [50] 徐淳, 张姗, 陈婷, 等. 水系锌离子电池锰基正极材料研究进展[J]. *电池*, 2024, 54(5): 734-739. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.05.027.
- XU C, ZHANG S, CHEN T, et al. Research progress in manganese-based cathode material for aqueous zinc-ion battery [J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(5): 734-739. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.05.027.
- [51] ZHANG J R, LI C Y, GAO X, et al. Microstructure evolution and self-discharge degradation mechanism in  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  primary batteries[J]. *Rare Metals*, 2025, 44(2): 1392-1400. DOI:10.1007/s12598-024-02945-w.
- [52] ZENG J, WANG S P, YU J X, et al. Al and/or Ni-doped nanomanganese dioxide with anisotropic expansion and their electrochemical characterisation in primary  $\text{Li}-\text{MnO}_2$  batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(6): 1585-1591. DOI:10.1007/s10008-013-2372-0.
- [53] ZENG J, WANG S P, LIU Q L, et al. High-capacity V-/Sc-/Ti-doped  $\text{MnO}_2$  for  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  batteries and structural changes at different discharge depths[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 115-122. DOI:10.1016/j.electacta.2014.01.167.
- [54] 杜孟孟, 常莎, 耿家钰, 等. Ag 包覆  $\text{MnO}_2$  的制备及其作为锂锰一次电池正极材料的性能研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2015, 32(6): 776-781, 853. DOI:10.13482/j.issn1001-7011.2015.07.125
- DU M M, CHANG S, GENG J Y, et al. Preparation of Ag-coated  $\text{MnO}_2$  and its properties used as cathode material for primary  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  batteries[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2015, 32(6): 776-781, 853. DOI: 10.13482/j.issn1001-7011.2015.07.125
- [55] FENG J K, AI X P, CAO Y L, et al. Possible use of non-flammable phosphonate ethers as pure electrolyte solvent for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(1): 194-198. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.10.084.
- [56] YU J, WANG D, WANG G X, et al. Breaking the electronic conductivity bottleneck of manganese oxide family for high-power fluorinated graphite composite cathode by ligand-field high-dimensional constraining strategy[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(8): 2209210. DOI:10.1002/adma.202209210.
- [57] JIANG J, JI H N, CHEN P Y, et al. The influence of electrolyte concentration and solvent on operational voltage of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  primary batteries elucidated by Nernst equation[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 527: 231193. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231193.
- [58] WANG H, JIANG J, CHEN P Y, et al. Lithium-ion and solvent co-intercalation enhancing the energy density of fluorinated graphene cathode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 89: 208-215. DOI:10.1016/j.jechem.2023.10.019.
- [59] LI Q, XUE W R, SUN X R, et al. Gaseous electrolyte additive  $\text{BF}_3$  for high-power  $\text{Li}/\text{CF}_x$  primary batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 482-488. DOI:10.1016/j.ensm.2021.03.024.
- [60] 汤才, 蒋江民, 王新峰, 等.  $\text{Li}/\text{CF}_x$  一次电池研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(4): 1093-1109. DOI: 10.19799/j. cnki. 2095-4239.2022.0720.
- TANG C, JIANG J M, WANG X F, et al. Research progress of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  primary batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(4): 1093-1109. DOI: 10.19799/j. cnki. 2095-4239.2022.0720.
- [61] 杨微, 李治国, 赖彩婷, 等. 新型  $\text{CF}_x$  锂离子电池自放电率的比较研究及其应用建议[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(11): 3742-3753.
- YANG W, LI Z G, LAI C T, et al. Comparative study on self-discharge rate of new  $\text{CF}_x$  lithium primary batteries and recommendations for their use[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(11): 3742-3753.
- [62] SAYAHOPOUR B, HIRSH H, BAI S, et al. Revisiting discharge mechanism of  $\text{CF}_x$  as a high energy density cathode material for lithium primary battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(5): 2103196. DOI:10.1002/aenm.202103196.
- [63] YANG X X, ZHANG G J, BAI B S, et al. Fluorinated graphite nanosheets for ultrahigh-capacity lithium primary batteries[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(7): 1708-1718. DOI: 10.1007/s12598-020-01692-y.
- [64] ZHANG W, DUBOIS M, GUÉRIN K, et al. Effect of curvature on C—F bonding in fluorinated carbons: From fullerene and derivatives to graphite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(6): 1388-1398. DOI:10.1039/b914853a.
- [65] ZHANG Q, TAKEUCHI K J, TAKEUCHI E S, et al. Applications of carbon nanotubes in  $\text{CF}_x$  electrodes for high-power  $\text{Li}/\text{CF}_x$  batteries[J]. *MRS Advances*, 2016, 1(6): 403-408. DOI: 10.1557/adv.2016.51.
- [66] INAGAKI M, TOYODA M, SONEDA Y, et al. Nitrogen-doped carbon materials[J]. *Carbon*, 2018, 132: 104-140. DOI:10.1016/j.carbon.2018.02.024.
- [67] LI W, ZHOU M, LI H M, et al. A high performance sulfur-doped disordered carbon anode for sodium ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(10): 2916-2921.
- [68] LI L Y, WU R Z, MA H C, et al. Toward the high-performance lithium primary batteries by chemically modified fluorinate carbon with  $\delta\text{-MnO}_2$ [J]. *Small*, 2023, 19(26): 2300762. DOI:10.1002/sml.202300762.
- [69] WANG X X, SONG Z Y, WU H, et al. Anion donicity of liquid electrolytes for lithium carbon fluoride batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(47): e202211623. DOI: 10.1002/anie.202211623.
- [70] WANG X X, ZHAO K, WU H, et al. Deciphering cell chemistry of carbon fluoride cathode through borane-type electrolyte additive [J]. *Science China Chemistry*, 2025, 68(7): 3078-3085. DOI: 10.1007/s11426-024-2486-5.

- [71] 杨建航, 冯文婷, 韩俊伟, 等. 锂/钠-氯二次电池的最新进展——从材料构建到性能评估[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(6): 1824-1834.  
YANG J H, FENG W T, HAN J W, et al. Recent advances in rechargeable Li/Na-Cl<sub>2</sub> batteries: From material construction to performance evaluation[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(6): 1824-1834.
- [72] YE X R, SUN Q S, LI H X, et al. Reliability evaluation of Li/SOCl<sub>2</sub> battery for smart electricity meter based on remaining capacity[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1043(3): 032016. DOI:10.1088/1757-899X/1043/3/032016.
- [73] LEE S B, PYUN S I, LEE E J. Effect of the compactness of the lithium chloride layer formed on the carbon cathode on the electrochemical reduction of SOCl<sub>2</sub> electrolyte in Li-SOCl<sub>2</sub> batteries[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(6): 855-864. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00813-1.
- [74] ABRAHAM K M, ALAMGIR M, KILROY W P. Studies of advanced catalysts for Li/SOCl<sub>2</sub> cells[J]. Journal of Power Sources, 1989, 26(3/4): 597-602. DOI:10.1016/0378-7753(89)80185-5.
- [75] HILLS A J, HAMPSON N A. Free lewis acid effects in electrolytes for Li/SOCl<sub>2</sub> cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(2): 211-214. DOI:10.1007/BF01009265.
- [76] 王豪. 电解液调控锂-氟化碳一次电池性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2024.  
WANG H. Electrolyte design for high performance of fluorinated carbon based lithium primary battery[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2024.
- [77] XING H B, LIAO C, YANG Q W, et al. Ambient lithium-SO<sub>2</sub> batteries with ionic liquids as electrolytes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(8): 2099-2103. DOI: 10.1002/anie.201309539.
- [78] HYUN G, LEE M H, LIU H D, et al. Development of a sealed rechargeable Li-SO<sub>2</sub> battery[J]. Advanced Science, 2025, 12(6): 2411598. DOI:10.1002/adv.202411598.
- [79] ZHANG L Q, GUO H L, ZONG W, et al. Metal-iodine batteries: Achievements, challenges, and future[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(11): 4872-4925.
- [80] ZHANG Q, ZENG Y H, YE S H, et al. Inclusion complexation enhanced cycling performance of iodine/carbon composites for lithium-iodine battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, 463: 228212. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228212.
- [81] LU K, HU Z Y, MA J Z, et al. A rechargeable iodine-carbon battery that exploits ion intercalation and iodine redox chemistry[J]. Nature Communications, 2017, 8: 527. DOI:10.1038/s41467-017-00649-7.
- [82] FAEGH E, NG B, LENHART B, et al. Partial deployment of Al in Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline battery anodes to improve the capacity and reversibility[J]. Journal of Power Sources, 2021, 506: 230167. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.230167.
- [83] KOZAWA A, POWERS R A. Electrochemical reactions in batteries. Emphasizing the MnO<sub>2</sub> cathode of dry cells[J]. Journal of Chemical Education, 1972, 49(9): 587. DOI: 10.1021/ed049p587.
- [84] MINAKSHI M. Alkaline-earth oxide modified MnO<sub>2</sub> cathode: Enhanced performance in an aqueous rechargeable battery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(14): 8792-8795.
- [85] MOULAI F, CHERCHOUR N, MESSAOUDI B, et al. Electrosynthesis and characterization of nanostructured MnO<sub>2</sub> deposited on stainless steel electrode: A comparative study with commercial EMD[J]. Ionics, 2017, 23(2): 453-460. DOI: 10.1007/s11581-016-1842-7.
- [86] DE OLIVEIRA G S, CATARINI DA SILVA P R, SCARMINIO I S, et al. Employing PCA and Rietveld refinement on X-ray diffraction data to explore and quantify the crystalline phases in the cathode of depleted Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 308: 128277. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128277.
- [87] KLOB M, RAHNER D, PLIETH W. The effect of alkaline earth titanates on the rechargeability of manganese dioxide in alkaline electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 1997, 69(1/2): 137-143. DOI:10.1016/S0378-7753(97)02603-7.
- [88] HERTZBERG B, SVIRIDOV L, STACH E A, et al. A manganese-doped barium carbonate cathode for alkaline batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(6): A835-A840. DOI: 10.1149/2.083405jes.
- [89] GHAVAMI R K, RAFIEI Z, TABATABAEI S M. Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 934-946. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.10.084.
- [90] STAMM J, VARZI A, LATZ A, et al. Modeling nucleation and growth of zinc oxide during discharge of primary zinc-air batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 136-149. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.05.073.
- [91] RAO P, LIU Y L, SU Y Q, et al. S, N co-doped carbon nanotube encased Co NPs as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130135. DOI:10.1016/j.cej.2021.130135.
- [92] YANG C C, YIN Z Q, WANG T, et al. Hierarchically mesoporous graphene networks modulate homogeneous two-electron redox chemistry for highly reversible and stable zinc-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(43): 2507036. DOI: 10.1002/adfm.202507036.
- [93] WANG Q C, KAUSHIK S, XIAO X, et al. Sustainable zinc-air battery chemistry: Advances, challenges and prospects[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(17): 6139-6190.
- [94] DENG X M, MI Y J, LIU Y H, et al. Co, N co-doped carbon nanosheets coupled with NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient bifunctional oxygen catalyst for Zn-air batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(36): 13452-13459. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.225.
- [95] ZHANG L, DOYLE-DAVIS K, SUN X L. Pt-based electrocatalysts with high atom utilization efficiency: From nanostructures to single atoms[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(2): 492-517.

- [96] LIU X Y, HAN J, DENG J, et al. Prussian blue analogue derived Pd-Co composite bifunctional electrocatalyst for Zn-air battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 154896. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154896.
- [97] SCHRÖDER D, KREWER U. Model based quantification of air-composition impact on secondary zinc air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117: 541-553. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.116.
- [98] JIA N, LIU J, LIU Y P, et al. *In situ* conversion of iron sulfide (FeS) to iron oxyhydroxide ( $\gamma$ -FeOOH) on N, S co-doped porous carbon nanosheets: An efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 558: 323-333. DOI:10.1016/j.jcis.2019.09.083.
- [99] SABZI M, MERSAGH DEZFULI S. A study on the effect of compositing silver oxide nanoparticles by carbon on the electrochemical behavior and electronic properties of zinc-silver oxide batteries[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, 15(6): 1446-1458. DOI:10.1111/ijac.13047.
- [100] VENKATRAMAN M, VAN ZEE J W. A model for the silver-zinc battery during high rates of discharge[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(2): 537-548. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.12.064.
- [101] LIU H T, XIA X, GUO Z P. A novel silver oxide electrode and its charge-discharge performance[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(3): 275-279. DOI: 10.1023/A: 1015541703258.
- [102] TIAN H, ZHANG Z Y, LIU C Y. Construction of needle-like crystalline AgO ordered structures from Ag nanoparticles and their properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(7): 5376-5381.
- [103] LIU H Y, WU Z R, WANG H, et al. Chelating-type binders toward stable cycling and high-safety transition-metal sulfide-based lithium batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(9): 4666-4672.
- [104] SU Q F, LU Y H, LIU S H, et al. Nanonetwork-structured yolk-shell  $\text{FeS}_2$ @C as high-performance cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 140: 433-440. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.08.049.
- [105] WANG J, FANG J J, ZHAO H L, et al. Raspberry-like hierarchical structure  $\text{FeS}_2$  decorated by dual-carbon framework as high-performance cathode for rechargeable lithium batteries [J]. *Carbon*, 2021, 171: 171-178. DOI:10.1016/j.carbon.2020.09.006.
- [106] ZHENG L J, LI S, MA Y H, et al.  $\text{FeS}_2$ /SeS<sub>2</sub> composite with a heterostructure toward high performance in lithium metal batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159315. DOI: 10.1016/j.cej.2025.159315.
- [107] SHEN C, LIU Y Q, SHI Y R, et al. Construction of ion-electron conduction network on  $\text{FeS}_2$  as high-performance cathodes enables all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 85-93. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.09.048.
- [108] MA C T, MA Y H, LI S, et al. Pulse current-induced homogeneous phase nucleation for high-performance conversion-type cathodes[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(6): 6563-6570.
- [109] YAN K, XIA Q, ZOU Y, et al. Advanced lithium/fluorinated carbon secondary batteries realized by nickel-catalysis strategy [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 653: 237695. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237695.
- [110] CHEN P Y, LIU W, WANG H, et al. Semi-Ionic C—F bond enabling fluorinated carbons rechargeable as Li-ion batteries cathodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 649: 255-263. DOI:10.1016/j.jcis.2023.06.108.
- [111] LI D C, YU Y F, LI C L. Enable rechargeable carbon fluoride batteries with unprecedented high rate and long life by oxygen doping and electrolyte formulation[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(47): 2408301. DOI:10.1002/adma.202408301.
- [112] DING Z P, YANG C, ZOU J, et al. Reaction mechanism and structural evolution of fluorographite cathodes in solid-state K/Na/Li batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(3): 2006118. DOI: 10.1002/adma.202006118.
- [113] CHEN G D, LI W D, DU X F, et al. Transforming a primary Li-SOCl<sub>2</sub> battery into a high-power rechargeable system via molecular catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(40): 22158-22167.
- [114] XU Y, WANG M M, SAJID M, et al. Organocatalytic lithium chloride oxidation by covalent organic frameworks for rechargeable lithium-chlorine batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(7): e202315931. DOI: 10.1002/anie.202315931.
- [115] CHEN G D, LIU X, HOU H Q, et al. Regulating reversibility of Li-SOCl<sub>2</sub> batteries by elucidating intrinsic charging conversion strategy[J]. *Science Bulletin*, 2025, 70(2): 140-143. DOI:10.1016/j.scib.2024.10.009.
- [116] 冷杨, 黄硕, 桂凯旋, 等. 聚阴离子 COFs 基复合膜稳定水系锌离子电池负极的研究[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(5): 1900-1909. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.1132.
- LENG Y, HUANG S, GUI K X, et al. Study on polyanionic COFs-based composite separators for stabilizing aqueous zinc-ion battery anodes[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(5): 1900-1909. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.1132.
- [117] XIAO X, ZHANG Z W, WU Y C, et al. Ultrahigh-loading manganese-based electrodes for aqueous batteries via polymorph tuning[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(33): 2211555. DOI:10.1002/adma.202211555.
- [118] WANG Z F, RUAN Z H, LIU Z X, et al. A flexible rechargeable zinc-ion wire-shaped battery with shape memory function[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8549-8557.
- [119] NAM K W, KIM H, CHOI J H, et al. Crystal water for high performance layered manganese oxide cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1999-2009.
- [120] YANG H, ZHOU W H, CHEN D, et al. The origin of capacity fluctuation and rescue of dead Mn-based Zn-ion batteries: A Mn-based competitive capacity evolution protocol[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3): 1106-1118.

- [121] XIE C X, LI T Y, DENG C Z, et al. A highly reversible neutral zinc/manganese battery for stationary energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 135-143.
- [122] QIU M J, SUN P, WANG Y, et al. Anion-trap engineering toward remarkable crystallographic reorientation and efficient cation migration of Zn ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(44): e202210979. DOI:10.1002/ange.202210979.
- [123] CHUAI M Y, YANG J L, TAN R, et al. Theory-driven design of a cationic accelerator for high-performance electrolytic MnO<sub>2</sub>-Zn batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(33): 2203249. DOI: 10.1002/adma.202203249.
- [124] DENG Y Q, WANG H F, FAN M H, et al. Nanomicellar electrolyte to control release ions and reconstruct hydrogen bonding network for ultrastable high-energy-density Zn-Mn battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(36): 20109-20120. DOI:10.1021/jacs.3c07764.

---

## 广告索引

封一 浙江南都电源动力股份有限公司

封二 南方电网电力科技股份有限公司

封三 中储国能(北京)技术有限公司

封四 北京清能互联科技有限公司

后插1 惠州亿纬锂能股份有限公司

后插2 中科海钠科技有限责任公司

后插3 上海交通大学中英国际低碳学院

后插4 广西电化学能源材料与器件科技成果转化中  
试研究基地

后插5 厦门宇电自动化科技有限公司

后插6 北京卫蓝新能源科技有限公司

后插7 天目湖先进储能技术研究院有限公司

后插8 国家电网公司电力科学研究院电池储能技术  
实验室