



面向未来储能的水系铜电池

冯远峰, 朱俊冰, 黄志皓, 倪江锋*, 李亮*

苏州大学物理科学与技术学院, 能源转换材料与物理中心, 前沿材料物理与器件省高校重点实验室, 江苏省先进负碳技术重点实验室, 苏州 215006

* 联系人, E-mail: jeffni@suda.edu.cn; lli@suda.edu.cn

2024-03-29 收稿, 2024-05-01 修回, 2024-05-09 接受, 2024-05-10 网络版发表

国家自然科学基金(52372213, 52172219, 52025028)资助

摘要 有机系电池是当前最成熟的储能电池之一, 其中有机锂电池已在市场上得到广泛应用. 然而, 资源短缺、环境污染和安全性问题等因素限制了有机系电池的进一步发展, 所以研究与发展新型储能电池有很大的实际意义. 近年来, 水系电池以其安全、生态友好、资源丰富和成本低廉等特点受到人们广泛关注. 从20世纪80年代开始, 已经开发出了多种水系电池, 如水系锌、铜、铝、铁等, 这些电池所展现出的巨大潜力使其有可能成为未来一代的安全且环保的新型储能电池. 其中水系铜电池由于具有优良的电化学可逆性以及特殊的变价化学反应而引起人们的广泛兴趣. 本文从铜正极和铜负极的角度来阐述水系铜电池的研究进展, 旨在为水系铜电池的未来储能应用提供参考.

关键词 储能, 铜电池, 水系电解液, 可再生能源

近年来, 我国大力发展风电、光伏、水电为代表的可再生能源^[1]. 但以风电、光伏为代表的可再生能源均具有间歇性、不稳定性等不足, 导致太阳能与风能无法直接并网利用, 必须采用储能的方式. 在当前的大规模储能技术中, 最核心的电化学储能方法是非水锂离子电池技术^[2~4]. 锂离子电池凭借高效率、长寿命、高能量密度以及低维护成本的特点, 其市场规模在最近几年得到了快速的发展^[5~8]. 但有机电解液因其自身易燃性给其使用造成严重隐患. 长期以来, 使用有机电解液锂离子电池着火、燃烧乃至爆炸等事故不断发生, 严重地威胁着人民群众安全与身体健康. 采用水作电解液溶剂, 则可较大幅度地避免电池自燃^[9,10]. 相对于非水电解质, 水系电解液具有如下优势: 离子电导率大, 安全性能强; 不需要无水无氧环境即可实现电池生产、装配和密封, 极大地降低电池生产和技术成本; 便宜易得且环境友好. 水系电池可望在高安全、低成

本大范围储能领域得到广泛运用.

水系锂离子电池概念早在1994年由加拿大著名锂电池科学家Dahn^[11]提出. 近年来, 水系电池概念争相涌现, 各种各样的水系电池体系层出不穷^[9,12]. 其中, 水系锌离子电池因其锌负极具有低氧化还原电位(-0.76 V vs. SHE ; 若无额外说明, 下文中的电位均为相对标准氢电极)、高体积容量(5855 mAh cm^{-3})以及高自然丰度, 已成为所有水系离子电池中蓬勃发展的领域^[13]. 到目前为止, 水系锌离子电池的发展虽然取得了明显进展, 但仍然存在一些挑战. 一个重大挑战就是电池工作时锌电极会出现沉积不均、枝晶生长等现象, 造成电池稳定性低、循环寿命受限. 另外, 析氢反应及副产物的存在也严重降低了电池的效率及安全性. 铜金属比锌金属电化学活性弱, 去水合能低, 上述特点使得它能平整地沉积而不发生枝晶生成等问题. 所以, 铜金属能更好地满足储能设备高安全性及长寿命需求^[14].

引用格式: 冯远峰, 朱俊冰, 黄志皓, 等. 面向未来储能的水系铜电池. 科学通报, 2025, 70: 1218–1229

Feng Y F, Zhu J B, Huang Z H, et al. Aqueous copper batteries for future energy storage (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1218–1229, doi: [10.1360/TB-2024-0336](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0336)

近年来,伴随着水系锌电池的兴起,水系铜电池也逐渐走上国际科学舞台,并取得了一些突破性的进展。鉴于此,本文从铜正极和铜负极的角度来阐述水系铜电池的研究进展(图1),并对这一领域的研究方向及发展前景进行了讨论。深入探讨该领域的最新研究成果,将为开发大规模储能水系铜离子电池的研究工作提供有益参考。尽管水系铜电池存在电化学窗口狭窄和能量密度低等问题,但规模储能时上述缺陷并非不可接受。所以,水系铜电池必将成为今后规模化储能的一个重要发展方向。

1 铜电化学

铜位于元素周期表IB族,最外电子层中只有1个s电子,容易失去而呈现+1价态。由于铜最外层的s电子与次外层d电子能量相差不大,铜还可以失去次外层d轨道中的1个电子而呈现+2价态。值得说明的是,在高温固态时, Cu^+ 能稳定存在;而在酸性溶液中, Cu^{2+} 是最

稳定的价态。这是由于金属 Cu^{2+} 的水合热大于Cu的第二电离势,导致水溶液中的 Cu^+ 即刻歧化成Cu与 Cu^{2+} 。不同于其他水系离子的单一化合价,铜离子可以呈现 Cu^+ 和 Cu^{2+} 两种不同的氧化态。这为铜离子赋予了特殊的电化学特性,即可以开发载流子活性的可充电电池,从而显著提升了储能电池的性能。

铜金属具备众多卓越的性质,其高质量容量(844 mAh g^{-1})和体积容量(7558 mAh cm^{-3})使其作为电极有望进一步提高储能设备的比容量;优异的电导率($58.5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$)不仅有助于降低电池的极化影响,还能在充电和放电过程中减少焦耳热的生成;并且,良好的导热性能够有效地将大规模储能电池在充放电过程中产生的热量快速传递到环境中,保持电池适宜的工作温度。这对提高储能电池的安全性、可靠性具有十分重要的意义。

虽然铜金属在水溶液中具有较大的交换电流密度而不存在明显的枝晶生长问题,但在某些特定领域也

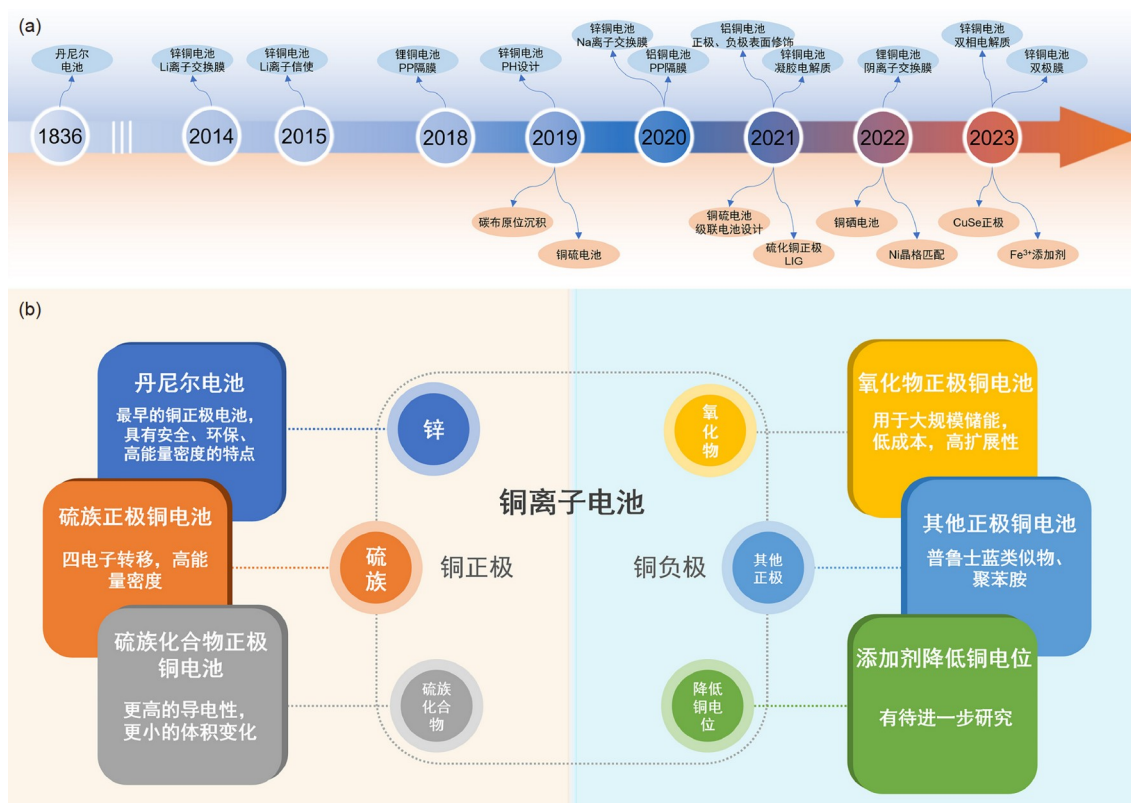


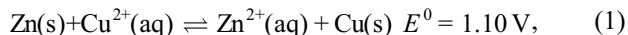
图1 (网络版彩色)铜电池的发展历史及现状。(a)铜电池近10年发表重要文章的时间轴,箭头上半部分为铜正极电池,下半部分为铜负极电池;(b)铜电池的主要类型及其特点

Figure 1 (Color online) The development history and current status of copper batteries. (a) Timeline of significant publications on copper batteries over the past decade, with the upper part of the arrow representing copper cathode batteries, and the lower part representing copper anode batteries; (b) main types of copper batteries and their characteristics

需要对铜的沉积剥离行为进行调控优化来延长铜电极的寿命. 例如, 在电解液中添加磷酸二氢钾可以在铜电极表面诱导形成固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜, 其对称电池在 1 mA cm^{-2} 下可以循环超过 $2800\text{ h}^{[15]}$. 使用聚丙烯腈修饰的碳纸作为负极集流体也是一种有效的方法, 这种被修饰的碳基电极具有低成核过电势、低极化、高亲水性等优点, 可以抑制铜枝晶的生成. 组装的Cu-S电池可以在 10 A g^{-1} 的电流下实现 2745.9 mAh g^{-1} 的高比容量, 并且在1200次循环后仍保持有 1303.3 mAh g^{-1} 的容量^[16]. 不过, 由于金属铜本身优异的电化学可逆性, 铜的电化学沉积剥离行为尚未成为研究的热点.

2 铜正极电池

金属Cu与 Cu^{2+} 之间的标准电位为 $+0.34\text{ V}$, 比很多金属的还原电位都要高, 因此可以用作正极材料. 例如丹尼尔电池, 即锌铜电池, 是一种以锌为负极、铜为正极、硫酸锌与硫酸铜为电解液的电化学电池^[17]. 这款电池是由丹尼尔(Daniell)在1836年首次发明的, 其电化学反应方程式如式(1)所示:



由锌铜两种金属的电势差可知该电池的理论电压为 1.1 V . 此电池主要应用于电报领域, 但在19世纪60年代末期, 被Leclanché电池所替代. 作为一次电池, 丹尼尔电池性能并未表现出明显优势, 只是电池发展史中昙花一现而已^[18]. 近年来, 由于铜电池多元化, 可充电丹尼尔电池等以铜作正极的电池应运而生.

2.1 利用 Cu^{2+}/Cu 反应的铜正极

常规的丹尼尔电池因铜离子穿梭效应而不能充电, 要把丹尼尔电池设计成可充电电池的关键就是铜离子穿梭. 造成这一问题的主要原因在于溶液中铜离子与锌电极接触, 因此会直接反应, 解决这一问题的方案主要有两种: 其一是把电解液一分为二, 含铜离子电解液与锌电极分离; 其二是将铜离子限制在电解液中, 使得锌电极与铜离子接触点尽量少.

要将水系电解液一分为二需要用到离子交换膜. 离子交换膜分为阳离子交换膜和阴离子交换膜, 它们各自具有相应的选择性. 使用阳离子交换膜(锂离子交换膜^[19,20]、钠离子交换膜^[21])配合适当的电解质添加剂(Li_2SO_4 、 Na_2SO_4)可以有效防止铜离子穿梭, 而加入未

参与电极反应离子使电池过电势增加, 倍率性能降低. 利用图2(a)展示的阴离子交换膜, 研究者可以直接使用电解液中的阴离子(如 SO_4^{2-}), 而无需加入其他离子, 从而实现电荷的交换, 该材料的性能明显优于阳离子交换膜. 并且当与合适的电解液添加剂(Na_2EDTA)结合使用时, 还能进一步抑制铜电极产生的其他不良反应^[22]. 图2(b)展示了一种特殊的双极膜离子交换膜, 这种膜是由阳离子和阴离子交换膜共同组成的, 并且它的两侧分别允许 H^+ 和 OH^- 通过, 可以在双极膜两侧引入不同pH的水性电解液, 从而实现电池两极在不同的pH环境下工作. 在碱性条件下, 锌电极的电位为 -1.22 V . 通过在锌的负极部分加入碱性电解液, 以及在铜的正极部分加入中性电解液, He等人^[23]制造出工作电压为 1.56 V 的水基锌铜电池, 有效提高了电池的能量密度.

采用离子交换膜导入当然能很直观地实现可逆丹尼尔电池的制作, 但离子交换膜导入将导致技术成本增加. 除了使用离子交换膜以外, 有一种方法可以实现正负极电解质的分离, 就是使用双相电解质, 如图2(c~e)所示^[24]. 用有机电解质浸泡锌电极, 铜电极仍处于水系电解质中, 并采用氯化铜与高浓度氯化锌的混合液为电解质对铜电极进行处理. 氯化锌含量达 15 mol/L 或更高时, 水系电解液中铜离子生成的铜-水-氯络合物会阻碍铜离子向有机相迁移, 由此对铜离子穿梭效应产生了抑制作用. 通过使用氯离子作为两相间的电荷传递离子, 可以优化可逆丹尼尔电池的循环性能. 此外, 这种利用高浓度盐进行去溶剂化以达到相分离的方法, 也可以扩展到其他使用氯离子作为电解质的电池中, 并且效果比直接用离子交换膜要好. 另一种可行的方法是使用水凝胶^[25]或者固态电解质^[26], 在电极反应发生时, 两层含有硫酸钠的丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物水凝胶可以分别结合生成的铜离子和锌离子, 使得它不像液态电解质那样自由流动而利用凝胶电解质中钠离子为导电离子, 这时还可以不需要隔膜就能实现基于水基电解质的可逆丹尼尔电池.

当采用酸性或者中性的水系电解液时, 锌铜电池所面临的最大问题就是由于铜离子穿梭而导致的活性物质含量降低以及锌电极微短路, 而碱性电解液则不存在这种问题, 这是由于铜离子、锌离子会在碱性条件下产生氢氧化物沉淀. 图2(f)显示了在酸性情况下的丹尼尔电池、带盐桥的丹尼尔电池以及在碱性电解质中改良可逆的锌铜电池. 碱性锌铜电池电解液中, 铜离子溶解度有限, 大大减缓了其穿梭效应. 在碱性电解液

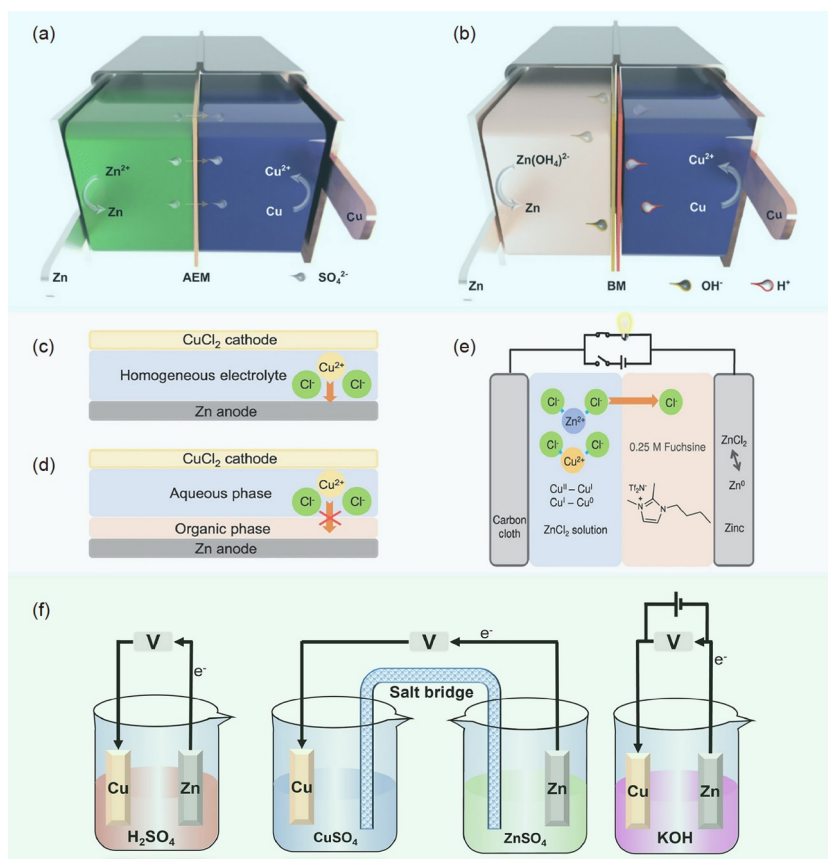


图2 (网络版彩色)可充型的锌铜电池(丹尼尔电池)示意图。(a)使用阴离子交换膜的丹尼尔电池;(b)使用双极膜的丹尼尔电池^[23];(c)未引入有机界面的丹尼尔电池;(d)引入有机界面的丹尼尔电池;(e)具有双相电解质的丹尼尔电池^[24];(f)从左到右分别为使用酸性电解液、带盐桥的不可逆丹尼尔电池和使用碱性电解液的可逆丹尼尔电池

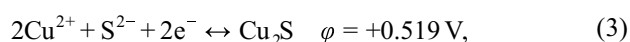
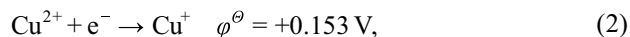
Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the rechargeable zinc-copper battery (Daniell cell). (a) Daniell cell using an anion exchange membrane; (b) Daniell cell using a bipolar membrane^[23]; (c) Daniell cell without an organic interface; (d) Daniell cell with an organic interface; (e) Daniell cell with biphasic electrolyte^[24]; (f) from left to right, the cells are with acidic electrolytes, with a salt bridge irreversible Daniell cell, and with an alkaline electrolyte reversible Daniell cell

的作用下,铜电极与锌电极之间的电极反应发生了变化。在碱性条件下,铜的电位降低到 -0.22 V ,与此同时,锌的电位也降至 -1.22 V ,两者配对还能产生约 1 V 的理论电压^[27]。

2.2 利用 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 反应的铜正极

丹尼尔电池的铜正极利用 Cu^{2+}/Cu 反应,该电极电位为 $+0.34\text{ V}$;另一方面,我们也可以利用 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 反应,但该电极电位仅有 $+0.153\text{ V}$ (式(2)),这导致全电池的电压不够高。为了解决这个难题,Wu等人^[28]采用硫作为辅助材料以实现此目的。研究表明,与 MnO_2 和 PbO_2 的储铜机理不同的是,S电极与Cu金属会发生一系列的转化反应,从S转化为 CuS ,然后进一步转化为 Cu_2S (如反应式(3))。大多数载流子离子如 Li^+ 、 Na^+ 、

Zn^{2+} 在嵌入主体晶格中并不发生进一步的还原,而 Cu^{2+} 离子却有独特之处,其在 CuS 到 Cu_2S 的转化中会从 Cu^{2+} 还原到 Cu^+ ^[28]。这种独特的载流子氧化还原活性可以实现四电子的转移反应,为S电极提供具有高达 3044 mAh g^{-1} 的理论容量。



$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}. \quad (4)$$

而且,由于 Cu_2S 在水中的溶解度极低, Cu^+ 在电解液中的浓度很低,根据能斯特公式(式(4)),此时 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 反应的电极电位将升高。当电解液中 Cu^{2+} 离子浓度为

1 mol/L时, 根据CuS的 $K_{sp}=6.3\times 10^{-36}$ 可以计算出溶液中存在的 S^{2-} 的浓度为 $[S^{2-}]=6.3\times 10^{-36}$ mol/L, 再通过 Cu_2S 的 $K_{sp}=2.5\times 10^{-48}$ 计算得出 Cu^+ 的浓度为 $[Cu^+]=6.3\times 10^{-7}$ mol/L. 将上述数据代入式(4), 可以计算得出 $\varphi=+0.519$ V, 超过了 Cu^{2+}/Cu 反应的电势.

然而, S正极存在导电性差、储能过程体积膨胀剧烈的问题. 针对以上问题, 研究人员开发了多种策略, 典型的就使用其他硫族元素代替S, 例如Se和Te. 单质Se和S具有相似的化学性质, 但是S是绝缘体, 而Se是半导体. Se的高电导率可以实现更高的活性物质负载和承受更大的充放电倍率, 而且, Cu_2Se 的溶度积常数比 Cu_2S 更低, 这可以进一步升高 Cu^{2+}/Cu^+ 反应的氧化还原电位, 提高电池工作电压^[29]. 如图3(a)所示, Cu-Se反应和Cu-S反应类似, 主要为Se到CuSe再到 Cu_3Se_2 的连续转化, 过程涉及 Cu_3Se_2 等中间产物^[30,31]. 类似地, 单质Te具有更高的电导率, 从而可降低导电添加剂的使用量. Te电极储铜的过程也涉及 Cu^{2+} 到 Cu^+ 的还原, 但具体过程稍有差异. 原位同步辐射X射线衍射测试表明, 放电

时, Te电极反应为Te到 $Cu_{2.72}Te_2$ 再到 Cu_7Te_4 的两步反应, 而充电时则为 Cu_7Te_4 到Te的一步反应. Sun等人^[32]通过添加聚乙二醇抑制水分子的反应活性和添加抗坏血酸保护Te电极不被氧化, 从而实现Cu-Te在20 A g⁻¹的高电流密度下2000次稳定循环.

S电极在储铜时存在着可逆性差和多硫化物穿梭的问题. 这个过程与锂硫电池具有相似之处^[33,34], 二者都涉及硫化物的多步转化和多硫化物穿梭. 为了解决多硫化物穿梭问题, 我们组提出了硫族化合物代替硫族单质作为正极的思路. 与S、Se相比, CuS和CuSe具有更高的电子电导率和更小的体积变化, 有助于提高电池的功率和循环稳定性. 我们设计了基于CuS纳米片阵列的水性Cu-CuS电池系统, CuS电极具有510 mAh g⁻¹的可逆容量, 并且在7.5 A g⁻¹的高电流密度下仍然保持497 mAh g⁻¹的容量. 此外, 我们对Cu-CuS电池在充放电过程中的反应机理进行了深入研究, 揭示了CuS在反应过程中存在CuS到 Cu_7S_4 和 Cu_2S 的可逆转变^[35]. CuS正极的储铜性能也得到了其他研究者的发展, 例如利

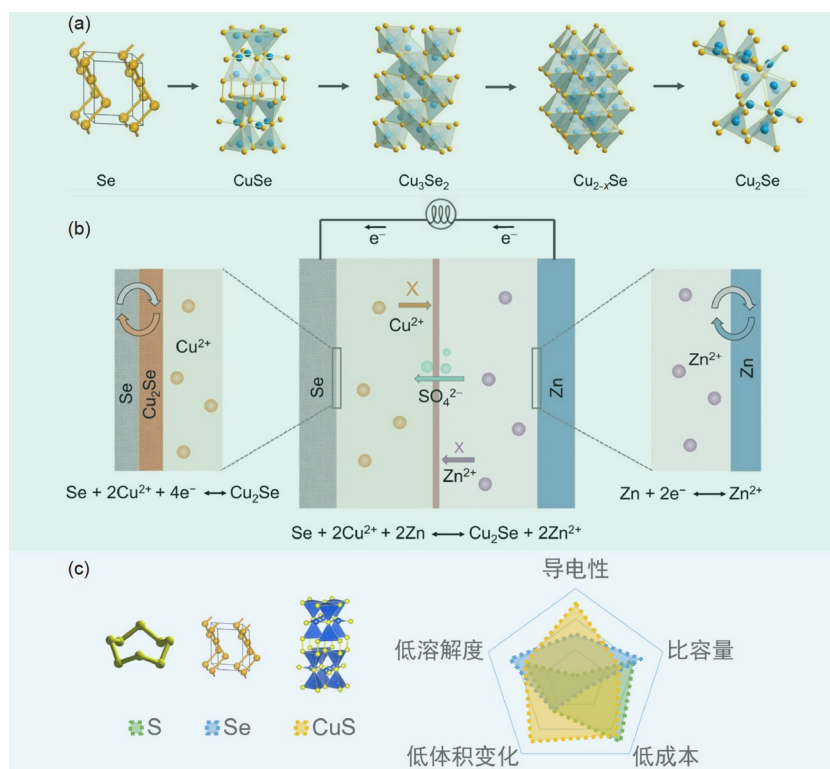


图3 (网络版彩色)具有铜离子氧化还原活性的铜负极电池. (a) Se在储铜过程的结构转化过程示意图; (b) 与Zn负极耦合的Cu-Se电池示意图^[30]; (c) S、Se、CuS三种典型硫族电极材料的储铜性能综合对比

Figure 3 (Color online) Copper anode batteries with copper ion redox activity. (a) Schematic diagram of the structural transformation process of Se during copper storage; (b) schematic diagram of a Cu-Se battery coupled with a Zn anode^[30]; (c) comparative overview of copper storage performances of three typical chalcogen electrode materials: S, Se, and CuS

用预铜策略原位形成CuS电极可以提高电池耐用性^[36], 利用激光诱导石墨烯可以进一步改进正极电导率^[37]. 进一步, 我们采用Se取代的策略来提升CuS的储铜性能^[38]. 对CuS_{1-x}Se_x电极的研究发现, Se与S的阴离子交换不仅抑制了相变, 而且降低了电子和离子传输的能垒, 加速了铜离子存储和反应. CuS_{0.5}Se_{0.5}的纳米片可提供491 mAh g⁻¹的高容量, 并在20 A g⁻¹的高倍率下保留有80%的初始容量. 近期的研究表明, 如果采用CuSe正极, Cu-CuSe水系电池可以实现30000次的稳定循环, 而且容量保持率高达90%^[39]. 由于高倍率和长循环性能对大规模储能尤为重要, 这类体系将是未来水系铜电池的重要发展方向. 其他硫族化合物如Ag₂S^[40]和ZnS^[41]也在铜电池中得到了研究, 但目前还存在着成本和性能的系列问题. 当然, 硫族化合物储铜时存在输出电压低的问题, 此问题可以通过将Cu-S(或者Cu-CuSe)电池与Zn-Cu电池耦合来解决^[42]. 图3(b)展示了这类耦合电池设计的示意图^[30]. 图3(c)则展示了上文中提到的3种硫族正极材料的特点, 综合成本和性能考虑, CuS电极相比S电极和Se电极是更好的选择. 为了实现S电极在大规模储能中的应用, 可以综合使用CuS正极和多电池集成设计, 这样可以在控制成本的基础上获得符合需求的电压和能量密度.

此外, 由于卤素X(X=Cl, Br, I)与铜的相互作用, 卤素材料也可以作为潜在的正极材料. 例如以Cl₂作为正极时, 电解液中的Cl⁻离子可以与Cu⁺离子络合, 可以将Cu⁺/Cu氧化还原电位降低至-0.28 V, Cu-Cl₂则可以实现1.3 V的工作电压^[43]. 当以I₂为正极并在电解液中添加Cl⁻离子时, Cu²⁺离子参与I₂的氧化还原反应形成CuI, 而Cl⁻离子激活I₂/ICl氧化还原对, 从而实现I₂的六电子转移^[44]. 利用30 mol/L氯化胆碱加1 mol/L CuCl₂组成的氯化亚铜络合物电解质, 研究者甚至可以实现Cu³⁺/Cu²⁺和Cu²⁺/Cu⁺的氧化还原转换^[45]. 上述研究都为铜离子电池的发展提供了新的思路, 但仍需进一步的探索.

2.3 其他可充电铜正极电池

水中电化学稳定窗口窄(1.23 V), 限制了铜作正极水系电池的工作电压. 如要想得到高电压铜正极电池, 就必须采用电化学稳定窗口较宽的电解质和电位较低的负极材料, 例如使用搭配有机电解液的锂金属负极或铝金属负极. 然而, 在有机电解液中使用的隔膜与在水系电解液中使用的隔膜存在差异, 因此研究人员尝试了不同类型的隔膜: LISICON膜^[46]、聚丙烯隔

膜^[47,48]、阴离子交换膜^[49,50]、Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃(LATP)固态中间层^[51]等, 以上隔膜以不同的机理对铜离子的穿梭效应加以抑制^[52], 只是其性能各有差别(图4). 通过电解质改性、电极表面修饰、隔膜改进等工作, 可以实现寿命更长的可充放电铝铜电池^[53,54]. 将锂和铝这些具有较低氧化还原电位的金属引入到铜电池中, 必须配以有机电解液来提高其工作可行性. 有机电解液体系超出了本文的范畴, 在此不做深入讨论, 但相关研究可以为铜电池的开发带来助益. 值得一提的是, 随着“盐包水”水系电解液的提出和发展^[55,56], 高浓度的水系电解液也可以代替有机电解液, 从而推动水系铜电池的进一步发展及实际应用.

综上所述, 对于铜正极电池所出现的问题, 我们总结了一些解决方法. 水系铜正极电池使用适当的离子选择性隔膜能够有效地减缓Cu²⁺离子的穿梭效应, 从而带来一些性能上的提高. 在采用S、Se等硫族元素作为正极材料的研究中, 通过提升Cu²⁺/Cu⁺氧化还原对的对位, 可有效增强其作为正极的竞争力. 尽管采用锂、铝和钠金属作负极有利于提升电池工作电压, 但目前它们依然高度依赖于有机电解质, 这将加大安全风险并影响电池环保特性. 所以, 铜正极电池未来的发展路径应集中在绿色环保、安全性高的水系电池方面, 并致力于提高电池循环寿命及安全性能. 这一进程, 既是技术创新的表现, 也是我国高质量发展可再生能源的强力支撑.

3 铜负极电池

我们已经探讨了将铜应用于正极时的多种电池体系, 并且讨论了如何避免铜离子穿梭问题的各种策略. 研究表明, 基于铜正极的水系电池在大规模储能应用方面具备较大的商业化潜力. 另一方面, 当与标准电势很高的电极配对时, 铜金属也可以作为电池的负极. 在这类电池中, 由于不存在其他的阳离子, 因此困扰丹尼尔电池的铜离子穿梭问题将迎刃而解. 鉴于铜较高的氧化还原电位, 可以利用高电位的正极材料如MnO₂和PbO₂. 在酸性电解液中, MnO₂/Mn²⁺的氧化还原电位高达+1.23 V, 其与铜负极配对仍然可以得到0.89 V的工作电压. PbO₂/PbSO₄的电极电势达到1.69 V, 其与铜负极配对后仍然具有1.35 V的理论电压.

采用高电位正极材料和铜负极匹配的电池具有相对简单的电极反应, 其负极涉及铜的沉积与剥离, 而正极反应则依赖于正极材料的种类而展现出各异特性.

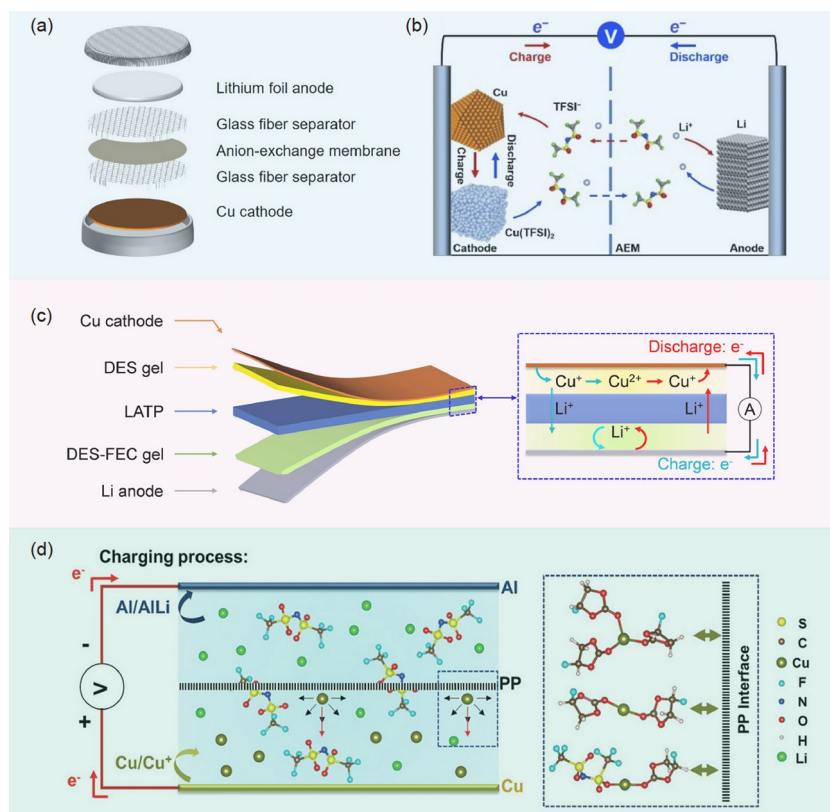
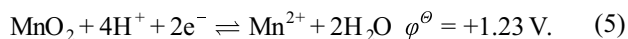


图4 (网络版彩色)其他类型的铜正极电池。(a) 扣式锂铜电池示意图; (b) 锂铜电池的原理图^[50]; (c) 使用LATP隔膜的锂铜电池^[51]; (d) 使用PP隔膜的铝铜电池原理图^[53]

Figure 4 (Color online) Other types of copper cathode batteries. (a) Schematic diagram of a button-type lithium-copper battery; (b) principle diagram of a lithium-copper battery^[50]; (c) lithium-copper battery using LATP separator^[51]; (d) principle diagram of an aluminum-copper battery using PP separator^[53]

典型的正极材料包括过渡金属氧化物如 MnO_2 和 PbO_2 ，其不仅具有高氧化还原电位，而且其结构能够允许部分铜离子的嵌入脱出。下面以 MnO_2 为例，详细介绍其特点和工作原理。 MnO_2 电极反应主要是 MnO_2 的溶解和沉积，其电极反应方程式为



由于 MnO_2 电极反应需要酸性环境，因此Cu- MnO_2 电池的电解液一般为 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{MnSO}_4$ 混合溶液，其中 H_2SO_4 可以提供酸性环境并防止铜电极被氧化， MnSO_4 可以减少 MnO_2 电极循环过程中的损失。除此之外，在较大的电流密度下还会出现 H^+ 和 Cu^{2+} 的嵌入和脱出，这部分副反应带来的容量不稳定。直接使用 MnO_2 作为正极、Cu片作为负极可以制备得到可用的电池。为了降低成本并便于控制参数，可以通过在碳布上利用 MnSO_4 溶液原位生成 MnO_2 ^[57]。如图5(a)所示，这种方法可以通过调节电极上活性物质的负载量占比来

提升其能量密度，这对规模化储能的产业化是非常重要的^[58]。虽然原位生成的正极非常方便，但是同时也带来了一些问题： MnO_2 方面，由于充放电中不可避免的 Mn^{3+} ，溶液中的 Mn^{3+} 会导致活性物质的损失，其原因主要是溶解的 Mn^{3+} 会发生歧化反应，导致正极外部生成非活性 MnO_2 。这些 MnO_2 在后续循环中无法得到利用，因此导致电池库仑效率和循环寿命的减少，这对长期的大规模储能影响极大。解决办法为在电解液中添加 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原介体，其可以将 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} ，防止其发生歧化，图5(b)展示了其作用原理^[59]。除了Cu- MnO_2 电池之外，牛志强团队^[60]还开发了Cu- PbO_2 电池。他们选择与Cu具有高晶格匹配的Ni基板来支撑Cu负极，这种匹配提高了铜负极的沉积/剥离可逆性、降低了成核过电位，并在镍基底上实现了均匀致密的铜沉积。该策略下的Cu- PbO_2 电池经过200次充放电循环后仍表现出99.3%的容量保持率。

除金属氧化物外，正极材料还可选用普鲁士蓝类

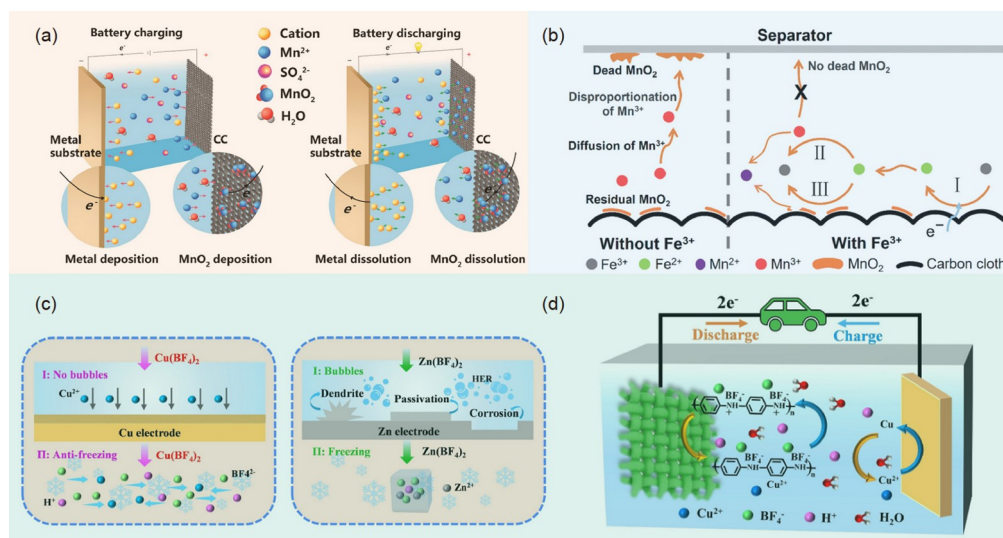


图5 (网络版彩色)一些典型的铜负极电池。(a)在碳布上原位生成 MnO_2 的示意图^[58]；(b)利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 抑制 Mn^{3+} 歧化反应^[59]；(c)铜电极和锌电极的性能差别；(d) Cu-PANI电池示意图^[61]

Figure 5 (Color online) Some typical copper anode batteries. (a) Schematic diagram of *in situ* generation of MnO_2 on carbon cloth^[58]; (b) utilizing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ to suppress the disproportionation reaction of Mn^{3+} ^[59]; (c) performance differences between copper and zinc electrodes; (d) schematic diagram of a Cu-PANI battery^[61]

似物^[62]，该类似物具有空腔结构，可实现铜离子嵌入与脱出，并且溶液中的大量铜离子可以缓解酸性电解液中普鲁士蓝类似物过渡金属离子的溶出，但是高成本对大规模储能不利。当然，一些导电聚合物也可以作为铜电池的正极材料。如图5(c, d)所示，Cu-PANI(聚苯胺)电池配合 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 电解质的使用能够展现出卓越的低温表现，并拥有高功率密度、高能量密度等特点，能在特殊环境下达到稳定工作^[61]。也可通过铜电池与氢能源相结合来达到可再生能源充分利用的目的^[63]，该设计为电网能量存储与转化提供了一种新的思路，显示出铜电池应用于可再生能源中的潜能。

另一方面，我们也可以通过降低 Cu^{2+}/Cu 电位来扩展铜负极全电池的电压。添加适当的添加剂作为配位可以改变电解质中金属离子的溶剂化结构，从而降低对应电极的电位。这种策略在其他电池体系已有详细的研究^[64,65]。在铜负极方面，使用合适的电解液添加剂也可以实现类似的效果，但是相关研究当前仍然空缺，有待研究者的进一步努力。

4 总结和展望

综上，本文对水系铜电池的研究进展进行了系统的回顾，并对金属铜优异的电化学特性进行了深入讨论，同时也对铜离子所特有的变价化学反应对电池所

产生的影响进行了剖析。铜金属用作电极材料所具有的优良特性表现在它具有高导电性、化学稳定性好等特点。此外，电池中铜离子的变价反应也给电池带来附加电荷储存容量。这些性能为水系铜电池实现长寿命、高效能打下坚实基础。在以往的研究中，研究人员不仅深入探讨了铜电极的相关电极材料，还在电极结构与性能优化上做了很多工作。他们采用了隔膜设计、元素取代和表面修饰等多种方法，有效地增强了电极的稳定性，进而明显提升了电池的性能表现。这些研究结果为水系铜电池在可再生能源存储和其他方面的应用奠定了扎实的研究基础。

可以预见，水系铜电池将来将在能源存储领域扮演重要角色，如图6所示。例如，可充电锌铜电池因其环境友好性、低成本以及良好的化学稳定性，在储能领域显示出巨大的应用潜力。在可再生能源系统，如风能和太阳能发电中，可充电锌铜电池可以作为关键的能量缓冲媒介，提高系统的整体能效和可靠性。此外，与传统的铅酸电池或锂离子电池相比，锌铜电池的环境影响较小，且原料来源广泛，有助于降低电池的生产和回收成本。采用CuS作为正极材料的电池展现了较高的储能容量，当CuS与锌电极配对时，可以实现适宜的电压输出。此类电池不仅成本相对较低，而且其电极反应稳定，这使得其特别适合于大规模储能应用。当然，这



图 6 (网络版彩色)水系铜电池在未来大规模储能中的应用场景

Figure 6 (Color online) Application scenarios of aqueous copper batteries in future large-scale energy storage

些体系的实际应用还存在着诸多问题。深刻认识材料-结构之间的交互作用, 并不断创新电极设计及电解液优化等技术, 是进一步提高电池能量密度、循环寿命

及安全性的关键。这些创新性研究为清洁能源技术提供了可持续的有力支撑, 促进了中国能源行业向更加可持续发展的方向发展。

参考文献

- Ni J. Electrochemistry in China R & D—Status and forecast. *J Solid State Electrochem*, 2023, 27: 1289
- Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- Grey C P, Hall D S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—A 2030 vision. *Nat Commun*, 2020, 11: 6279
- Whittingham M S. Lithium batteries: 50 Years of advances to address the next 20 years of climate issues. *Nano Lett*, 2020, 20: 8435–8437
- Qi S H, Wang Z S, Guo K L, et al. Progress on wide-ranging temperature electrolytes for lithium batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2937–2949 [戚世翰, 王中升, 郭康隆, 等. 宽温域锂电池电解液研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2937–2949]
- Liu J, Miao Z C, Wang Q Y. Data-driven full life-cycle state parameter assessment of Li-ion batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 644–655 [柳杰, 苗宗成, 王清云. 数据驱动的锂离子电池全生命周期状态参数评估. 科学通报, 2023, 68: 644–655]
- Jin R, Wang H W, Lu J L. Design of advanced energy-related materials via atomic layer deposition (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3670–3690 [金瑞, 王恒伟, 路军岭. 基于原子层沉积技术的先进能源材料设计. 科学通报, 2023, 68: 3670–3690]
- Fang C C, Xu X F, Zhang X Y, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3335–3352 [方晨晨, 许雪凤, 张校源, 等. 氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展. 科学通报, 2023, 68: 3335–3352]
- Kim H, Hong J, Park K Y, et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11788–11827
- Liang G, Mo F, Ji X, et al. Non-metallic charge carriers for aqueous batteries. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 109–123
- Li W, Dahn J R, Wainwright D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, 264: 1115–1118
- Liang Y, Yao Y. Designing modern aqueous batteries. *Nat Rev Mater*, 2022, 8: 109–122
- Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery. *Angew Chem*, 2012, 124: 957–959
- Zhu S, Wang Q, Ni J. Aqueous transition-metal ion batteries: Materials and electrochemistry. *EnergyChem*, 2023, 5: 100097
- Sun Y, Yao Z, Lei Q, et al. Ultrahigh-speed aqueous copper electrodes stabilized by phosphorylated interphase. *Adv Mater*, 2023, 35: 2305087
- Yan H, Yang Z, Xu C, et al. Controllable C-N site assisting observable potential difference for homogeneous copper deposition in aqueous Cu-S batteries. *Energy Storage Mater*, 2022, 48: 74–81
- Thomson W. A constant form of Daniell's battery. *Nature*, 1871, 3: 350–351
- Martins G F. Why the daniell cell works! *J Chem Educ*, 1990, 67: 482
- Zhang H, Yang T, Wu X, et al. Using Li^+ as the electrochemical messenger to fabricate an aqueous rechargeable Zn–Cu battery. *Chem Commun*, 2015, 51: 7294–7297

- 20 Dong X, Wang Y, Xia Y. Re-building Daniell cell with a Li-ion exchange film. *Sci Rep*, 2014, 4: 6916
- 21 Jameson A, Khazaeli A, Barz D P J. A rechargeable zinc copper battery using a selective cation exchange membrane. *J Power Sources*, 2020, 453: 227873
- 22 Song X, Wang C, Wang D, et al. Electrolyte additive enhances the electrochemical performance of Cu for rechargeable Cu//Zn batteries. *J Energy Chem*, 2023, 77: 172–179
- 23 He Z, Guo J, Xiong F, et al. Re-imagining the Daniell cell: Ampere-hour-level rechargeable Zn–Cu batteries. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 5832–5841
- 24 Xu C, Lei C, Li J, et al. Unravelling rechargeable zinc-copper batteries by a chloride shuttle in a biphasic electrolyte. *Nat Commun*, 2023, 14: 2349
- 25 Mypati S, Khazaeli A, Barz D P J. A novel rechargeable zinc–copper battery without a separator. *J Energy Storage*, 2021, 42: 103109
- 26 Girija T C, Virkar A V. Low temperature electrochemical cells with sodium β'' -alumina solid electrolyte (BASE). *J Power Sources*, 2008, 180: 653–656
- 27 Zhu Q, Cheng M, Zhang B, et al. Realizing a rechargeable high-performance Cu–Zn battery by adjusting the solubility of Cu^{2+} . *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1905979
- 28 Wu X, Markir A, Ma L, et al. A four-electron sulfur electrode hosting a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ redox charge carrier. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12640–12645
- 29 Zhang J, Zhang X, Xu C, et al. Four-electron transfer reaction endows high capacity for aqueous Cu–Se battery. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2103998
- 30 Dai C, Hu L, Chen H, et al. Enabling fast-charging selenium-based aqueous batteries via conversion reaction with copper ions. *Nat Commun*, 2022, 13: 1863
- 31 Sandstrom S K, Jiang H, Lucero M, et al. Reversible electrochemical conversion from selenium to cuprous selenide. *Chem Commun*, 2021, 57: 10703–10706
- 32 Sun Y, Zhao Y, Lei Q, et al. Initiating reversible aqueous copper–tellurium conversion reaction with high volumetric capacity through electrolyte engineering. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209322
- 33 Zhu Y, Shi Z, Sun J. Heterogeneous electrocatalysts for lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 68: 399–413 [朱瑜婕, 史子雄, 孙靖宇. 锂硫电池非均相电催化剂. 科学通报, 2022, 68: 399–413]
- 34 Xiong R D, Xiang J W, Li X, et al. Synergistic improvement of the overall performance of lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 1072–1087 [熊润荻, 向经纬, 李想, 等. 锂硫电池综合性能协同提升策略. 科学通报, 2022, 67: 1072–1087]
- 35 Wang Y, Chao D, Wang Z, et al. An energetic CuS–Cu battery system based on CuS nanosheet arrays. *ACS Nano*, 2021, 15: 5420–5427
- 36 Zhao J, Qi Y, Huang T, et al. A high-durability aqueous Cu-S battery assisted by pre-copper electrochemistry. *Nano Res*, 2023, 16: 9553–9560
- 37 Yang Z, Xu C, Yan H, et al. Laser-induced graphene assisting self-conversion reaction for sulfur-free aqueous Cu-S battery. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2103893
- 38 Zhang J, Wang Y, Yu M, et al. Understanding the role of topotactic anion exchange in the robust Cu ion storage of $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 1835–1841
- 39 Wang Y, Wang B, Zhang J, et al. Conversion electrochemistry of copper selenides for robust and energetic aqueous batteries. *Carbon Energy*, 2023, 5: e261
- 40 Liu C, Yang C, Liu Y. Aqueous metal-sulfide battery with enhanced stability achieved by a four-electron Ag_2S electrode with a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ redox charge carrier. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 323–329
- 41 Yao C, Cheng J, Ma C, et al. Copper activation enabling reversible aqueous Cu–ZnS battery chemistry. *Chem-Eur J*, 2023, 29: e202300331
- 42 Dai C, Hu L, Jin X, et al. A cascade battery: Coupling two sequential electrochemical reactions in a single battery. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105480
- 43 Zhang X, Wei H, Li S, et al. Manipulating coordination environment for a high-voltage aqueous copper-chlorine battery. *Nat Commun*, 2023, 14: 6738
- 44 Bi S, Wang H, Zhang Y, et al. Six-electron-redox iodine electrodes for high-energy aqueous batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202312982
- 45 Duan Z, Zhao J, Qi Y, et al. An aqueous copper battery enabled by $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ and $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ redox conversion chemistry. *Chem Commun*, 2022, 58: 10076–10079
- 46 Wang Y, Zhou H. A new type rechargeable lithium battery based on a Cu-cathode. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1834–1837
- 47 Huang Y, Zhang W, Li S, et al. Activate metallic copper as high-capacity cathode for lithium-ion batteries via nanocomposite technology. *Nano Energy*, 2018, 54: 59–65
- 48 Xue K, Wang H, Lee P K, et al. Chelating polymer-coated separators with a BaTiO_3 filler to improve reversibility and round-trip efficiency of a 3.3 V copper–lithium battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 47449–47457
- 49 Xue K, Zhao Y, Lee P, et al. Poly(ionic liquid) as an anion exchange membrane for a 3.3 V copper–lithium battery. *Energy Environ Mater*, 2023, 6: e12395

- 50 Yu M, Sui Y, Sandstrom S K, et al. Reversible copper cathode for nonaqueous dual-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202212191
- 51 Wang H, Wang C, Zheng M, et al. A shuttle-free solid-state Cu–Li battery based on a sandwich-structured electrolyte. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202214117
- 52 Wang H, Yu D Y W. 3 V Cu–Al rechargeable battery enabled by highly concentrated aprotic electrolyte. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 4936–4942
- 53 Wang H, Sun Y, Li M, et al. Engineering solvation complex–membrane interaction to suppress cation crossover in 3 V Cu–Al battery. *Small*, 2020, 16: 2003438
- 54 Wang H, Xue K, Su B, et al. Achieving reversible Cu–Al batteries by reducing self-discharge and side reactions. *Electrochim Acta*, 2021, 388: 138595
- 55 Suo L, Borodin O, Gao T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 2015, 350: 938–943
- 56 Yang C, Chen J, Ji X, et al. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion–intercalation chemistry in graphite. *Nature*, 2019, 569: 245–250
- 57 Wang M, Chen N, Zhu Z, et al. Electrode-less MnO₂-metal batteries with deposition and stripping chemistry. *Small*, 2021, 17: 2103921
- 58 Liang G, Mo F, Li H, et al. A universal principle to design reversible aqueous batteries based on deposition–dissolution mechanism. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901838
- 59 Ye X, Han D, Jiang G, et al. Unraveling the deposition/dissolution chemistry of MnO₂ for high-energy aqueous batteries. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 1016–1023
- 60 Cai H, Bi S, Wang R, et al. A lattice-matching strategy for highly reversible copper-metal anodes in aqueous batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202205472
- 61 Yan C, Chen Z, Huang H, et al. Spontaneous proton chemistry enables ultralow-temperature and long-life aqueous copper metal batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202300523
- 62 Liang G, Mo F, Yang Q, et al. Commencing an acidic battery based on a copper anode with ultrafast proton-regulated kinetics and superior dendrite-free property. *Adv Mater*, 2019, 31: 1905873
- 63 Huang J, Guo Z, Dong X, et al. Low-cost and high safe manganese-based aqueous battery for grid energy storage and conversion. *Sci Bull*, 2019, 64: 1780–1787
- 64 Ernould B, Sieuw L, Barozzino-Consiglio G, et al. Negative redox potential shift in fire-retardant electrolytes and consequences for high-energy hybrid batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 7879–7885
- 65 Li H, Tang Y, Liu G, et al. Hetero-solvation-diluted strongly-coordinated Zn²⁺-cosolvent pairs downshifting Zn electrode potential for high-voltage hybrid batteries. *Small Methods*, 2023: 2301081

Summary for “面向未来储能的水系铜电池”

Aqueous copper batteries for future energy storage

Yuanfeng Feng, Junbing Zhu, Zhihao Huang, Jiangfeng Ni^{*} & Liang Li^{*}

Jiangsu Key Laboratory of Advanced Negative Carbon Technologies, Jiangsu Key Laboratory of Frontier Material Physics and Devices, Center for Energy Conversion Materials & Physics (CECMP), School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: jeffni@suda.edu.cn; lli@suda.edu.cn

In the realm of energy storage technologies, organic-based batteries, with lithium-ion variants in particular, have emerged as some of the most widely adopted solutions in the current market. These batteries have played a pivotal role in powering a vast array of applications, from mobile devices to electric vehicles, thereby marking a significant milestone in the evolution of energy storage technologies. Despite their widespread adoption and maturity, the advancement of lithium-ion and other organic-based batteries faces considerable challenges. These challenges include, but are not limited to, the scarcity of resources required for their production, significant environmental pollution concerns associated with their lifecycle, and notable safety risks stemming from their chemical and physical properties. The landscape of large-scale energy storage technologies is diverse, encompassing traditional methods like pumped hydro storage and newer technologies including flywheels, compressed air, and electrochemical storage solutions. Among these, electrochemical storage, predominantly non-aqueous lithium-ion batteries, has dominated over 95% of new energy storage installations. These batteries are celebrated for their efficiency, longevity, high energy density, and low maintenance costs, all of which contribute to their rapid market growth. However, the environmental and safety challenges they pose necessitate the exploration of alternative solutions, such as aqueous batteries.

In response to these challenges, aqueous batteries have come to the forefront of scientific inquiry in recent years. Their rising prominence can be attributed to several intrinsic advantages they offer over their non-aqueous counterparts. These advantages include inherent safety features, environmental compatibility, abundance of resources, and cost-effectiveness. Specifically, aqueous batteries leverage water-based electrolytes as opposed to the organic electrolytes used in traditional lithium-ion batteries. This fundamental difference significantly reduces the risks of flammability and, consequently, the incidents of fires, explosions, and burns often associated with organic electrolytes, thus addressing one of the critical safety concerns. Aqueous electrolytes within batteries offer higher ionic conductivity and enhanced safety. Furthermore, the production and technical costs associated with aqueous batteries are typically lower, as they do not require anhydrous or oxygen-free conditions for the battery's manufacture, assembly, and sealing processes. These attributes make aqueous batteries an attractive option for extensive energy storage applications, supporting the energy transition and contributing to the achievement of carbon neutrality goals.

Since the 1980s, research and development in aqueous batteries have led to the creation of various types, including zinc, copper, aluminum, and iron-based batteries. Among these, aqueous copper batteries have garnered significant interest due to their excellent electrochemical reversibility and the unique redox reactions of copper ions. This paper aims to systematically review the research progress on aqueous copper batteries, focusing on the exceptional electrochemical properties of metallic copper and the impact of its unique redox activity on battery performance. Copper, as an electrode material, offers high electrical conductivity and chemical stability. Additionally, the redox reactions of copper ions contribute to extra charge storage capacity, thereby laying a foundation for long-lasting and efficient aqueous copper batteries. Previous research efforts have extensively explored various electrode materials and have made significant strides in electrode structures and performance optimization. Through innovative strategies such as membrane design, element substitution, and surface modification, researchers have significantly enhanced electrode stability, thereby improving overall battery performance. These advancements have established a robust research foundation for the application of aqueous copper batteries in renewable energy storage systems and beyond, marking a critical step toward addressing the limitations of current energy storage technologies and paving the way for a more sustainable and safe energy future.

energy storage, copper batteries, aqueous electrolytes, renewable energy

doi: [10.1360/TB-2024-0336](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0336)