

锌离子电池正极材料的高通量筛选研究*

简何, 张禹, 徐静, 刘晨帆

(新疆大学 化学学院 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 采用高通量筛选结合第一性原理计算, 开展锌离子电池正极材料的结构与性能研究. 结果表明, 引入金属离子能够有效降低锌离子在材料中的扩散能垒, 从而提高材料性能, 其中铝离子的引入表现出最佳的诱导效应. 通过差分电荷密度分析, 发现锌离子向宿主材料转移电荷, 并且在引入金属离子的体系中, 锌离子电荷转移的变化可以有效减弱锌离子和宿主材料之间的静电相互作用并增加放电容量. 最终, 确定了含铝离子的 AlVO_4 为性能最优的正极材料.

关键词: 锌离子电池; 正极材料; 高通量筛选; 铝离子

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2023.04.21.0001

中图分类号: O611 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2023)06-0697-07

引文格式: 简何, 张禹, 徐静, 刘晨帆. 锌离子电池正极材料的高通量筛选研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2023, 40(6): 697-703.

英文引文格式: LIN He, ZHANG Yu, XU Jing, LIU Chenfan. High-throughput screening of cathode materials for zinc-ion batteries[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2023, 40(6): 697-703.

High-Throughput Screening of Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries

LIN He, ZHANG Yu, XU Jing, LIU Chenfan

(State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources,
School of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China)

Abstract: The high-throughput screening combined with first-principles calculations was used to study the structure and performance of zinc-ion batteries cathode materials. The results show that the introduction of metal ions can effectively reduce the diffusion energy barrier of zinc ions in the materials, thereby improving the performance of the materials, and the introduction of aluminum ions shows the best induction effect. Through differential charge density analysis, it was found that zinc ions transfer charges to the host materials, and in the system where metal ions were introduced, the change of zinc ion charge transfer can effectively weaken the electrostatic interaction between zinc ions and host materials and increase the discharge capacity. Ultimately, AlVO_4 including aluminum ion was identified as the cathode material with the best performance.

Key words: zinc-ion batteries; cathode materials; high-throughput screening; aluminum ion

0 引言

随着太阳能、风能等可再生能源的利用, 人类迫切需要发展安全、经济、高效的电化学储能技术^[1-2]. 锂离子电池作为高效储能装置在便携设备市场得到广泛应用^[3], 但其采用的有机电解液易燃有毒, 且电池制作成本高、锂资源匮乏, 这些因素限制了锂离子电池在大规模电网储能系统中的应用^[4]. 近期, 许多研究者开始尝试研究单价 Na^+ ^[5]、 K^+ ^[6-7]和多价 Mg^{2+} ^[8]、 Ca^{2+} ^[9]、 Al^{3+} ^[10]、 Zn^{2+} ^[11-14]等电池. 其中, Zn^{2+} 电池(ZIBs)因成本低、安全环保、容量高、功率密度高, 以及可以快速充放电而受到越来越多的关注. 水系ZIBs大多数使用弱酸性水溶液作为电解液^[15-16], 采用金属锌作为负极, 其成本远低于锂离子电池, 使ZIBs有望成为大规模储能的候选材料. 然而, 水系ZIBs的应用仍然面临巨大挑战, 其中最关键的问题是缺乏能够在 Zn^{2+} 存储过程中提供高容量并

* 收稿日期: 2023-04-21

基金项目: 国家自然科学基金“锌离子电池正极材料的数据驱动高通量筛选研究”(22065032); 固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)开放课题“锌离子电池二维层状正极材料的高通量筛选及性能研究”(2020X32).

作者简介: 简何(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新能源材料的研究, E-mail: helin@xju.edu.cn.

保持结构稳定的正极材料^[12], 正极材料成为当前限制锂离子电池性能的最大因素^[13]. 尽管 Zn^{2+} 的半径(0.74 Å)相对较小, 但寻求合适的材料并不容易. Zn^{2+} 和正极材料晶体结构之间的相互作用远大于 Li^{+} ^[11]. Zn^{2+} 嵌入/脱出反应为两电子过程, 离子扩散能垒较大, 使得正极材料微观结构易被破坏.

为了有利于 Zn^{2+} 的嵌入和脱出, ZIBs正极材料通常具有多离子通道的隧道结构或具有较大层间距的层状结构, 当前研究的范围仅局限在Mn基材料(MnO_2 ^[17]、 $ZnMn_2O_4$ ^[18]、 Mn_3O_4 ^[19-20])、V基材料(V_2O_5 ^[21-22]、 $Zn_{0.25}V_2O_5$ ^[23]、 $H_2V_3O_8$ ^[24])、普鲁士蓝衍生物($ZnHCF$ ^[25]、 $CuHCF$ ^[26])等非常有限的几类材料. 其中Mn基材料具有较高的放电比容量和适中的放电电压, 但其结构不稳定和Mn的溶解问题导致循环和倍率性能较差. 与Mn基材料不同, V基材料具有多样的配位多面体和晶体结构, 结构比Mn基材料稳定, 具有较好的循环和倍率性能, 但其放电电压过低($< 0.8 V$). 普鲁士蓝衍生物虽具有较高的放电电压($> 1.7 V$), 但放电比容量普遍低于130 mAh/g. 所以开发结构稳定且有利于 Zn^{2+} 快速嵌入/脱出的高性能正极材料是迫切需要解决的问题^[13].

目前对ZIBs正极材料的研究主要采取探索性的实验方法, 这类传统方法具有效率低、成本高、研究周期长的缺点, 这在一定程度上阻碍了ZIBs正极材料的发展. 在过去的一个世纪中, 人们积累了大量有关晶体结构的知识, 并将这些知识记录在多个数据库中, 其中包括无机晶体结构数据库(ICSD)^[27]、材料工程(MP)^[28-29]、晶体学开放数据库(COD)^[30]等. ICSD收录了1913年以来实验确定的无机晶体结构详细信息, 学术认可度高, 但ICSD只提供结构数据, 不提供材料的性质. MP数据库作为材料基因组计划的一部分, 利用超级计算机的优势和最新的量子力学理论, 研究了超过14万个无机化合物的性质(包括能带结构、弹性张量、压电张量等), 并能预测新颖的材料特性, 同时MP数据库包含的晶体结构在ICSD中有记录的, 均提供ICSD编码, 以便研究者在ICSD找到相应的晶体结构信息. 尽管这些数据库包含了成千上万的材料, 但大多数都未经过测试, 其中包含一些潜在的性能优越的ZIBs正极材料.

为了有效利用这些数据库并加快材料探索的进程, 近年来人们发展了一类高通量筛选方法, 通过数据驱动的方式对未知领域进行预测, 获得特定材料领域的新知识和理解, 有望显著提高材料设计的效率^[31]. 这类方法已成功用于搜索二维材料^[32-34]、固态锂离子电池材料^[35]、铁磁材料^[36]、光伏材料^[37-38]和光催化材料^[39]等.

据此, 本文基于ZIBs正极材料的性能要求, 通过对MP数据库中超过14万个材料进行高通量筛选, 探索具有层状结构的候选材料, 进而得到结构稳定、扩散能垒低, 并且能够提供较高容量的材料体系, 对于推动ZIBs正极材料的设计与应用具有重要的指导意义.

1 高通量筛选方法

1.1 初步筛选

图1给出了材料高通量筛选流程, 为了探寻低成本、无毒的候选材料, 对MP数据库进行初步筛选. 首先要求材料不包含放射性元素、有毒元素和稀有元素, 这些限制条件可以确保所选材料对环境无害且能够应用于实际. 其次对材料的稳定性进行筛选, 要求材料满足以下两个先决条件:(1) 应具备有序的结构, 并在ICSD数据库中有记录, 以此排除实验未观察到的无序结构以及许多假想的材料, 得到化学稳定、实验可制备的材料. (2) 材料是热力学稳定的. 相对于组分来说, 平均自由能是一个凸包(convex hull), 其中坐落在凸包线上的点对应稳定相, 而落在凸包线以上的点则不稳定. 对于不稳定相, 定义其距离凸包线的垂直高度为凸包上方的能量(E_{hull}), E_{hull} 阈值越大则表明该相越不稳定. MP数据库计算了每个材料的 E_{hull} ^[28], 设定 E_{hull} 的

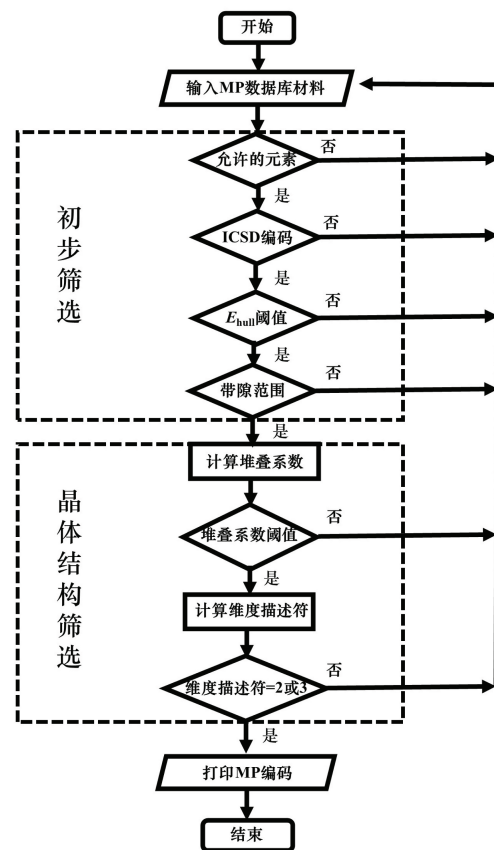


图 1 材料高通量筛选流程

阈值越大则表明该相越不稳定. MP数据库计算了每个材料的 E_{hull} ^[28], 设定 E_{hull} 的

阈值, 将 E_{band} 大于该阈值的化合物视为热力学不稳定的, 在筛选中将其排除. 再设定材料的能带带隙阈值, 确保得到的材料为半导体.

1.2 晶体结构筛选

晶体结构是ZIBs正极材料的重要参数, 不同的晶体结构直接导致了电化学性能的差异, 这一步骤对元素和稳定性筛选得到的材料进行晶体结构筛选. 由于水合 Zn^{2+} 的半径较大, 目前已报道的正极材料大多为层状结构或隧道结构, 这两类结构具备充分的晶格空间容纳水合 Zn^{2+} , 有利于水合 Zn^{2+} 的迁移. 为了在众多的材料中甄别这两类结构特征, 采用钢球模型将晶胞内的原子模拟成原子球. 针对晶胞内的原子 i (i 从1取到 n , n 为晶胞内的原子数), 计算原子 i 和其最近邻原子之间的距离, 将该距离的一半作为原子 i 的原子球半径. 为了防止晶胞边界处的原子和临近晶胞原子间的距离合理时被遗漏, 将 $1 \times 1 \times 1$ 的单胞扩展为 $3 \times 3 \times 3$ 的超单胞, 结果显示该方法能够有效地确保得到晶胞内每一个原子球的半径. 将晶胞内全部原子球体积求和记为原子球总体积, 再将原子球总体积除以晶胞体积得到的比值定义为堆叠系数, 用以描述晶胞内原子排布的疏密, 通过设定堆叠系数的筛选范围筛选出具有充分晶格空间的材料. 堆叠系数为体积比值, 是一个无量纲的物理量.

然而堆叠系数的单一筛选不足以确定材料是否为层状结构或隧道结构, 为此计算材料单胞和超单胞内以共价键结合的原子数得到维度描述符, 通过维度描述符即可判断材料的维度^[36]. 将堆叠系数和维度描述符一起作为筛选条件, 对层状结构进行判别. 对于得到层状结构体系, 进一步考察其物理性质, 去除在实验上易水解、易自燃和不稳定的物质. 以上筛选过程中, 不需要进行任何实验操作, 也不涉及第一性原理计算, 却能够排除大量不符合ZIBs正极材料要求的化合物体系, 在很大程度上缩短了研究的进程.

1.3 第一性原理计算

将以上筛选过程得到的层状结构材料作为母体材料, 构建 Zn^{2+} 嵌入母体材料的复合体系, 采用第一性原理方法精确计算母体材料的 Zn^{2+} 含量以及电化学性质, 得到结构稳定、 Zn^{2+} 扩散能垒低, 而且能够提供较高容量的ZIBs正极候选材料.

第一性原理计算利用基于密度泛函理论的VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) 程序包^[40], 采用广义梯度近似 (GGA, General Gradient Approximation) 交换关联势^[41], 选用PAW (Projector Augmented Wave) 赝势^[42-43]. 电子自洽迭代和力的收敛标准分别为 1×10^{-5} eV和 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. 采用CINEB (Climbing-Image Nudged Elastic Band) 方法计算 Zn^{2+} 扩散能垒^[44-45].

2 结果与讨论

2.1 高通量筛选结果

在初步筛选的过程中, 首先排除包含放射性元素、有毒元素和稀有元素的材料. 其中: 放射性元素包括Po、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No等; 有毒元素包括Be、As、Sb、Pb、Hg、Cd、Cs、Po等; 稀有元素包括贵金属元素 (Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au等) 和稀有气体元素 (He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn).

对于热力学稳定性的筛选, 参照金刚石的稳定性, 认为比金刚石的 E_{band} (0.136) 小的体系为热力学稳定的, 将 E_{band} 大于0.136的材料在筛选过程中舍弃. 再将能带带隙的筛选范围设定为 $0 \sim 3.0$ eV, 以确保得到的材料为半导体. 通过初步筛选, MP数据库中的146 323个材料减少到了3 292个 (图2), 排除了数据库中98%的材料, 这一结果充分证实了初步筛选方法的可靠性.

对于晶体结构筛选, 将堆叠系数的阈值设置为0.354, 去除堆叠系数大于该数值的材料. 为了筛选层状材料, 将维度描述符设置为2D. 进一步搭配物理性质的筛选, 得到51个候选材料, 其中包括文献已经报道的原型正极材料 MnO_2 (MP-25558), 以及 V_2O_5 (MP-849597)、 V_2O_5 (MP-510568)、 V_2O_5 (MP-25643)、 V_2O_5 (MP-25620). 对于51个候选材料, 除去文献已报道的材料, 最终得到5个新材料, 结果列于表1. 值得注意的是, AlVO_4 和 FeVO_4 具

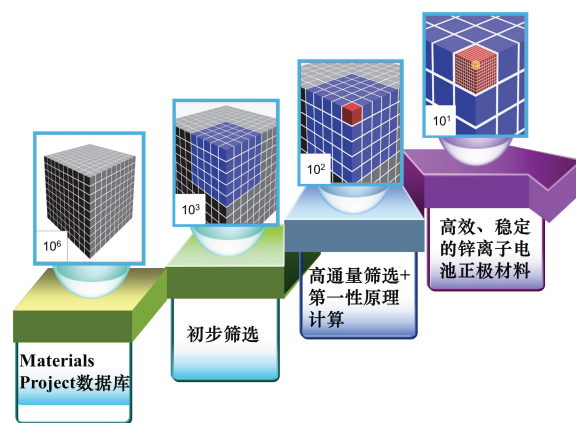


图2 高通量筛选结果

有相似的化学式,它们具有相同的堆叠系数,因此它们也具有相似的晶体结构.此外, $\text{Cr}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 与 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 也具有相同的堆叠系数和相似的晶体结构,这一现象有利于建立材料的化学式与晶体结构之间的关联.

表 1 材料筛选结果

化学式	MP编码	ICSD编码	带隙 (eV)	堆叠系数
AlVO_4	MP-18827	55870	2.074	0.205
$\text{Cr}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$	MP-1200219	380465	2.284	0.182
$\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	MP-542860	23479	0.212	0.026
$\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$	MP-558525	86681	2.312	0.182
FeVO_4	MP-504509	10329	2.049	0.205

筛选结果具有如下特征:(1) 候选材料需具备可变价态的中心金属元素,如V、Mn、Ti、Mo等;(2) 候选材料中的非金属元素为VIA元素,包括O、S和Se,其中氧化物的性能最佳;(3) 容量较高,电化学性能较好的为钒氧化物体系.此外,筛选得到的钒氧化物并不是单纯的由V和O构成的化合物,而是含有除V以外的过渡金属元素(如Al、Fe、Cu、Cr、Mn).

近期,实验发现金属离子预嵌入钒氧化物能够提高材料的储锌性能.其中包括在钒氧框架中引入 Mn^{2+} ,形成单斜晶系的 MnV_2O_6 材料^[46].将 MnV_2O_6 用作ZIBs正极材料,能够输入较高的中点电压(1.38 V),同时具有良好的循环稳定性.此外,研究者还报道了 Cu^{2+} 预嵌入的 CuV_2O_6 纳米线^[47]. MnV_2O_6 和 CuV_2O_6 均在我们的筛选结果当中.这些实验表明对钒氧化物引入金属离子表现出良好的电化学性能,这和高通量筛选得到的材料特征一致,证实了高通量筛选方法的合理性和有效性.

2.2 电化学性能研究结果

为了进一步评估高通量筛选得到材料中性能最优的体系,采用第一性原理方法计算 Zn^{2+} 在候选材料中的扩散能垒,并将结果与 Zn^{2+} 在纯相 V_2O_5 的扩散能垒进行比较(图3).结果显示, Zn^{2+} 在5个金属离子引入的体系中的扩散能垒均低于在纯相 V_2O_5 中的扩散能垒(1.12 eV).其中, Zn^{2+} 在 AlVO_4 中的扩散能垒最低,仅为0.51 eV.这一结果表明,引入金属离子能够降低 Zn^{2+} 在材料中的扩散能垒,从而促进 Zn^{2+} 的扩散,提高材料性能,铝离子的引入表现出最佳的诱导效应.

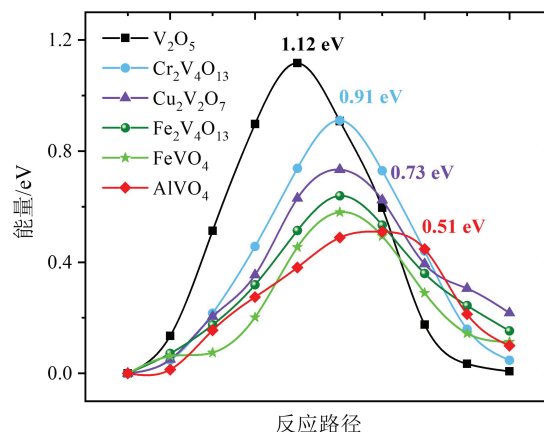


图 3 Zn^{2+} 在 V_2O_5 、 $\text{Cr}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 、 FeVO_4 、 AlVO_4 中的扩散能垒

为了阐明金属离子引入提高电化学性能的机理,我们计算了 Zn^{2+} 和材料之间的差分电荷密度(图4).差分电荷密度定义为: $\Delta\rho = \rho_{\text{总}} - \rho_{\text{正极}} - \rho_{\text{锌}}$,其中 $\rho_{\text{总}}$ 表示体系总的电荷密度, $\rho_{\text{正极}}$ 表示正极材料的电荷密度, $\rho_{\text{锌}}$ 表示锌离子的电荷密度.图4中的蓝色区域表示电荷密度减少,黄色区域表示电荷密度增加.对于每一个材料, Zn^{2+} 周围都显示电荷密度减少,表明 Zn^{2+} 向宿主材料转移电荷.需要注意的是,对于 $\text{Zn}-\text{V}_2\text{O}_5$, Zn^{2+} 和V-O键的O之间发生了明显的电荷转移,导致 Zn^{2+} 和宿主材料之间存在强烈的静电相互作用,阻碍了 Zn^{2+} 扩散,这一结果进一步揭示了纯相钒氧化物性能偏低的原因.

相比之下,在引入金属离子的体系中, Zn^{2+} 除了向V-O键的O转移电荷,还有部分电荷转移到附近的V或金属离子周围,这可以有效减弱 Zn^{2+} 和宿主材料之间的静电相互作用并增加放电容量^[48-49].其中, $Zn-AlVO_4$ 中 Zn^{2+} 向附近的V转移电荷;和 $Zn-AlVO_4$ 类似, $Zn-Cr_2V_4O_{13}$ 中 Zn^{2+} 也向附近的V转移电荷;对于 $Zn-Cu_2V_2O_7$, Zn^{2+} 同时向附近的V和Cu转移电荷;而对于 $Zn-Fe_2V_4O_{13}$ 和 $Zn-FeVO_4$, Zn^{2+} 的部分电荷转移到Fe上,并未转移至V,表明Fe比V具有更强的电荷接纳能力.

为了定量表征 Zn^{2+} 与 V_2O_5 、 $AlVO_4$ 、 $Cr_2V_4O_{13}$ 、 $Cu_2V_2O_7$ 、 $Fe_2V_4O_{13}$ 和 $FeVO_4$ 之间的电荷转移,我们对各体系进行了Bader电荷分析.与纯相的 V_2O_5 相比,在引入金属离子后, Zn^{2+} 转移的电荷量都不同程度降低,表明引入金属离子减弱了 Zn^{2+} 和宿主材料之间的静电相互作用(图5).在所研究的金属离子中,引入铝离子的效果最为显著, Zn^{2+} 向 $AlVO_4$ 转移的电荷量最低.虽然 $AlVO_4$ 和 $FeVO_4$ 具有相同的堆叠系数和相似的晶体结构,但由于金属离子电子结构的差异,导致 Zn^{2+} 与宿主材料之间电荷转移不同,从而造成两个材料之间性能的差异.最终确定含铝离子的 $AlVO_4$ 为性能最优的正极材料,为实验合成指明了目标方向.

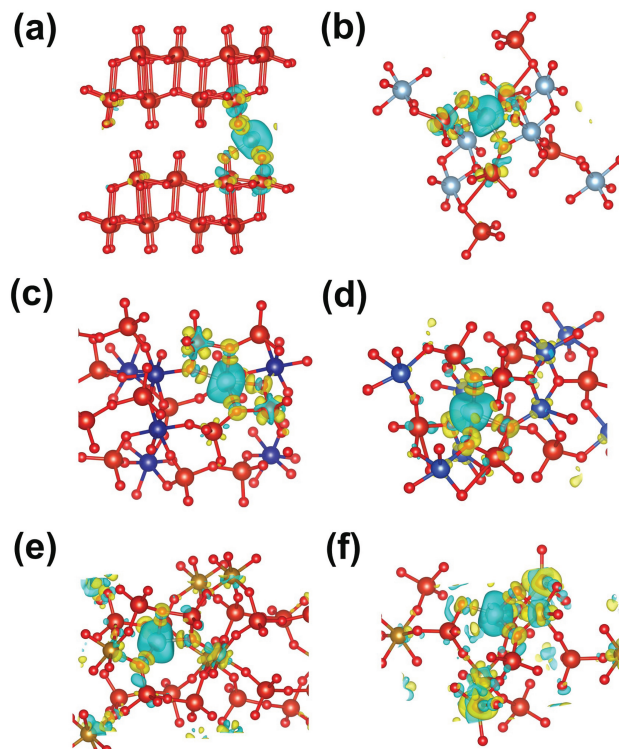


图4 Zn^{2+} 嵌入(a) V_2O_5 、(b) $AlVO_4$ 、(c) $Cr_2V_4O_{13}$ 、(d) $Cu_2V_2O_7$ 、(e) $Fe_2V_4O_{13}$ 和(f) $FeVO_4$ 的差分电荷密度

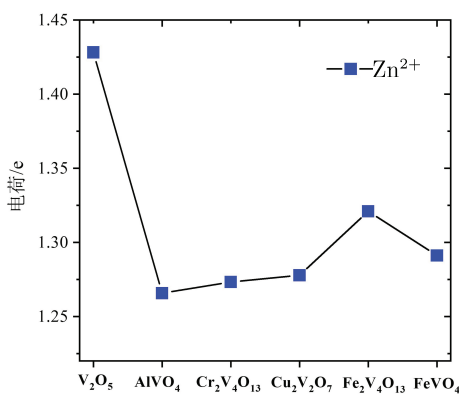


图5 Zn^{2+} 在候选材料中的Bader电荷

3 结论

本研究采用高通量筛选和第一性原理计算,开发了一种高性能的正极材料($AlVO_4$).第一性原理计算结果表明,通过引入金属离子,特别是铝离子,可以有效减弱 Zn^{2+} 和宿主材料之间的静电相互作用,从而促进 Zn^{2+} 的扩散并提高电化学性能.通过比较 Zn^{2+} 在纯相 V_2O_5 和候选材料中的扩散能垒,以及对 Zn^{2+} 和材料之间的差分电荷密度分析,我们揭示了金属离子引入提高电化学性能的机理.这些发现为ZIBs正极材料的设计和 optimization 提供了有力的指导,并且为开发高性能ZIBs提供了新思路.

参考文献:

- [1] WAN F, NIU Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46): 16358-16367.
- [2] JIA X X, LIU C F, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795-7866.

- [3] ZHU Y J, YANG M, HUANG Q Y, et al. V_2O_5 textile cathodes with high capacity and stability for flexible lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): 1906205.
- [4] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [5] LIU Q N, HU Z, CHEN M Z, et al. The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus prussian blue analogs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909530.
- [6] WU Y, HUANG H B, FENG Y Z, et al. The promise and challenge of phosphorus-based composites as anode materials for potassium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901414.
- [7] FAN L, MA R F, ZHANG Q F, et al. Graphite anode for a potassium-ion battery with unprecedented performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(31): 10500-10505.
- [8] WANG Z T, ZHU Y Q, QIAO C, et al. Anionic Se-substitution toward high-performance $CuS_{1-x}Se_x$ nanosheet cathode for rechargeable magnesium batteries[J]. *Small*, 2019, 15(42): 1902797.
- [9] WANG M, JIANG C L, ZHANG S Q, et al. Reversible calcium alloying enables a practical room-temperature rechargeable calcium-ion battery with a high discharge voltage[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(6): 667-672.
- [10] PAN W D, WANG Y F, ZHANG Y G, et al. A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17420-17425.
- [11] SONG M, TAN H, CHAO D L, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(41): 1802564.
- [12] FANG G Z, ZHOU J, PAN A Q, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [13] SELVAKUMARAN D, PAN A Q, LIANG S Q, et al. A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18209-18236.
- [14] TANG B Y, SHAN L T, LIANG S Q, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288-3304.
- [15] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, et al. Zinc ion stabilized MnO_2 nanospheres for high capacity and long lifespan aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13727-13735.
- [16] ZHANG C, HOLOUBEK J, WU X Y, et al. A $ZnCl_2$ water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(100): 14097-14099.
- [17] WU B K, ZHANG G B, YAN M Y, et al. Graphene scroll-coated α - MnO_2 nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery[J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703850.
- [18] ZHANG N, CHENG F Y, LIU Y C, et al. Cation-deficient spinel $ZnMn_2O_4$ cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12894-12901.
- [19] HAO J W, MOU J, ZHANG J W, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn_3O_4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 170-178.
- [20] ZHU C Y, FANG G Z, ZHOU J, et al. Binder-free stainless steel@ Mn_3O_4 nanoflower composite: a high-activity aqueous zinc-ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(20): 9677-9683.
- [21] YAN M, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in $V_2O_5 \cdot nH_2O$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703725.
- [22] ZHOU J, SHAN L T, WU Z X, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(35): 4457-4460.
- [23] KUNDU D, ADAMS B, DUFFORT V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16119.
- [24] HE P, QUAN Y L, XU X, et al. High-performance aqueous zinc-ion battery based on layered $H_2V_3O_8$ nanowire cathode[J]. *Small*, 2017, 13(47): 1702551.
- [25] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, et al. Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(2): 1400930.
- [26] TRÓCOLI R, MANTIA F L. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 481-485.

- [27] BELSKY A, HELLENBRANDT M, KAREN V L, et al. New developments in the inorganic crystal structure database (ICSD): accessibility in support of materials research and design[J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science Crystal Engineering and Materials*, 2002, 58(1): 364-369.
- [28] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. *APL Materials*, 2013, 1(1): 011002.
- [29] HATTRICK-SIMPERS J R, GREGOIRE J M, KUSNE A G, et al. Perspective: composition-structure-property mapping in high-throughput experiments: turning data into knowledge[J]. *APL Materials*, 2016, 4(5): 053211.
- [30] GRAŽULIS S, DAŠKEVIČA, MERKYS A, et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration[J]. *Nucleic Acids Research*, 2012, 40(D1): D420-D427.
- [31] SCHMIDT J, SHI J M, BORLIDO P, et al. Predicting the thermodynamic stability of solids combining density functional theory and machine learning[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(12): 5090-5103.
- [32] ZHANG X, CHEN A, ZHOU Z, et al. High-throughput computational screening of layered and two-dimensional materials[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2019, 9(1): e1385.
- [33] LIU H, SUN J T, LIU M, et al. Screening magnetic two-dimensional atomic crystals with nontrivial electronic topology[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(23): 6709-6715.
- [34] MOUNET N, GIBERTINI M, SCHWALLER P, et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(3): 246-252.
- [35] SENDEK A D, YANG Q, CUBUK E D, et al. Holistic computational structure screening of more than 12 000 candidates for solid lithium-ion conductor materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 306-320.
- [36] ZHU Y, KONG X H, RHONE T D, et al. Systematic search for two-dimensional ferromagnetic materials[J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(8): 081001.
- [37] FABINI D H, KOERNER M, SESHADRI R. Candidate inorganic photovoltaic materials from electronic structure-based optical absorption and charge transport proxies[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(5): 1561-1574.
- [38] HOWARD J M, TENNYSON E M, NEVES B R A, et al. Machine learning for perovskites' reap-rest-recovery cycle[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 325-337.
- [39] JIN H, ZHANG H J, LI J W, et al. Data-driven systematic search of promising photocatalysts for water splitting under visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(17): 5211-5218.
- [40] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [41] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [42] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [43] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [44] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9901-9904.
- [45] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9978-9985.
- [46] WU Y, ZHU Z H, LI Y F, et al. Aqueous MnV₂O₆-Zn battery with high operating voltage and energy density[J]. *Small*, 2021, 17(28): 2008182.
- [47] YU X, HU F, CUI F H, et al. The displacement reaction mechanism of the CuV₂O₆ nanowire cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(4): 1048-1055.
- [48] CUI F H, WANG D S, HU F, et al. Deficiency and surface engineering boosting electronic and ionic kinetics in NH₄V₄O₁₀ for high-performance aqueous zinc-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 197-205.
- [49] WU T, ZHU K Y, QIN C Y, et al. Unraveling the role of structural water in bilayer V₂O₅ during Zn²⁺-intercalation: insights from DFT calculations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5612-5620.