

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2023.05.008

引文格式:

郭平春, 韩星, 江和栋, 等. 钒基金属有机框架材料作为水系锌离子电池正极材料的研究[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(5): 920–927.

GUO Pingchun, HAN Xing, JIANG Hedong, et al. Vanadium-based metal-organic framework as cathode materials for aqueous zinc-ion batteries [J]. Journal of Ceramics, 2023, 44(5): 920–927.

钒基金属有机框架材料作为水系锌离子电池正极材料的研究

郭平春, 韩 星, 江和栋, 李家科, 范学运, 黄丽群, 孙 健, 王艳香

(景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)因为大的比表面积、高的孔隙率以及结构可调等特点使其在电化学领域受到广泛关注。采用水热法合成钒基金属有机框架材料(V-MOF), 研究水热时间对 V-MOF 晶相组成、显微结构以及 V-MOF 基水系锌离子电池(Aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)性能的影响。结果表明: 水热时间为 36 h 时, 所得的 V-MOF 材料为中空棒状结构, V 的价态为+4, 将其作为 AZIBs 正极的电化学性能最佳, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下提供了 $144.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 充放电循环 4000 次后, 其库伦效率仍为 100%。

关键词: 水系锌离子电池; 钒的金属有机框架; 正极; 水热合成; 电化学性能

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2023)05-0920-08

Vanadium-based Metal-Organic Framework as Cathode Materials for Aqueous Zinc-ion Batteries

GUO Pingchun, HAN Xing, JIANG Hedong, LI Jiake, FAN Xueyun,
HUANG Liqun, SUN Jian, WANG Yanxiang

(Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have received much attention in the field of electrochemistry owing to their high specific surface area, adjustable aperture and tunable structure. A typical V-MOF was synthesized by using hydrothermal methods, where the effects of hydrothermal time on crystalline phase composition and microstructure of V-MOF and its performance for aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) were explored. The resulting V-MOF material, a hollow nanorod with a valence of +4 for V after hydrothermal reaction for 36 h, has the highest electrochemical performance as an anode for AZIBs, with a specific capacity of $144.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. At a current density of $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the Coulomb efficiency remained at 100% after 4000 charge/discharge cycles.

Key words: aqueous zinc-ion batteries; vanadium based metal-organic framework; cathode; hydrothermal synthesis; electrochemical performance

0 引 言

随着能源消耗的日益增加, 环境恶化和能源

短缺问题成为人们关注的热点, 寻找替代传统化石能源的新能源成为解决这些问题的重要途径^[1-2]。水系锌离子电池(Aqueous Zinc-ion Batteries,

收稿日期: 2023-04-22。

修订日期: 2023-07-07。

通信联系人: 王艳香(1972-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-22.

Revised date: 2023-07-07.

Correspondent author: WANG Yanxiang (1972-), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: yxwang72@163.com

AZIBs)由于具有较高的理论容量($820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、成本低和环境友好等优势而受到越来越多的关注^[3]。AZIBs 主要由正极、电解液和负极组成。其中, 当前正极材料主要有锰基氧化物^[4]、钒基材料^[5]、普鲁士蓝类似物^[6]、有机化合物^[7]。但是, 锰基氧化物所组成的电池稳定性差; 钒基材料所组成的电池工作电压低、毒性大; 普鲁士蓝类似物所组成的电池倍率性能差、容量衰减快; 有机化合物所组成的电池容量低。因此, 开发新型高性能正极材料是 AZIBs 的一个重要的研究方向。

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类由金属离子或团簇和有机配体组成的配位化合物, 具有比表面积大、金属位点丰富、孔隙率高和结构可调等特点, 在电化学领域广受关注。MOFs 作为 AZIBs 正极的应用主要分为两种情况: 一种是 MOFs 被用作制备多孔碳或金属氧化物的新模板。例如: Yuan 等^[8]以 Mn-MOF 为前驱体, 通过高温热解和氧化, 制备了 Mn_2O_3 空心纳米球作为 AZIBs 正极; Hu 等^[9]通过对 V-MOF 高温煅烧合成了 V_2O_5 @carbon 纳米片, 所获得的 V_2O_5 @carbon 具有独特的多孔结构和钒的混合价态, 缩短了离子传输路径并提高电导率。另一种情况是直接使用 MOFs 作为 AZIBs 的电极材料。例如: Stoddart 等^[10]合成了二维导电 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$, 具有良好的导电性, 即电导率为 $0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和大的一维通道, 孔的大小为 2 nm 。 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 作为 AZIBs 阴极, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量达到 $228 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 500 次, 容量保持率为 75%; Pu 等^[11]合成了五种不同的 MOF 材料, 分别为 Mn(BTC)、Mn(BDC)、Fe(BDC)、Co(BDC)和 V(BDC)。其中, Mn(BTC)表现出最高的 Zn^{2+} 存储容量, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量为 $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

当前, 用于 AZIBs 的 MOFs 主要包括锰基、铁基、钴基和钒基等^[12]。最近, 各种基于钒基 MOFs 的电极引起了广泛的关注。钒基金属有机骨架 $\text{V}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bdc})$ (V-MOF, bdc = 1,4-苯二甲酸)的中心是具有多价态的过渡金属钒, 配体是含有 $\text{C}=\text{O}$ 键的 1,4-苯二甲酸, 它的不饱和官能团和中间桥接的钒原子不仅为电子和离子输运提供了多维通道, 而且增强了晶体结构的稳定性。因此, V-MOF 材料显示出作为电化学储能材料的研究前景。例如: Yan 等^[13]采用溶剂热法合成了棒状 V-MOF, 并将其组装成水系和固态两种混合超级电容器, 组装的水系混合超级电容器在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,

$\text{V}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bdc})$ 电极的最大比电容为 $572.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。组装的固态混合超级电容器在 $70.35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的功率密度下显示出 $6.72 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的能量密度。He 等^[14]采用电沉积方法将 V-MOF 直接生长在碳纳米管纤维上, 制备的钒基纳米线束作为 AZIBs 电池的正极, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的电流密度下提供 $101.8 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的比容量。

关于 V-MOF 用作 AZIBs 电池正极的报道较少, 本文采用一步水热法制备了 V-MOF, 并将其用于 AZIBs 的正极, 主要研究了水热时间对合成的 V-MOF 材料及 AZIBs 性能的影响。

1 实 验

1.1 实验所用化学药品和试剂

所用化学药品和试剂均为分析纯, 未经进一步纯化。三氟甲烷硫酸锌($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, AR)、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 99%)、乙炔黑、硫酸氧钒水合物($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 99%)和 1,4-苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 99%)均从上海阿拉丁生物科技有限公司获得。聚偏氟乙烯(PVDF, $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$, AR)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 99.8%)和甲醇(CH_4O , 99%, AR)购买自中国国药集团化学试剂有限公司。铝箔($0.15 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 1 \text{ m}$)购自广东阿尔斯金属科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 V-MOF 的制备

首先, 将 2.0 mmol (0.43 g)硫酸氧钒水合物和 2.0 mmol (0.32 g)1,4-苯二甲酸溶解于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中, 搅拌均匀; 然后, 将获得的溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中进行水热反应, 反应温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 水热时间分别为 12 h 、 24 h 、 36 h 、 48 h 和 72 h 。反应完成后, 待反应釜冷却至室温后, 将反应物取出, 得到棕黄色粉末, 用甲醇冲洗粉末, 再将粉末进行真空干燥, 干燥的温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 24 h , 得到 V-MOF。水热时间为 12 h 、 24 h 、 36 h 、 48 h 和 72 h 得到的产物分别标记为 V-MOF-12、V-MOF-24、V-MOF-36、V-MOF-48 和 V-MOF-72。

1.2.2 水系锌离子电池的组装

将 V-MOF 粉末、乙炔黑和聚偏氟乙烯, 按照 $7:2:1$ 的质量比混合研磨均匀, 加入适量的 1-甲基-2-吡咯烷酮, 将浆料调节到适当的黏度, 搅拌 $5 \text{ h} \sim 7 \text{ h}$ 。将研磨好的浆料采用刮涂法涂到不锈钢网上, 并将其放入真空干燥箱干燥, 干燥温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 干燥时间为 24 h , 即得到正极。

V-MOF 的负载量为 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。以铝箔为负极, 3 M 三氟甲烷磺酸锌溶液作为电解液, 滤纸为隔膜, 组装成电池。

1.3 性能表征

使用场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700F)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010HR)得到 V-MOF 材料的形貌特征和 EDS 元素分析。使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-Advance)对 V-MOF 材料进行物相分析。采用 X 射线电子能谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)分析 V-MOF 材料的元素种类及价态。使用上海辰华仪器公司的 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)、恒电流充放电(Galvanostatic charge/discharge, GCD)和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试。在 $0 \text{ V} \sim 1.6 \text{ V}$ 的电压窗口进行 CV 测试, 扫描速率在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 到 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间; 在 $0 \text{ V} \sim 1.6 \text{ V}$ 的工作电压范围内测试不同电流密度下的 GCD; 在频率范围为 $10^{-2} \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 偏压为 5 mV 的条件下, 进行 EIS 测试。在新威电池测试系统(CT-4008Tn-5V6A-S1-F)上进行倍率性能和循环性能的测试。

2 结果与讨论

2.1 V-MOF 形貌结构分析

图 1 所示为不同水热时间下得到的 V-MOF 粉末的 XRD 图谱。V-MOF 的特征衍射峰与 $\text{V}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bdc})$ (CCDC No. 166784)标准峰相吻合^[15]。

说明不同反应时间得到的样品具有相同的晶相。从图中可以看到, 随着反应时间 12 h 增加到 72 h, 衍射峰的强度也在不断增加, 表明随着水热时间的延长 V-MOF 结晶度提高^[16]。

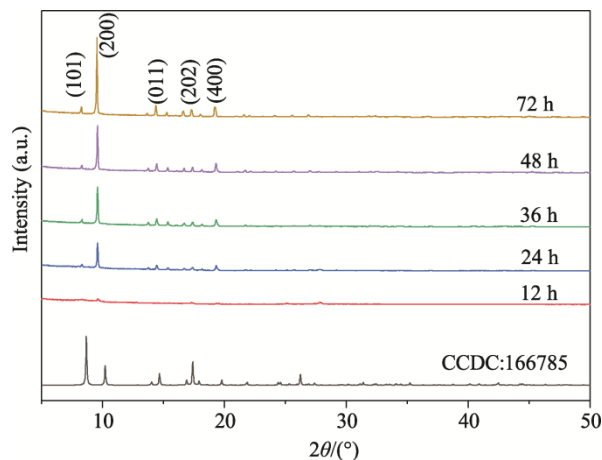


图 1 不同水热时间下 V-MOF 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of V-MOF samples after hydrothermal reaction for different times

图 2 为不同水热时间下 V-MOF 的 SEM 图。从图 2(a)~(c)可以看出, 当水热时间为 12 h、24 h 和 36 h 时, 所得的 V-MOF 均显示出两种不同的形貌, 一种为末端尖、中间粗的棒状结构, 另一种为不规则的纳米片组成的团聚体; 同时, 随着水热时间的延长, 纳米片团聚体数量减少。从图 2(d)可以看出, 当水热时间为 48 h 时, V-MOF 棒

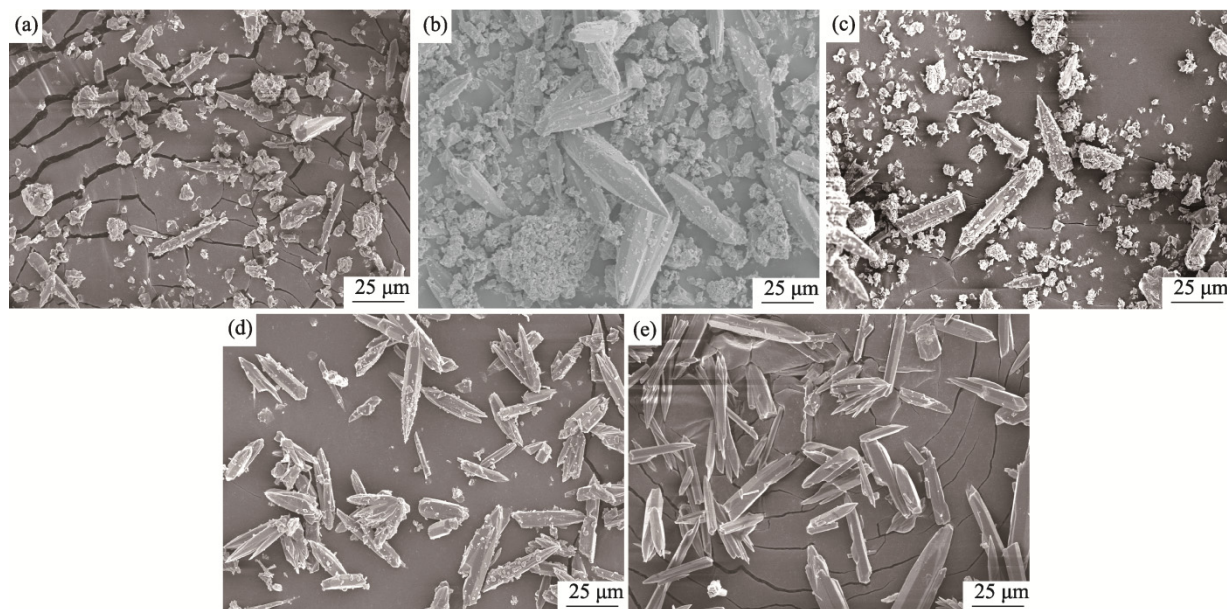


图 2 V-MOF 的 SEM 图: (a) V-MOF-12; (b) V-MOF-24; (c) V-MOF-36; (d) V-MOF-48; (e) V-MOF-72
Fig. 2 SEM images of V-MOF: (a) V-MOF-12, (b) V-MOF-24, (c) V-MOF-36, (d) V-MOF-48 and (e) V-MOF-72

表面黏附有少量的纳米片。从图 2(e)可以看出, 当水热时间延长至 72 h, 纳米片消失。随着反应时间的增加, 棒的长度增加。分析原因是 DMF 和水热时间在调节 V-MOF 的结构和形态方面起着重要作用, DMF 作为溶剂, 可以增加过饱和度, 促进溶解和再结晶^[17]。而随着反应时间的延长, 一些小的纳米片溶解, 以棒为晶种, 在棒上再结晶, 从而使小纳米片消失, 同时棒长增加。

图 3 为 V-MOF-36 的 EDS 元素映射图像和 TEM 图像。通过图 3(a)~(d)的 EDS 分析, 探测到了 V、O 和 C 元素, 同时, EDS 结果也表明所合成的 V-MOF 棒具有中空结构。图 3(e)为 TEM 图像, 进一步揭示了 V-MOF 棒具有中空结构。

采用 XPS 对 V-MOF-36 的化学元素及价态进行了研究。图 4(a)为 V-MOF-36 的 XPS 全谱图,

样品主要由 V、C、O 三种元素组成。图 4(b)是 V 2p 的 XPS 光谱图, 在 517.1 eV 和 524.4 eV 处有两个主峰, 分别对应于 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2}。这表明了 V 在 V-MOF-36 中呈现+4 的氧化态^[18]。图 4(c)是 O 1s 的 XPS 光谱图, O 1s 峰是由 V-O 基团(529.4 eV)和 O=C 基团(532.4 eV)组成。图 4(d)是 C 1s 的 XPS 光谱图, C 1s 峰是由 C=C 基团(284.6 eV)、C-O 基团(285.2 eV)和 C=O 基团(288.6 eV)组成^[19]。

2.2 V-MOF//Zn 的电化学性能表征

图 5(a)为不同水热时间下 V-MOF//Zn 电池的 CV 曲线。扫描速率为 1 mV·s⁻¹, 电位范围为 0 V ~ 1.6 V, 在阳极扫描和阴极扫描上都显示了两对明显的氧化还原峰。由不同水热时间下的 CV 曲线可以看出, 在水热时间为 36 h 时 CV 曲线的面积最大。图 5(b)为不同水热时间下 V-MOF//Zn 电池的 GCD

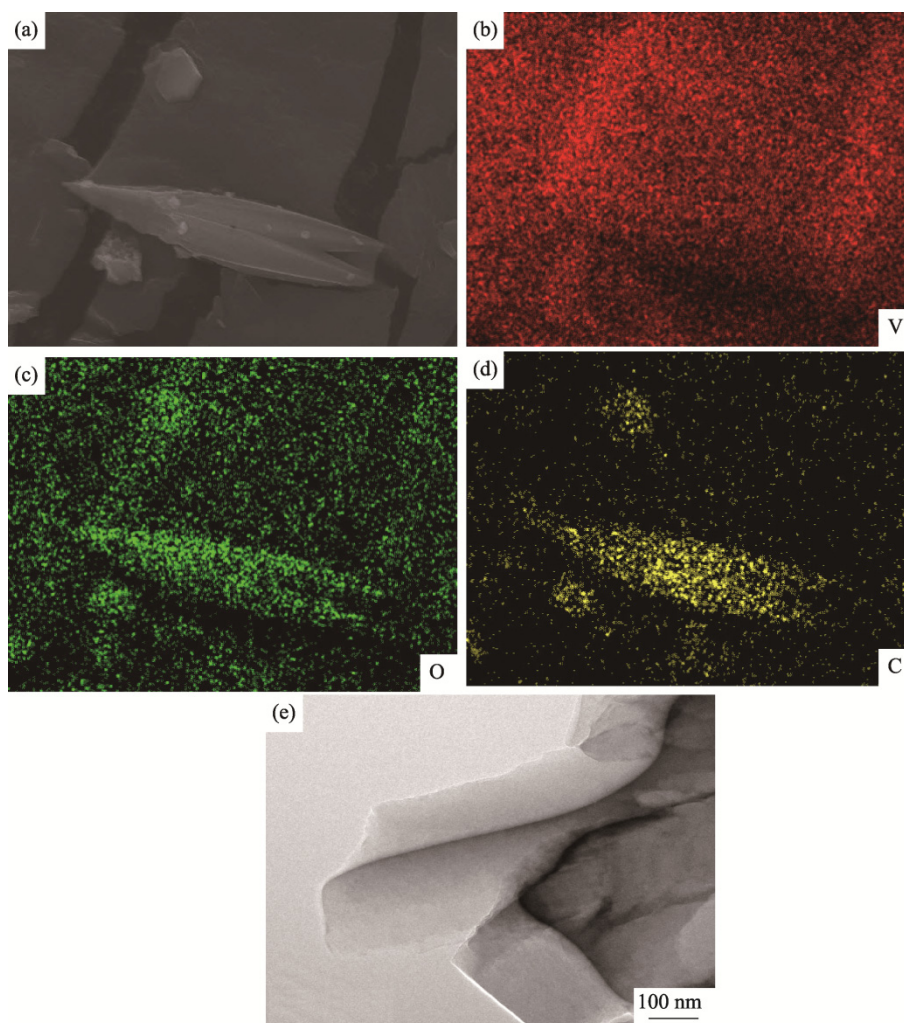


图 3 V-MOF-36: (a)~(d) EDS 元素映射图像; (e) TEM 图像
Fig. 3 V-MOF-36: (a)~(d) EDS element mapping image, (e) TEM image

曲线, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, V-MOF-12//Zn、V-MOF-24//Zn、V-MOF-36//Zn、V-MOF-48//Zn 和 V-MOF-72//Zn 的初始放电容量分别为 $18.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $15.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $144.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $12.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $21.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 V-MOF-36//Zn 的比容量最大, 这与图 5(a) CV 曲线结果相对应。

图 6 显示了不同水热时间下 V-MOF//Zn 电池在不同电流密度下的倍率图。相同条件下,

V-MOF-36//Zn 具有最大的比容量。V-MOF-36//Zn 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量分别是 $144.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $57.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $49.53 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $40.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $37.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度恢复到 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, V-MOF-36//Zn 的比容量为 $83.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 V-MOF-36//Zn 具有优异的倍率性能。

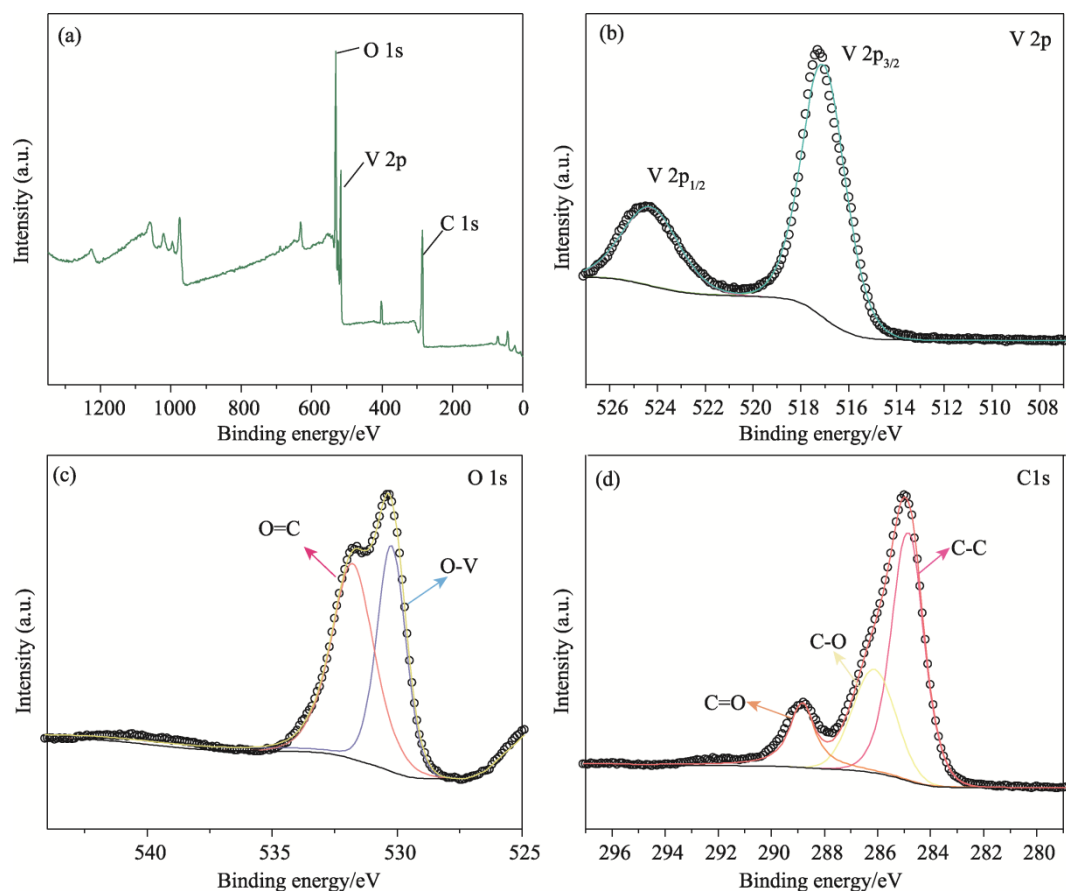


图 4 V-MOF-36 的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b) V 2p; (c) O 1s 和 (d) C 1s

Fig. 4 XPS spectra of V-MOF-36: (a) general survey spectrum, (b) V 2p, (c) O 1s and (d) C 1s

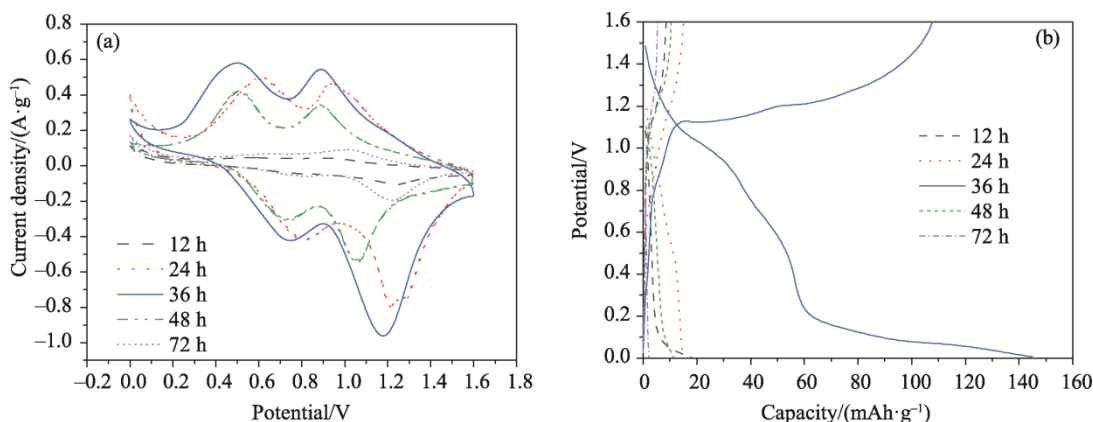


图 5 不同水热时间下 V-MOF//Zn 电池: (a) 在扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线; (b) 电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 GCD 曲线

Fig. 5 V-MOF//Zn cells with different hydrothermal times: (a) CV curves at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and (b) GCD curves at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

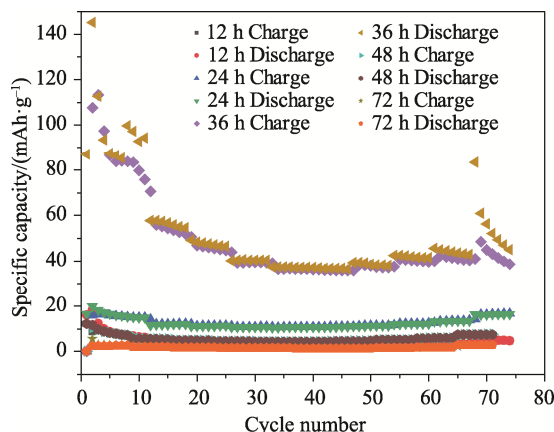


图 6 不同水热时间下 V-MOF//Zn 电池在不同电流密度下的倍率图

Fig. 6 Multiplicity plots of the V-MOF//Zn cells at different current densities for different hydrothermal times

图 7 为 V-MOF-36//Zn 电池在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环图, 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 在前 250 次的循环过程中, 由于电极的活化, 出现容量的增加。在 4000 次循环中, 其库伦效率为 100%, 表明 V-MOF-36//Zn 在充放电过程中具有优异的循环稳定性。

图 8(a) 为 V-MOF-36//Zn 电池不同扫速下的 CV 曲线, 扫速范围在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 随着扫速的增加, 显示出了相似的形状。为了研究 V-MOF 的电化学性能, 对其进行了动力学分析。理论上, CV 曲线的峰值电流(i)和扫描速度(v)之间可用公式(1)、(2)表示:

$$i = a \cdot v^b \quad (1)$$

$$\log(i) = b \log(v) + \log(a) \quad (2)$$

式中: a 和 b 为变量参数。当 $b=0.5$ 时表示电极材料是由扩散控制的行为; 当 $b=1$ 时, 表示理想的电容性^[20]。 b 值是通过拟合 $\log(i)$ 和 $\log(v)$ 的线性关

系得到。如图 8(b) 所示, 两对氧化还原峰的 b 值分别是 $b_1=0.32$ 、 $b_2=0.34$ 、 $b_3=0.39$ 、 $b_4=0.38$, 表明电池的离子传输是以扩散控制为主。

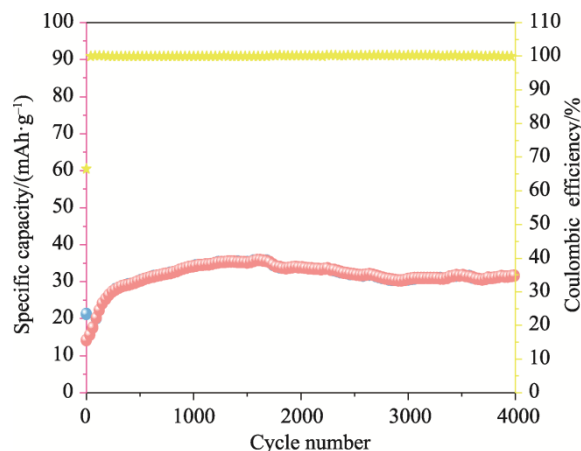


图 7 V-MOF-36//Zn 电池在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环图

Fig. 7 Cycling diagram of the V-MOF-36//Zn cell at $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

为了研究不同水热时间下 V-MOF 正极材料的电荷转移电阻和离子扩散行为, 进行了 EIS 测试, 如图 9 所示, 在高频区域半圆弧对应电荷转移电阻^[21-22], 水热时间为 12 h、24 h、36 h、48 h 和 72 h 时, V-MOF 电极的电荷转移电阻分别是 121Ω 、 175Ω 、 88Ω 、 198Ω 和 152Ω ; 在低频区域斜线的斜率越大说明 Warburg 扩散阻抗越小, V-MOF-36 电极对应的斜线的斜率明显最大, 说明其 Warburg 扩散阻抗最小。因此, V-MOF-36//Zn 电池具有更小的界面阻抗, 有利于电荷在电极界面的传输和电化学性能的提升。在水热时间为 36 h 时, 电荷转移电子和扩散电阻最小, 这也是 V-MOF-36 电极具有更好的反应动力学的原因。

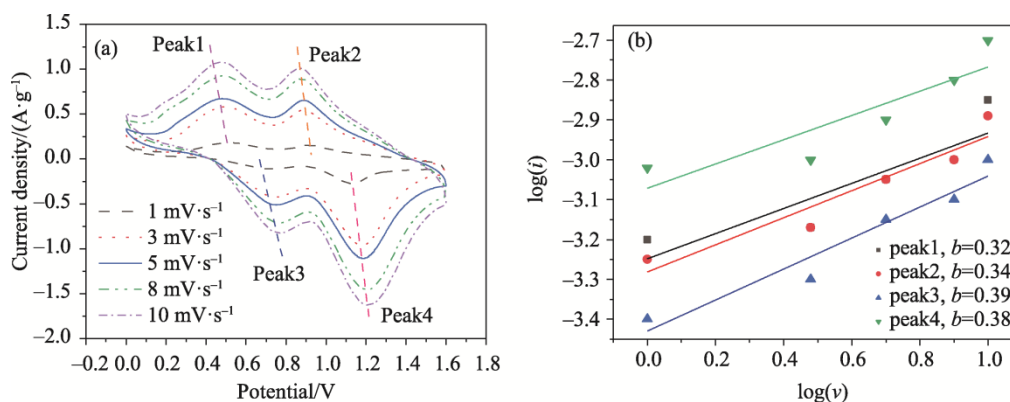


图 8 V-MOF-36//Zn 电池: (a) 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的不同扫速下的循环伏安曲线; (b) 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下, CV 曲线中的氧化还原峰的峰值电流(i)和扫描速度(v)的对数之间的线性关系图

Fig. 8 V-MOF-36//Zn cell: (a) cyclic voltammetric curves at different sweep speeds from 1 to $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (b) Linear relationship between the peak current (i) and the logarithm of the sweep speed (v) of the redox peak in the CV curve from $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

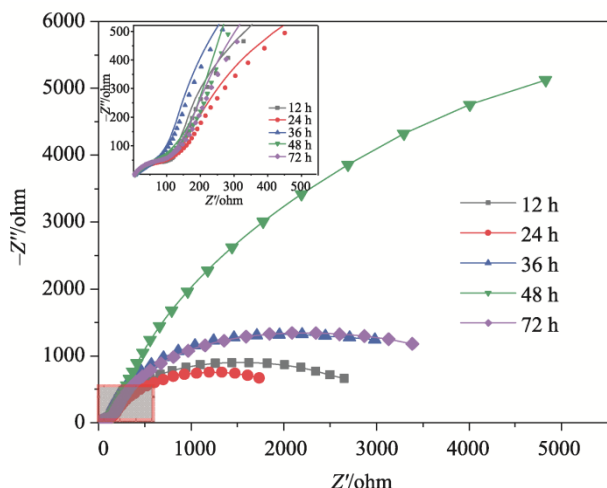


图9 不同水热时间下合成的 V-MOF 所组装的 AZIBs 的阻抗图

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of the AZIBs assembled from synthetic V-MOF with different hydrothermal times

3 结 论

采用水热法成功制备了 V-MOF, 研究了水热时间对 V-MOF 纳米材料和 AZIBs 性能的影响。结果表明:

(1) 当水热时间为 12 h、24 h 和 36 h 时, 所得的 V-MOF 晶体均显示出两种不同的形貌, 一种为末端尖、中间粗类似铅笔状的中空棒, 另一种为不规则的纳米片组成的团聚体, 同时, 随着水热时间的延长, 纳米片团聚体数量减少。

(2) 当水热时间为 48 h 时, V-MOF 中空棒表面黏附有少量的纳米片。当水热时间延长至 72 h, 纳米片消失。

(3) 将水热反应 36 h 后所得的 V-MOF 用作 AZIBs 正极材料, 电池的性能最优。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出 $144.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 循环 4000 次后, 其库伦效率仍为 100%。

参考文献:

- [1] 许亚飞, 江和栋, 郭平春, 等. 介孔 SnO_2 的水热法制备及其在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(1): 58–65.
XU Y F, JIANG H D, GUO P C, et al. Journal of Ceramics, 2023, 44(1): 58–65.
- [2] 朱宏林, 江和栋, 李家科, 等. 钙钛矿太阳能电池电子传输层

用 SnO_2 的溶剂热改性研究[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(6): 1089–1098.

ZHU H L, JIANG H D, LI J K, et al. Journal of Ceramics, 2022, 43(6): 1089–1098.

- [3] 曹希文, 张雅希, 杨小国, 等. 无机薄膜太阳能电池光伏材料的研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2023, 30(1): 48–56.
CAO X W, ZHANG Y X, YANG X G, et al. China Ceramic Industry, 2023, 30(1): 48–56.
- [4] XUE T, FAN H J. From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: A brief story [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 54: 194–201.
- [5] WAN F, NIU Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries [J]. Angewandte Chemie, 2019, 58(46): 16358–16367.
- [6] HURLBUTT K, WHEELER S, CAPONE I, et al. Prussian blue analogs as battery materials [J]. Joule, 2018, 2(10): 1950–1960.
- [7] HUANG L L, LI J H, WANG J L, et al. Organic compound as a cathode for aqueous zinc-ion batteries with improved electrochemical performance via multiple active centers [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(12): 15780–15787.
- [8] WANG J W, YUAN Y F, ZHANG D, et al. Constructing metal-organic framework-derived Mn₂O₃ multishelled hollow nanospheres for high-performance cathode of aqueous zinc-ion batteries [J]. Nanotechnology, 2021, 32(43): 435401.
- [9] DING Y C, PENG Y Q, CHEN W Y, et al. V-MOF derived porous V₂O₅ nanoplates for high performance aqueous zinc ion battery [J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 368–374.
- [10] NAM K W, PARK S S, DOS REIS R, et al. Conductive 2D metal-organic framework for high-performance cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4948.
- [11] PU X C, JIANG B Z, WANG X L, et al. High-performance aqueous zinc-ion batteries realized by MOF materials [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 152.
- [12] 陈平, 李振, 张汉阳. 复合凝胶体系制备高性能氧化铝陶瓷[J]. 中国陶瓷工业, 2022, 29(5): 1–6.
CHEN P, LI Z, ZHANG H Y. China Ceramic Industry, 2022, 29(5): 1–6.
- [13] YAN Y, LUO Y Q, MA J Y, et al. Facile synthesis of vanadium metal-organic frameworks for high-performance supercapacitors [J]. Small, 2018, 14(33): e1801815.
- [14] HE B, ZHANG Q, MAN P, et al. Self-sacrificed synthesis of conductive vanadium-based metal-organic framework

- nanowire- bundle arrays as binder-free cathodes for high-rate and high-energy-density wearable Zn-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103935.
- [15] CARSON F, SU J, PLATERO-PRATS A E, et al. Framework isomerism in vanadium metal-organic frameworks: MIL-88B(V) and MIL-101(V) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(11): 5036–5044.
- [16] CENTRONE A, HARADA T, SPEAKMAN S, et al. Facile synthesis of vanadium metal-organic frameworks and their magnetic properties [J]. *Small*, 2010, 6(15): 1598–1602.
- [17] MUZART J. N,N-dimethylformamide: Much more than a solvent [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(40): 8313–8323.
- [18] NIU B T, YAO B Y, ZHU M H, et al. Carbon paste electrode modified with fern leave-like MIL-47(as) for electrochemical simultaneous detection of Pb(II), Cu(II) and Hg(II) [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 886: 115121.
- [19] WU Y W, WU X M, NIU B T, et al. Facile fabrication of $\text{Ag}_2(\text{bdc})@\text{Ag}$ nano-composites with strong green emission and their response to sulfide anion in aqueous medium [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 3163–3169.
- [20] KUNDU D, ADAMS B D, 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(10): 16119.
- [21] FANG G Z, ZHOU J, HU Y, et al. Facile synthesis of potassium vanadate cathode material with superior cycling stability for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 694–701.
- [22] LIANG S Q, ZHOU J, FANG G Z, et al. Synthesis of mesoporous $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 119–126.

(编辑 王三海)