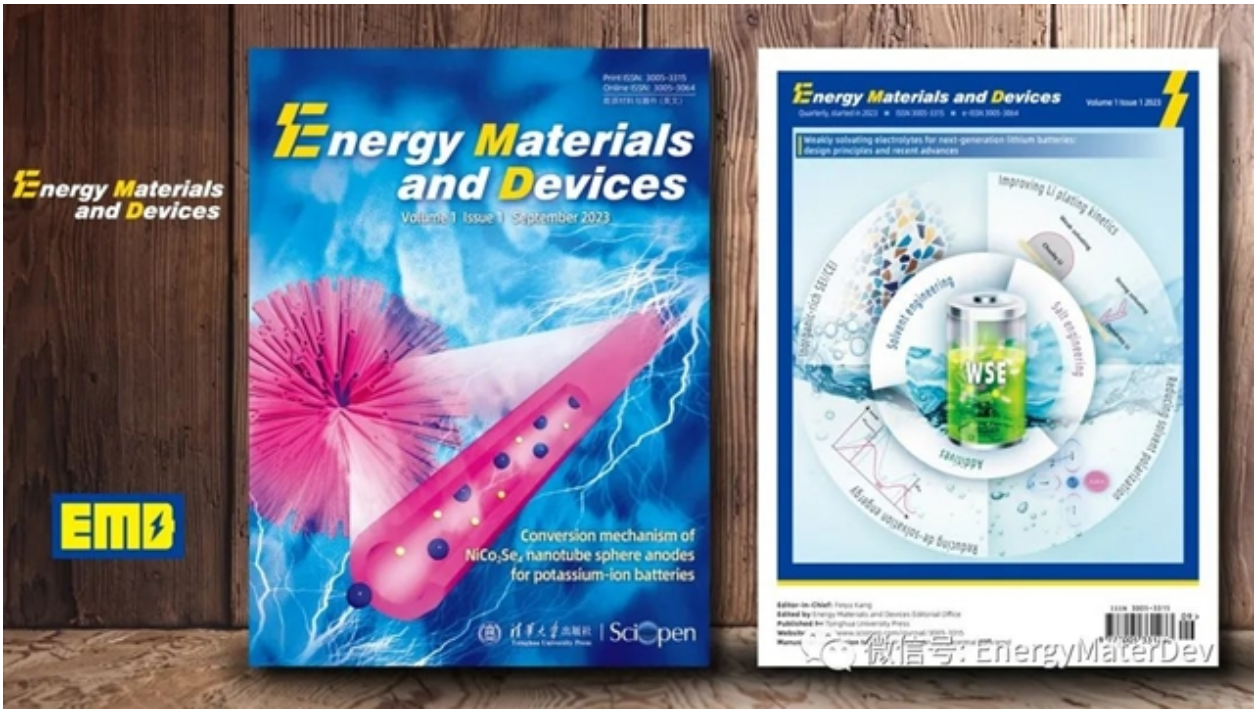
EMD研究论文丨解锁高性能有机正极：通过调整共价框架中活性基团密度提高水系锌离子电池性能

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/24527.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

EMD研究论文丨解锁高性能有机正极：通过调整共价框架中活性基团密度提高水系锌离子电池性能。



1、导读

Energy Materials and Devices

Research Article https://doi.org/10.26599/EMD.2023.9370007

Unlocking high-performance organic cathodes: tailoring active group densities in covalent frameworks for aqueous zinc ion batteries

Meilin Li[1,2,†], Fanbin Zeng[1,2,†], Senlin Li[1,2] ✉, Sanlue Hu[1,2], Qingming Liu[3], Tengfei Zhang[3], Jun Zhou[3] ✉, and Cuiping Han[1,2] ✉

[1] *Faculty of Materials Science and Energy Engineering/Institute of Technology for Carbon Neutrality, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China*
[2] *Shenzhen Key Laboratory of Energy Materials for Carbon Neutrality, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China*
[3] *Towngas Energy Academy, Shenzhen 518000, China*
[†] *Meilin Li and Fanbin Zeng contributed equally to this work.*

微信号: EnergyMaterDev

Received: September 2, 2023 / **Revised:** September 16, 2023 / **Accepted:** September 19, 2023

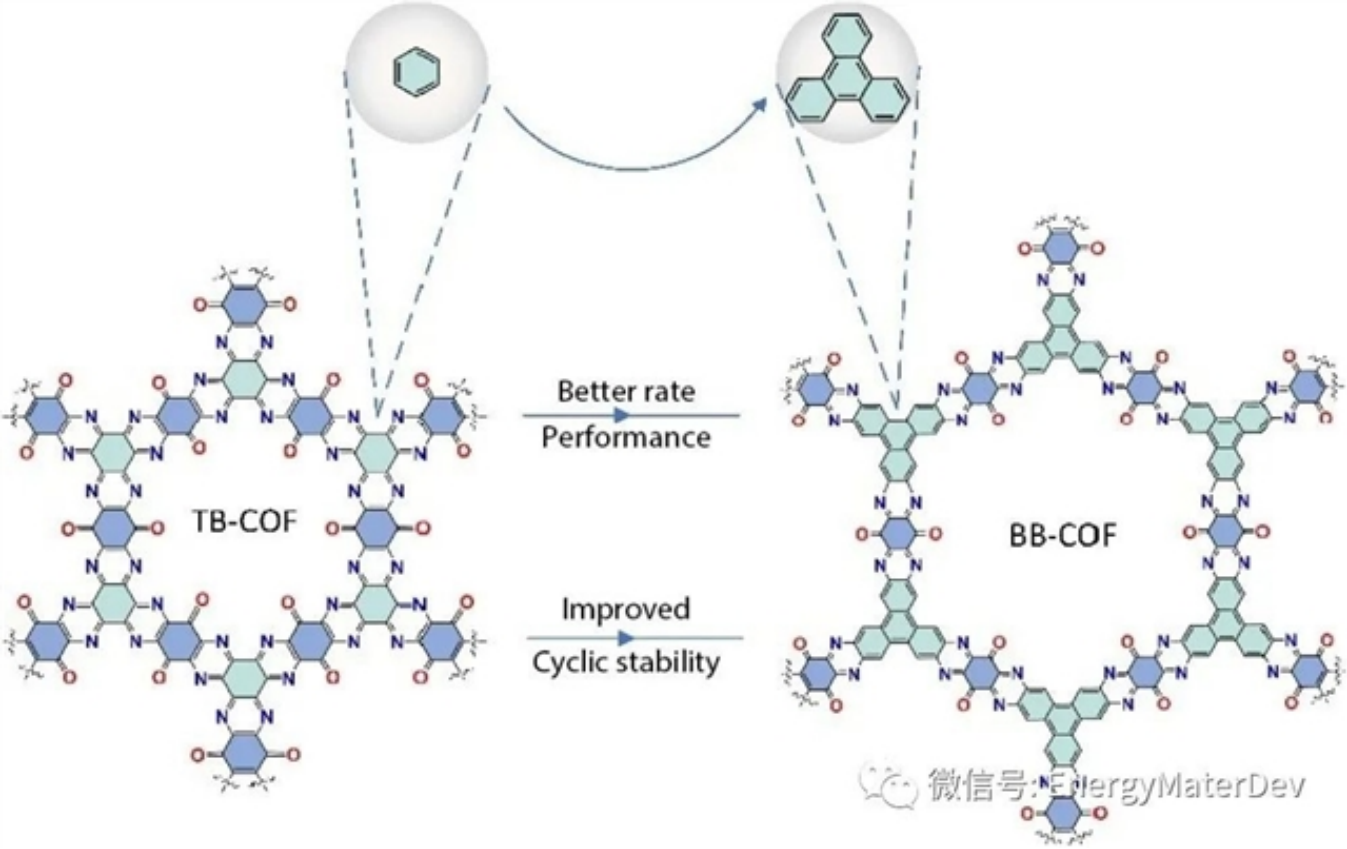
深圳理工大学(筹)韩翠平团队和港华能源研究院周军团队，10月8日在Energy Materials and Devices发表研究论文。

1、揭示了有机正极材料中活性基团的密度与其在水系锌离子电池（AZIBs）中的电化学性能之间并非直接相关。制备出的TB-COF和BB-COF材料含有相同的C=N和C=O活性官能团，活性基团密集的TB-COF展现出较高的初始容量（222 mAh g-1@0.5A g-1），而活性基团较稀疏的BB-COF展现出更优越的循环稳定性（10,000圈）和倍率性能。

2、该研究凸显了含有C=N和C=O活性官能团的有机材料在极端条件下的显著稳定性。BB-COF材料不仅在低温下（-20 °C）保持优良的倍率性能，而且能在更严峻的条件下（-40 °C）持续工作2000圈（@1 A g-1）。

3、从微观物料质量变化的角度说明了电荷储存机制的重要观点。通过全面的表征，包括使用电化学石英晶体微天平(EQCM), 揭示了Zn2+和H+在BB-COF内的共嵌入现象和详细过程。

图片摘要



全文已在线发表(Online First)，开放获取(Open Access)，免费。欢迎阅读、分享！

Citation:

Li M, Zeng F, Li S, et al. Unlocking high-performance organic cathodes: tailoring active groups densities in covalent frameworks for aqueous zinc ion batteries. Energy Mater. Devices, 2023, 1, 9370007.

DOI: https://doi.org/10.26599/EMD.2023.9370007



文章二维码 请扫码阅读

2、背景介绍

水系锌离子电池因其固有的成本效益和安全性在储能领域具有广阔的应用前景。有机电极材料具有自然界原料丰富、结构可设计、可持续发展和电化学可逆性高的优点，适合作为水系锌离子电池的正极材料运用于储能系统并且具有极强的竞争优势。不同于无机正极材料，有机电极材料通过可逆配位储存锌离子，从而减少锌离子插层对材料结构的不利影响。有机正极材料主要分为导电聚合物、有机硫化物、氮氧自由基化合物、羰基化合物和亚胺化合物等。其中，羰基和亚胺有机材料因其快速的氧化还原动力学、巨大的理论容量、丰富的来源和结构稳定性而备受关注。然而，含有C=O和C=N的有机小分子通常具有有限的导电性和较高的电解质溶解度，从而导致容量迅速下降。针对这一问题，通过将小分子聚合成链聚合物、环状聚合物或共价有机框架材料（COF）来扩展共轭结构，可以提高电子电导率和离子迁移率，同时减轻与溶解有关的担忧，获得超长的使用寿命。然而，COF的惰性碳骨架致使其容量相较于小分子而言偏低。因此，设计能够克服上述障碍的高性能的有机正极材料对先进的水系锌离子电池具有重要意义。

3、研究方法

在本研究中，我们合成了三喹喔啉-苯醌基共价有机框架材料（TB-COF）和苯并喹喔啉-苯醌基共价有机框架材料（BB-COF），C=O和C=N双活性位点的引入丰富了有机材料的结构可设计性，相邻双活性位点形成的O · · · Zn · · · N配位有助于提高
Zn^{2+}相对于H^+的存储竞争力。以BB-COF和 TB-COF这两种材料作为模型，深入研究了ZIBs中氧

化还原活性基团的密度与其电化学行为之间错综复杂的相互作用。两种材料的区别在于结构中惰性碳骨架的尺寸，这种设置是揭示COF的微结构-性能相关性的理想选择。电化学评估证实，与TB-COF相比，BB-COF表现出更优越的存储动力学和卓越的循环稳定性，这归功于其更宽广的孔隙结构和更合适的活性基团密度。虽然TB-COF因其密集的功能基团而拥有值得称道的初始比容量，但因为强相互作用而导致的容量衰减使其在竞争ZIBs正极材料时处于劣势。

4、图文解析

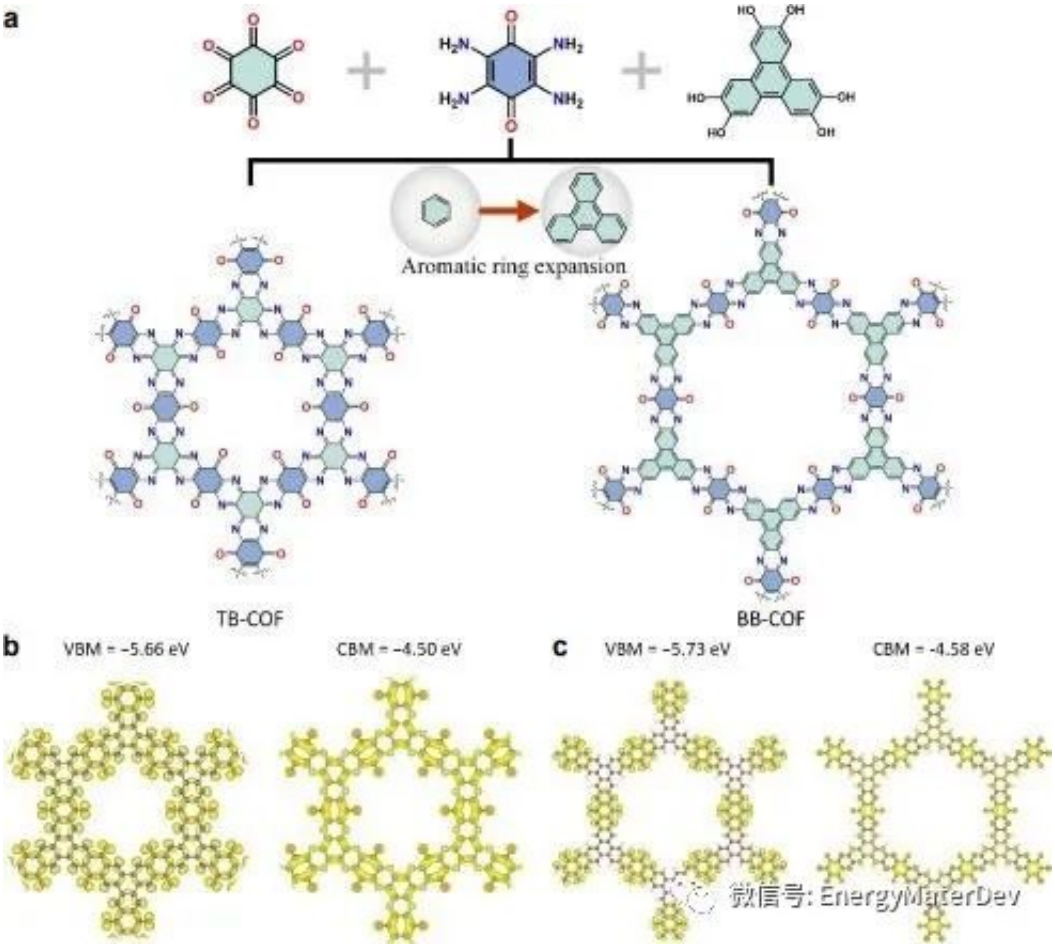


图1. TB-COF和BB-COF材料的合成路线和理论计算。(a)由不同单体合成的不同活性位点密度的材料TB-COF和BB-COF。(b) TB-COF和 (c) BB-COF 的价带最大值与导带最小值的理论计算。

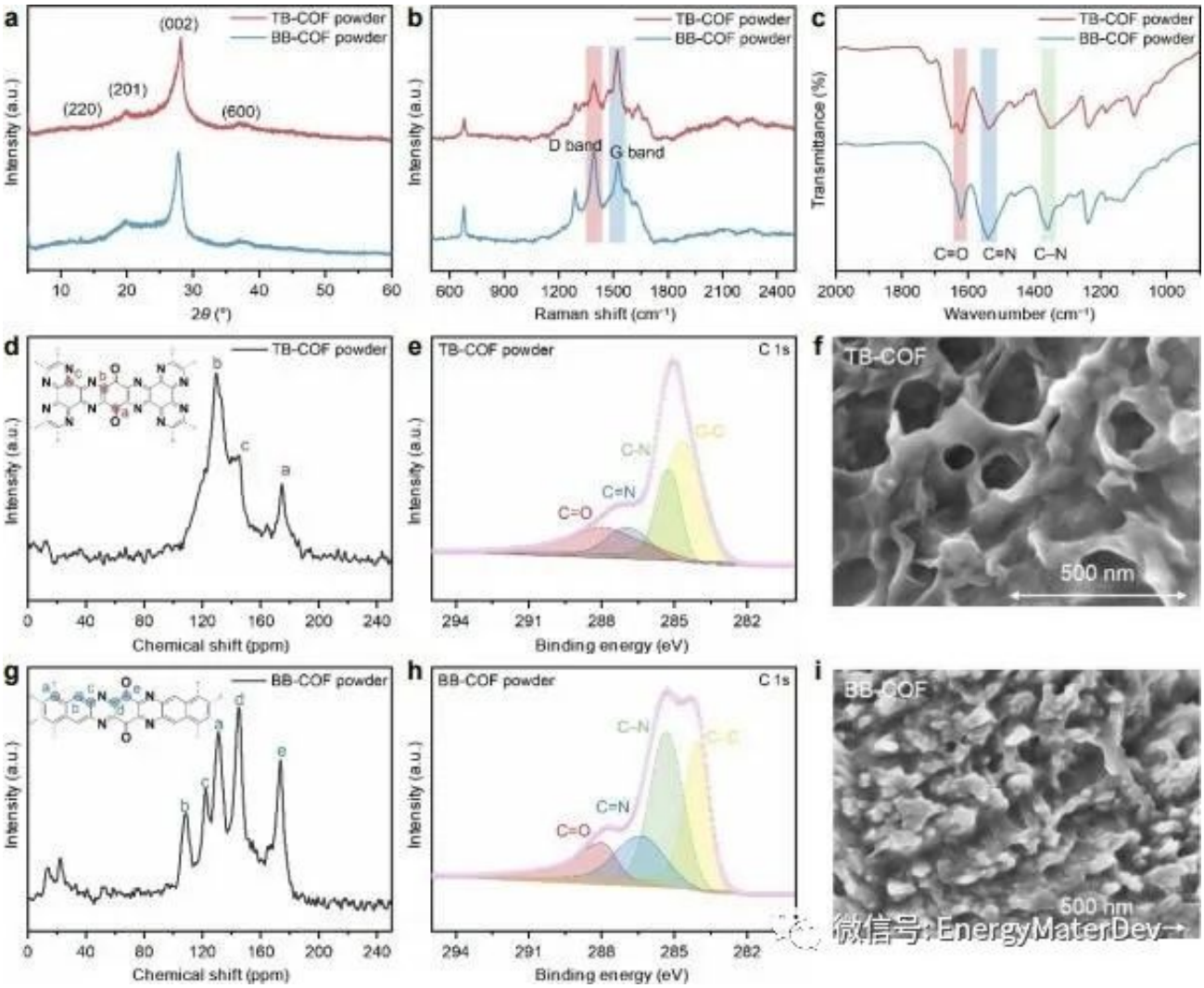


图2. TB-COF和BB-COF材料的结构表征。(a)TB-COF和BB-COF的XRD谱、(b)Raman光谱和(c)FTIR光谱。(d)TB-COF和(g) BB-COF 的固态13C NMR谱。(e)TB-COF和(h)BB-COF的高分辨XPS C1s光谱。(f)TB-COF和(i)BB-COF的高分辨SEM图像。

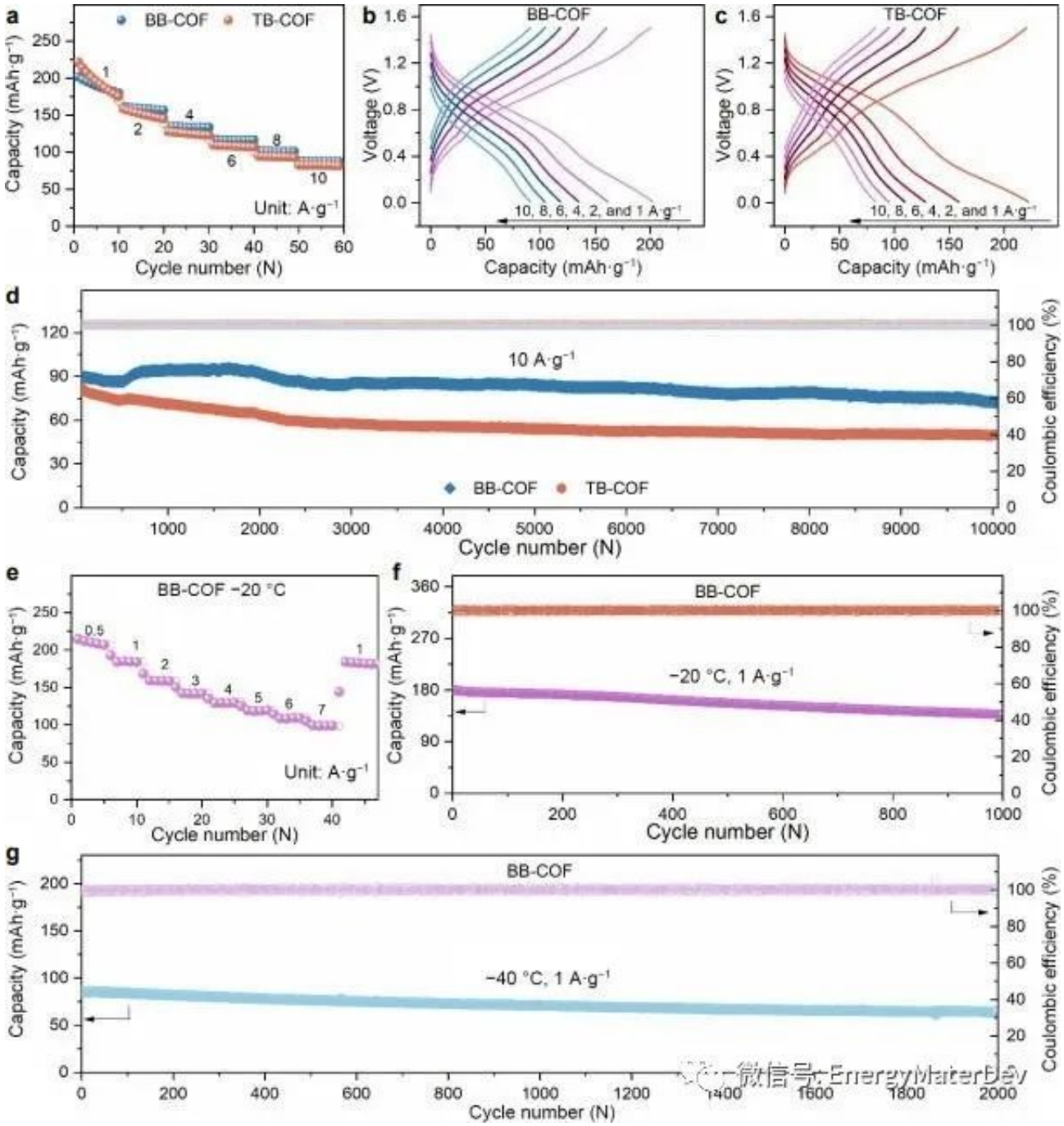


图3. TB-COF和BB-COF正极的电化学性能。(a)BB-COF和TB-COF的倍率性能。(b)BB-COF和(c)TB-COF的GCD曲线。(d)BB-COF和TB-COF在10 A g-1下的循环性能。(e)BB-COF在-20 ° C下的倍率性能。(f)-20°C时，BB-COF 在1 A g-1 电流密度下的循环性能。(g)-40°C（3.5 M Zn(ClO4)2/H2O 电解液）时，BB-COF 在1 A g-1 电流密度下的循环性能。

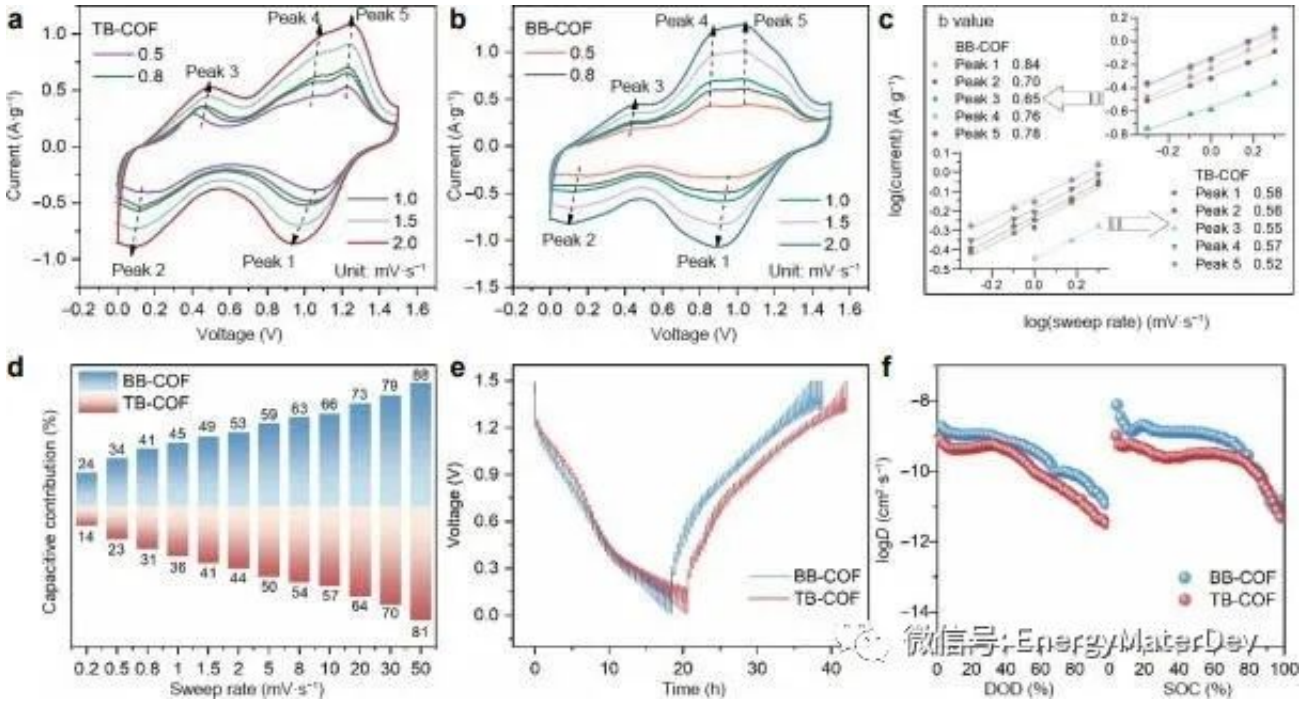


图4. TB-COF和BB-COF正极的反应动力学。不同扫描速率下(a)TB-COF和(b)BB-COF的CV曲线。(c)BB-COF和TB-COF的阴极峰与阳极峰的log(i)vs.log(v)图。(d)不同扫描速率下 BB-COF和TB-COF的电容和扩散主导容量的贡献。(e) BB-COF和TB-COF正极的GITT曲线。(f) 根据GITT计算出的BB-COF和TB-COF的扩散系数与充放电深度的关系。

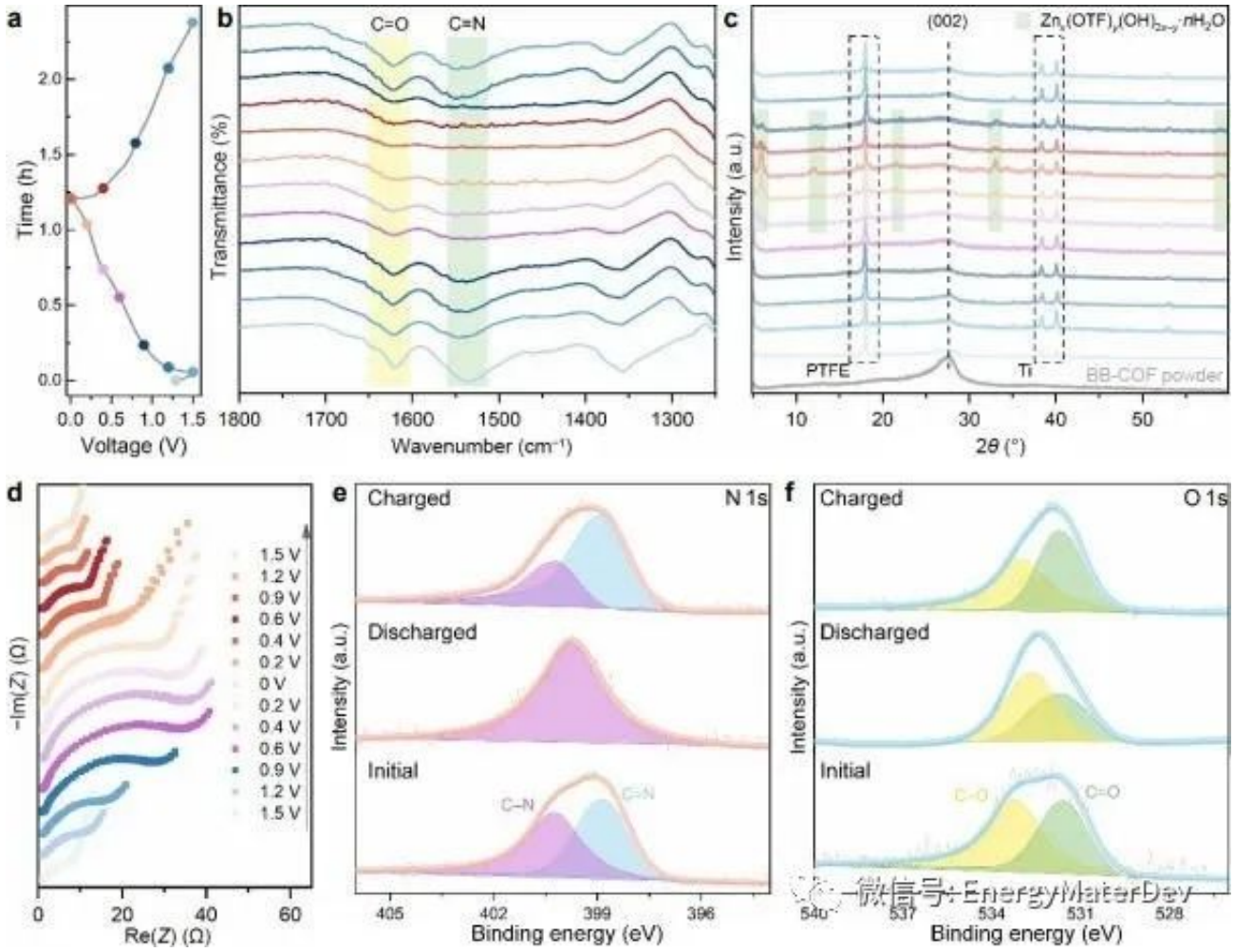


图5. 原位和离位表征研究BB-COF正极的电荷存储机理。(a)BB-COF在0.3 A g-1电流密度下的GCD曲线。(b) BB-COF在不同充/放电状态下的离位FTIR光谱、(c)离位XRD图和(d)原位 EIS曲线。BB-COF正极在不同充放电状态下的(e)N 1s和(f)O 1s XPS光谱。

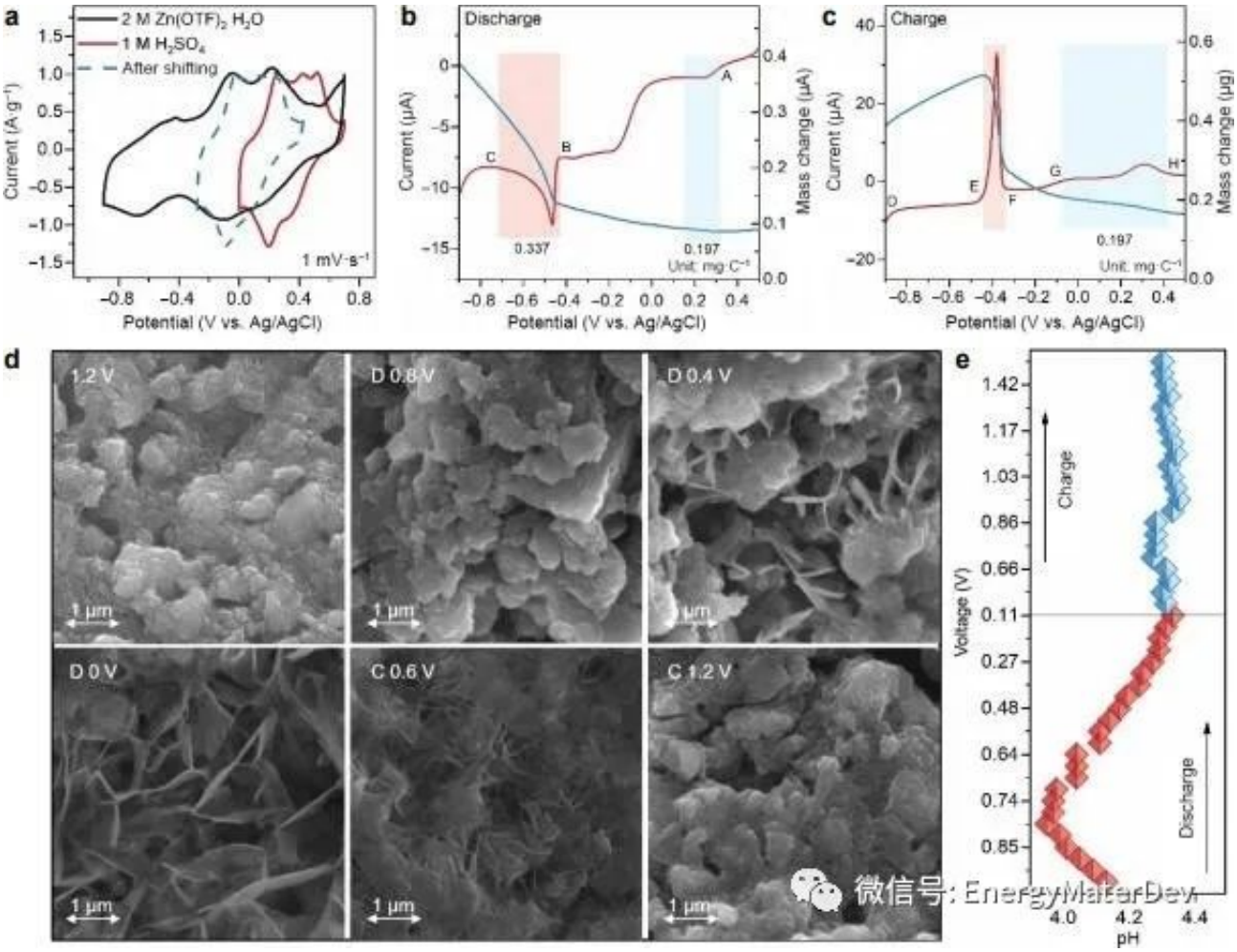


图6. 原位和离位表征研究BB-COF正极的电荷存储机理。(a)BB-COF分别在1.0 M H2SO4/H2O和2.0 M Zn(OTF)2/H2O电解质中的CV曲线。BB-COF在(b)放电和(c)充电过程中的EQCM测试曲线。(d)BB-COF在不同充/放电深度下的离位SEM图。(e)BB-COF在充放电过程中的pH变化。

5、总结与展望

采用分子结构设计方法合成的BB-COF和TB-COF在稳定性和容量方面各有优势。共轭环直径较小的TB-COF具有更密集的活性基团和更高的初始容量。而BB-COF则扩大了共轭环的直径，这有利于Zn2+的快速传输和的表现出良好的速率性能，同时恰到好处的活性基团密度使结构更加稳定。此外，理论计算表明，与TB-COF相比，BB-COF的CBM
更低，这意味着更容易获得电子，电化学反应更快。基于2.0 M Zn(OTF)2 电解质的Zn//BB-COF电池在 10 A g-1下可稳定循环10,000次，平均单圈容量衰减率为0.002%。同时，BB-COF可在-40°C下稳定工作，这一发现拓展了低温条件下有机正极材料在水系锌离子电池中的应用。EQCM 等表征结果展示了Zn2+和H+在BB-COF内的共嵌入现象和详细过程。此研究表明，调节和控制孔的尺寸以获得最佳活性位点密度，不仅能提高
Zn2+在COF通路中的传输速率，还有助于保持COF结构的稳定性。

6、作者简介

通讯作者



韩翠平，深圳理工大学（筹）助理教授，中国科学院深圳先进技术研究院副研究员，博士毕业于清华大学，并先后在美国佐治亚理工学院、香港中文大学、深圳大学、香港城市大学从事研究工作。主要围绕水系多价离子电池及其关键材料开展研究，包括新型有机电极材料、高性能电解质、电池结构设计与性能优化等。迄今出版专著1部（清华大学优秀博士学位论文），英文章节3章，发表SCI论文70余篇，h-index为40，论文总引用6500余次，其中第一作者/通讯作者论文40余篇，包括Nat. Commun.、Energy Environ. Sci.、Adv. Mater.、Adv. Energy Mater、Adv. Funct. Mater.、ACS Nano、Energy Storage Mater.、Nano Energy等；入选香江学者计划，2019年Journal of Materials Chemistry A新锐科学家专刊，担任《Rare Metals》、《Materials Research Letters》、《Energy Reviews》期刊青年编委，并主持国家自然科学基金、广东省自然科学基金、深圳市基础研究项目、中国博士后基金等项目，长期招聘水系电池方向博士后。

期刊简介

Energy Materials and Devices（ISSN 3005-3315）作为一本瞄准能源材料前沿领域、国际化的多学科交叉期刊，聚焦能源材料与器件领域的基础研究、技术创新、成果转化和产业化全链条创新研究成果，发表原创性、引领性、前瞻性研究进展，推动能源科学和产业发展，助力碳达峰、碳中和。

关注领域

具有引领性、创新性和实用性的先进能源材料与器件，包括但不限于：

♦ 二次电池

♦ 太阳能电池

♦ 燃料电池

♦ 液流电池

♦ 电容器

♦ 安全评估

♦ 电池回收

♦ 材料表征和结构解析

♦ 碳足迹和碳税负等主题



EMD 诚邀投稿

本刊已开放投稿，我们期待您的来稿。欢迎讲出您的科研故事，分享您的科研成果。



欢迎扫码订阅

欢迎扫码订阅期刊，您可留下邮箱地址，我们将在第一时间与您分享EMD的期刊精彩内容。

如果您对这本期刊感兴趣，希望与编辑团队探讨您的科研成果，交流您的期刊经验，了解期刊最新动态，欢迎您与我们联系，期刊路上，期待与您一路同行！

邮箱：

energymaterdev@tup.tsinghua.edu.cn

期刊主页：

https://www.sciopen.com/journal/3005-3315

投稿系统：

https://mc03.manuscriptcentral.com/emd



扫码关注

小编微信二维码

加入EMD交流群



来源：Energy Materails and Devices

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发