

分类号: TG146.2

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220118



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 共价有机框架保护锌负极的
研究与应用

论 文 作 者 冷杨

校 内 导 师 周聪、闫文其

校 外 导 师 胡如国

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 水系锌离子电池

论文提交日期: 2025 年 5 月 10 日

分类号: TG146.21
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2220220118

共价有机框架保护锌负极的研究与应用

Application and study of covalent organic framework for zinc
anode protection

学生姓名: 冷杨

校内教师: 周聪、闫文其

校外教师: 胡如国

专 业: 材料与化工

研究方向: 水系锌离子电池

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：冷杨

日期：2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

徐杨

指导教师签名：

同书

日期：2025 年 5 月 15 日

日期：2025 年 5 月 16 日

共价有机框架保护锌负极的研究与应用

摘要

水系锌离子电池 (AZIBs) 因锌金属价格低廉, 安全性高、理论容量高, 且对环境友好等优点而广受关注。然而, 锌负极在实际应用中面临着锌枝晶生长、腐蚀和析氢反应等挑战。共价有机框架 (COFs) 材料因其丰富的官能团、特殊的孔道以及可控的结构, 在过去几年的研究中, 已经被证实能够有效地修饰锌负极。其中, 聚阴离子 COFs 材料因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。富含磺酸基团的 COFs 纳米片孔道内拥有丰富的 $-\text{SO}_3^-$ 基团, 限制 SO_4^{2-} 的迁移, 均匀化 Zn^{2+} 的传输, 改变 Zn^{2+} 的配位环境, 以此抑制副反应, 获得稳定且长寿命的锌负极。因此, 系统探索聚阴离子 COFs 纳米片在 AZIBs 中的应用, 具有十分重要的意义。

对此, 本论文对以下三方面展开了研究:

(1) 在常温下通过界面聚合方法制备了富含磺酸阴离子基团的 COFs 纳米片, 作为电解液添加剂 (COF-S), 对低成本的 ZnSO_4 电解液 (ZSO) 进行改性。COF-S 纳米片的 $-\text{SO}_3^-$ 基团能有效改善 Zn^{2+} 的去溶剂化过程, 电解液中的磺酸 COFs 纳米片在循环过程中可以在 Zn 负极表面形成动态的电解质界面 (SEI), 从而调节 Zn^{2+} 的传输, 诱导 Zn^{2+} 的均匀沉积。因此, 使用 COF-S 的 Zn|Zn 对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下拥有超过 800 小时的循环寿命。此外, 使用 COF-S

的 Zn|NVO 电池在 5 A g^{-1} 下循环 1000 次之后，还拥有 205.8 mAh g^{-1} 的比容量。COF-S 作为一种有前景的多功能电解质添加剂为水系锌离子电池的发展提供了新的思路。

(2) 通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COFs 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel)，COF@PAN-Gel 孔道中的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 容易与 Zn^{2+} 解耦，并诱导了 (002) 晶面的择优取向，从而实现锌离子的均匀沉积。水凝胶和 COFs 纳米片的填充赋予电解质优秀的性能，使得 COF@PAN-Gel 拥有高度多孔的三维 (3D) 结构以及在聚合物网络中的高保水性。因此，Zn|COF@PAN-Gel|Zn 电池在 $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下具有优异的循环寿命 (1800h 以上) 和较低的过电位。同时，基于 COF@PAN-Gel 的 Zn| V_2O_5 全电池展现了优异的初始比容量 (227 mAh g^{-1}) 和超过 1000 圈的循环寿命。这为开发长寿命、高稳定性的高性能准固态 AZIBs 的研究提供了新的思路。

(3) 通过将富含双磺酸基团的共价有机框架纳米片 (COF- S_2) 涂覆在聚丙烯隔膜 (PP) 上形成 COF-PP 复合隔膜，以调节 Zn^{2+} 的传输并抑制锌枝晶的生长。COF-PP 因丰富的负电性 $-\text{SO}_3^-$ 基团，可以作为分子筛调控 Zn^{2+} 的传输，抑制 SO_4^{2-} 迁移到负极，防止副反应发生。因此，浸有电解液的 COF-PP 隔膜具有高锌离子迁移数 (0.68)，和优异的离子电导率 (13.8 mS cm^{-1})。此外，Zn|COF-PP|Zn 电池在 1 mA cm^{-2} 电流密度和 1 mAh cm^{-2} 容量下表现出高度可逆的电镀/剥离行为。同时，Zn|COF-PP|NVO 全电池在 200 mA g^{-1} 电流密度下表现出较高的初始比容量 (232 mAh g^{-1}) 并可循环超过 900 圈。此外，使用 COF-

PP 的 Zn|NVO 软包电池可以点亮 LED 灯并稳定地工作。这一研究为锌离子电池在复合隔膜中的应用提供了新思路。

关键词： 锌离子电池，共价有机框架，阴离子基团，电解质，锌枝晶

APPLICATION AND STUDY OF COVALENT ORGANIC FRAMEWORK FOR ZN ANODE PROTECTION

ABSTRACT

Aqueous zinc ion batteries (AZIBs) have attracted considerable attention due to their low zinc metal price, high safety, high theoretical capacity, and environmental friendliness. However, zinc anodes are confronted with several challenges in practical applications, including zinc dendrite growth, corrosion, and hydrogen precipitation reactions. In recent years, covalent organic frameworks (COFs) have emerged as a promising solution for modifying zinc anodes, owing to their unique structural features such as abundant functional groups, special pore channels and controllable structures. The polyanionic COFs materials have a broad application prospect in AZIBs due to their abundant anionic groups and special pore channels. The sulfonic acid group-rich COFs nanosheets have abundant $-\text{SO}_3^-$ groups in the pores, which restrict the migration of SO_4^{2-} , homogenize the transport of Zn^{2+} , and change the coordination environment of Zn^{2+} . This results in the suppression of the side reaction and the attainment of a stable and long-life zinc anode. Consequently, there is a significant need for a systematic exploration of the application of

polyanionic COFs nanosheets in AZIBs.

In this regard, the following three aspects were investigated in this thesis:

(1) COFs nanosheets, which were enriched with sulfonic acid anionic groups, were prepared by interfacial polymerisation at room temperature as a novel electrolyte additive (COF-S) to modify the low-cost ZnSO_4 electrolyte (ZSO). The $-\text{SO}_3^-$ group of the sulfonic acid COFs nanosheets has been shown to enhance the desolvation process of Zn^{2+} . Furthermore, the sulfonic acid COFs nanosheets within the electrolyte have been observed to form a dynamic SEI interface on the Zn anode surface during cycling. In addition, the COFs nanosheets have been demonstrated to regulate the transport of Zn ions through the ionic confinement effect, thereby inducing the uniform deposition of Zn^{2+} . Consequently, the Zn|Zn symmetric cell utilising COF-S exhibits a cycle life exceeding 800 hours at 1 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} . Furthermore, the Zn|NVO cells utilising COF-S exhibited an capacity of 205.8 mAh g^{-1} after 1000 cycles at 5 A g^{-1} . COF-S, a multifunctional electrolyte additive, demonstrates considerable promise for the advancement of aqueous zinc-ion batteries.

(2) A polyanionic COF-based gel electrolyte (COF@PAN-Gel) was prepared by in situ polymerisation of electrostatically spun membranes. The sulfonic acid groups ($-\text{SO}_3^-$) in the pores of COF@PAN-Gel readily decoupled from Zn^{2+} , and induced the selective orientation of the (002)

crystalline surfaces, which in turn induced the homogeneous deposition of Zn^{2+} . The incorporation of hydrogels and COF nanosheets into the electrolyte resulted in the acquisition of superior properties, culminating in the formation of a highly porous three-dimensional (3D) structure of COF@PAN-Gel, accompanied by enhanced water retention within the polymer network. Consequently, the $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Zn}$ cells demonstrate highly reversible plating/stripping behaviour with excellent cycle life (over 1800 h) and a very low overpotential of Zn^{2+} at $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$. Concurrently, the COF@PAN-Gel-based $\text{Zn}|\text{V}_2\text{O}_5$ full cell demonstrates exceptional initial specific capacity (227 mAh g^{-1}) and a cycle life that exceeds 1000 cycles. This provides a novel concept for the research of developing high performance quasi-solid AZIBs with long life and high stability.

(3) The COF-PP composite diaphragm was formed by coating covalent organic skeleton nanosheets (COF-S₂) enriched with acid groups onto the PP diaphragm. This process serves to regulate Zn^{2+} transport and inhibit the growth of zinc dendrites. The COF-PP composite diaphragm has been shown to possess a more abundant $-\text{SO}_3^-$ group, which can act as a molecular sieve to regulate Zn^{2+} transport and inhibit the migration of SO_4^{2-} to the anode, thereby preventing the occurrence of side reactions. Consequently, the electrolyte-impregnated COF-PP diaphragm exhibits a high Zn ion mobility number (0.68) and excellent ionic conductivity (13.8

mS cm⁻¹). Furthermore, the Zn|COF-PP|Zn cells demonstrated highly reversible plating/stripping behaviour at 1 mA cm⁻² current density and 1 mAh cm⁻² capacity. Concurrently, the Zn|COF-PP|NVO full cell exhibited an elevated initial specific capacity (232 mAh g⁻¹) and demonstrated the capacity to be cycled for more than 900 cycles at 200 mA g⁻¹ current density. Moreover, the Zn|NVO soft pack battery utilising COF-PP has been demonstrated to facilitate the illumination of LEDs while exhibiting operational stability. This study offers novel insights into the potential applications of zinc ion batteries in composite diaphragms.

Leng Yang (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Zhou Cong and Yan Wenqi

KEY WORDS: zinc ion batteries, covalent organic frameworks, anionic groups, electrolytes, zinc dendrite

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水系锌离子电池的发展概述.....	2
1.3 水系锌离子电池的储能机制.....	3
1.4 水系锌离子电池的锌负极存在的问题.....	4
1.5 锌负极的保护策略.....	6
1.6 COFs 在水系锌离子电池中的研究现状	7
1.6.1 COFs 的简介	7
1.6.2 COFs 在 AZIBs 的应用	8
1.7 论文的选题依据及研究内容.....	16
第 2 章 实验部分.....	19
2.1 实验试剂及仪器.....	19
2.1.1 实验试剂.....	19
2.1.2 实验仪器.....	20
2.2 材料表征方法.....	20
2.3 电化学性能测试.....	21
第 3 章 用于水系锌离子电池的磺酸 COFs 纳米片添加剂	22
3.1 前言.....	22
3.2 实验部分.....	23
3.2.1 COFs 纳米片的制备	23
3.2.2 电解液的制备.....	23
3.2.3 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) 正极材料的合成.....	23
3.2.4 电化学测量.....	24
3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 磺酸 COFs 纳米片相关表征	24

3.3.2 电化学性能研究.....	25
3.3.3 循环后电极表征.....	29
3.3.4 全电池性能研究.....	32
3.4 本章小结.....	35
第 4 章 聚阴离子 COFs 凝胶电解质对锌负极的保护研究	36
4.1 前言.....	36
4.2 实验部分.....	37
4.2.1 COFs 纳米片粉末的制备	37
4.2.2 PAN 纤维膜和 COF@PAN 纤维膜的制备.....	37
4.2.3 原位凝胶电解质的合成.....	38
4.2.4 电化学测量.....	38
4.3 结果与讨论.....	39
4.3.1 COF 纳米片相关表征.....	39
4.3.2 凝胶电解质相关表征.....	39
4.3.3 电化学性能研究.....	41
4.3.4 循环后锌负极相关表征.....	44
4.3.5 全电池性能研究.....	47
4.4 本章小结.....	50
第 5 章 双磺酸基 COFs 复合膜对锌负极的保护研究	52
5.1 前言.....	52
5.2 实验部分.....	53
5.2.1 COFs 纳米片的制备	53
5.2.2 COF-PP 隔膜的制备	53
5.2.3 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) 正极材料的合成.....	53
5.2.4 电化学测量.....	53
5.3 结果与讨论.....	54
5.3.1 COFs 纳米片及隔膜相关表征	54
5.3.2 电化学性能研究.....	56
5.3.3 循环后电极相关表征.....	58

5.3.4 全电池电化学性能研究.....	61
5.4 本章小结.....	64
第 6 章 结论与展望.....	65
6.1 结论.....	65
6.2 创新点.....	66
6.3 展望.....	67
参考文献.....	68
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	82
致 谢.....	83

第 1 章 绪论

1.1 引言

由于全球工业化进程的加速，加剧了环境恶化以及化石燃料储量的减少，对清洁和可再生能源的需求日益迫切^[1-4]。电力被认为是一种清洁能源，因为它可以从太阳能，水力和风能转化而来^[5, 6]。锂离子电池（LIBs）作为一种有效的电能存储系统，自 20 世纪 90 年代索尼公司将其商业化以来，已经彻底改变了世界^[7, 8]。同时，2019 年的“诺贝尔化学奖”进一步证实了 LIBs 的巨大成功^[9, 10]。近年来，随着新能源产业的快速发展，LIBs 已广泛应用于电动自行车、电动汽车、智能电网、智能手机、笔记本电脑以及移动的储能装置等^[11, 12]。虽然它们在大规模生产中取得了成功^[13]，但由于锂资源短缺、有机电解质有毒且易燃等因素限制了其进一步的应用^[14-16]。因此，在保证高能量密度的前提下，设计安全、可靠、经济的电池成为近年来的研究热点^[17, 18]。

为了实现这一目标，开发低成本、高安全、环境友好的电化学储能体系显得至关重要^[19, 20]。其中，水系锌离子电池（AZIBs）因锌金属资源丰富、安全性高、容量高等优势是现在研究的热点之一。与典型的锂离子电池不同，AZIBs 由插层式正极、水系电解液和锌金属负极组成^[21-24]，相比 LIBs 中有机电解液要更安全。因此，AZIBs 被认为是有望替代锂离子电池的二次电池，成为目前广泛研究的焦点^[25-28]。与 LIBs 相比，AZIBs 具有以下优点：1、低成本：AZIBs 由于价格低廉，材料便宜，制造方便，能够在周围环境中进行，因此在储能应用中具有很大的前景^[29-31]；2、良好的兼容性：Zn 金属与水性电解质相容性良好，与用于 LIBs 的具有低离子电导率的高度易燃有机电解质相比，这为 AZIBs 提供了更高的安全性和离子电导率^[32, 33]。同时，Zn 金属还可以与柔性和可拉伸的准固体电解质结合，可用于可穿戴电子产品^[34]；3、环境友好：与有机电解质相比，AZIBs 的水性电解质对环境的危害要小得多^[30, 35, 36]。此外，锌的生产和回收技术也比锂成熟得多。由于这些优点，AZIBs 作为下一代储能设备具有巨大的潜力。

然而，锌负极在实际应用中面临着枝晶生长、腐蚀反应和析氢反应（HER）等挑战，会大幅降低锌的利用率和库伦效率^[37-39]。为了解决这些问题，研究人员

正在探索各种策略来抑制锌枝晶生长,促进 Zn^{2+} 的均匀沉积,从而提高电池的循环寿命^[40-42]。共价有机框架(COFs)是一种由轻元素(如 C、H、O、N、B 等)通过共价键连接形成的多孔结晶材料^[43-45]。作为新兴的多功能材料,COFs 材料因其丰富的官能团、特殊的孔道以及可控的结构,在过去几年的研究中,已经被证实能够有效地抑制锌负极产生的副反应^[46-48]。COFs 可以通过对锌负极的界面改性,促进离子流的均匀分布,并增加成核位点,从而抑制锌负极的副反应^[49-52]。因此,探索基于 COFs 的固态电解质、界面改性和优化电解液,对改善锌负极的可逆性、提升水系锌离子电池的电化学稳定性和循环寿命具有重要意义。

1.2 水系锌离子电池的发展概述

从 200 多年前人类历史上的第一个电池,即伏打电池堆,到今天广泛使用的碱性 Zn-MnO_2 电池,锌基电池在研究和日常生活中一直很受欢迎^[53-55]。如图 1-1 所示,水系锌离子电池的发展历史可以追溯到 19 世纪,但其现代研究和应用主要集中在近几十年。在 1860 年,当时碱性锌/二氧化锰电池主导了市场。虽然这些一次电池在当时广泛使用,但由于不可充电和资源浪费等问题,限制了其应用。在 1986 年, Yamamoto 等人首次实现了可充电的水系锌/二氧化锰电池,使用温和的硫酸锌电解液替代了传统的碱性电解液,这一进展使得水系锌电池展现出更高的容量和可逆性,但当时的循环稳定性仍然较差。当在 2012 年时, Kang 等人构建了基于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极和 ZnSO_4 水系电解液的二次水系锌电池,揭示了锌离子的嵌入/脱出机制。这一研究标志着水系锌离子电池再次成为研究热点,随后锰氧化物、普鲁士蓝类似物和钒氧化物等正极材料相继被开发^[56]。

近年来,随着对电极材料和电解液的不断优化,水系锌离子电池的性能得到了显著提升。研究者在正极材料的稳定性、锌负极的枝晶生长问题以及电解液的优化方面取得了重要进展^[29, 57, 58]。例如,采用新型电解质如“盐包水”电解质(WISEs)和水系共晶电解质(AEEs)等^[59-61],显著提高了电池的循环稳定性和能量密度。随着对可再生能源需求的增加,AZIBs 因其安全性、低成本和环境友好性,逐渐被视为锂离子电池的潜在替代品。2024 年,瑞典 Enerpoly 公司宣布其锌离子电池巨型工厂投入运营,标志着这一技术的商业化进程加速。

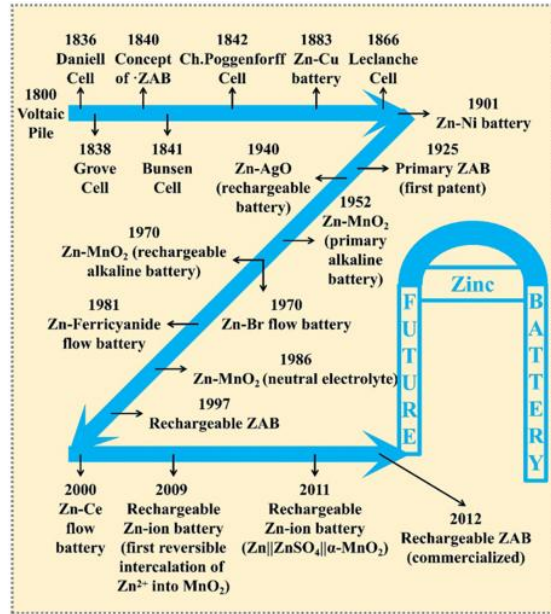


图 1-1 锌基电池的开发历史简图[54]

1.3 水系锌离子电池的储能机制

AZIBs 由四个主要部分组成：Zn 金属负极，正极，隔膜和水性电解质（图 1-2）。负极材料通常为 Zn 金属，正极材料通常为锰基氧化物（MBO）或钒基氧化物（VBO）。负极和正极由玻璃纤维或纤维素膜隔开，以避免短路。碱性电解质容易钝化负极（如 ZnO），这对 AZIBs 的循环寿命不利^[62-64]。因此，电解质通常为中性或微酸性（ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 或 ZnSO_4 ）。根据 H^+ 与 Zn^{2+} 在正极的嵌入/脱出，AZIBs 的电流储能机制可分为两类：

（1）负极反应。正极储能的机理一般涉及电池中 Zn^{2+} 的可逆电镀/脱附。不同的电解质 pH 值通常会导致 AZIBs 中 Zn 负极上的不同反应。具体反应可总结如下^[65]：

中性/酸性：



碱性：



（2）正极反应。正极材料通常具有层状或隧道结构，这有利于 Zn^{2+} 的传输。

以 MnO_2 和 V_2O_5 为正极，两种正极的储能机制可以总结如下^[66]：

MnO_2 正极的 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入/脱出机制：

充电/放电过程是通过 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入/脱出联合完成的，主要发生氧化还原和歧化反应^[67]。化学反应如下：



Zn^{2+} 与 V_2O_5 正极的嵌入/脱嵌机理：

从负极迁移的 Zn^{2+} 嵌入到 V_2O_5 结构中。与氧化态为 Mn^{4+} 的 MnO_2 不同，V-配位可以呈现各种多面体结构，以包含多个 Zn^{2+} ，而不会破坏 V_2O_5 结构^[68]。化学反应如下：

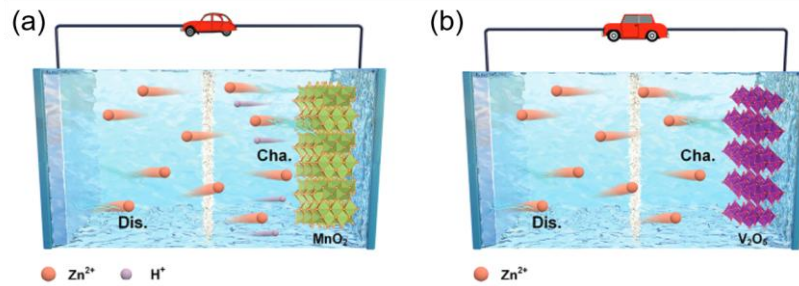
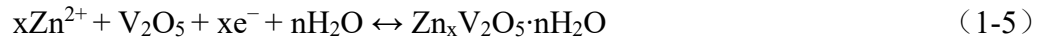


图 1-2 (a) Zn^{2+} 和 H^+ 在 AZIBs 中的嵌入脱嵌机理; (b) Zn^{2+} 在 AZIBs 中的脱嵌机理^[69]

1.4 水系锌离子电池的锌负极存在的问题

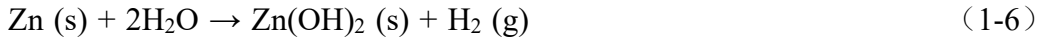
水系锌离子电池因其低成本、高安全性和良好的兼容性，被认为是有望替代锂离子电池的二次电池，成为目前广泛研究的焦点^[70]。然而，锌负极在实际应用中面临着枝晶生长、腐蚀反应和析氢反应等挑战（图 1-3），会大幅降低锌的利用率和库伦效率^[23]。因此，对于锌负极的有效保护在 AZIBs 中起着至关重要的作用，从隔膜与电解质的角度进行调控，能够有效地提升 AZIBs 的整体性能和实用价值。

(1) Zn 枝晶的形成。在电池的初始循环过程中， Zn^{2+} 优先在电极表面的能量有利位点（如晶界、缺陷等）沉积，形成小的锌突起。由于这些突起的低表面能，大量的游离 Zn^{2+} 密集地吸附在突起上，形成初始枝晶^[71]。由于这些突起的曲率较大，增强了局部电场强度，使其更容易吸引 Zn^{2+} 。如果不采取有效措施，锌

枝晶将继续生长，极大地影响电池的电化学性能和循环稳定性。

(2) 副反应的发生。与 Zn 负极相关的副反应包括 HER、腐蚀、钝化和副产物形成。在电池循环过程中 HER 的产生会分解电解液中的水以释放氢气，并改变电池的内部压力，这会导致电解液消耗，电池膨胀，甚至有爆炸的危险^[72]。腐蚀副产物在碱性电解液中为锌酸盐离子，在中性或弱碱性电解液中为 Zn(OH)_2 、 ZnO 或 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。这些副产物的低电导率和不可逆生成过程会直接影响电池的电化学性能。更严重的是，这些产物覆盖了锌负极表面的活性位点，显著降低了锌的沉积/溶解动力学，降低了锌负极的利用率^[73]。相关副反应方程式如下：

HER 反应：



碱性电解液中的副反应：



在硫酸锌电解液中的副反应：

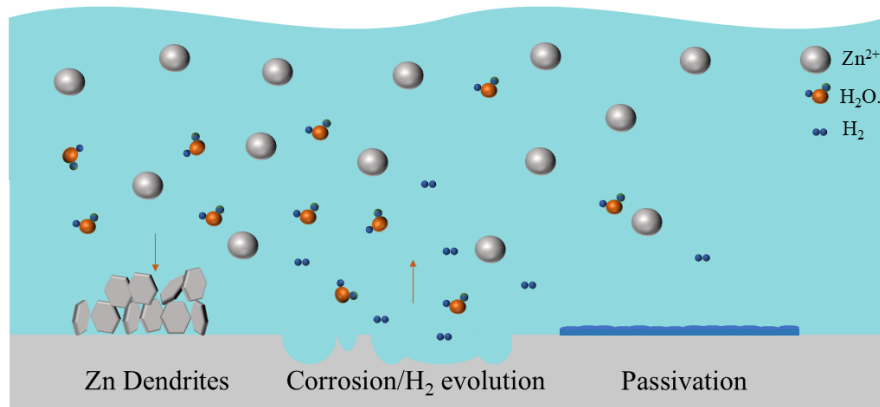
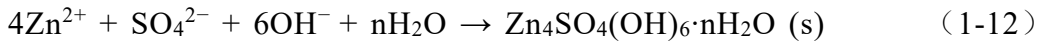
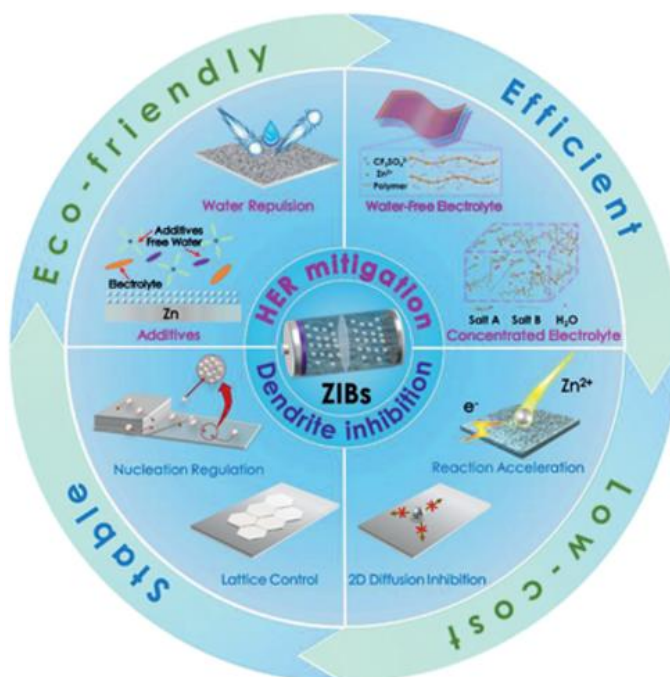


图 1-3 AZIBs 中锌负极的几个关键性挑战示意图^[23]

1.5 锌负极的保护策略

由于其简单的制造工艺、本质安全性和经济可行性，锌离子电池（ZIBs）具有很高的应用潜力，可用于新一代能量存储装置^[74]。然而，许多挑战阻碍了它们的实际应用，特别是锌负极中不可避免的问题，包括枝晶、HER、腐蚀和钝化^[75]。不均匀镀锌产生的枝晶生长破坏负极-电解质界面，甚至引起短路，导致锌离子电池的循环寿命短以及电化学性能差等问题^[32]。

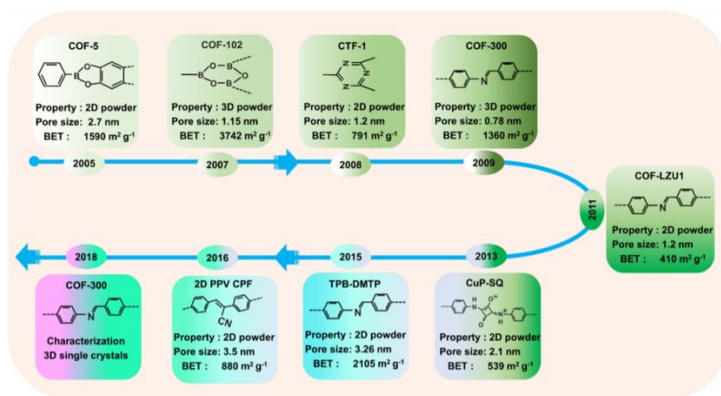
为了应对锌负极的枝晶生长、腐蚀和析氢等挑战，研究人员已经付出了大量的努力，并证明了一些有效的策略可以缓解上述问题(图 1-4)。根据之前的研究，锌负极改性策略主要分为四个类别：1、构建锌负极的功能性保护层，功能性保护层能够平衡电场，降低成核过电位，提供快速的 Zn^{2+} 传输通道，并生成分散的成核点，有效抑制金属 Zn 枝晶的生长和抵抗副反应，从而提高电池的循环寿命和安全性。比如研究员使用 COFs 材料作为保护层，这些材料具有高比表面积和可调节的孔隙结构，有助于提高离子迁移动力学^[76]；2、锌负极的结构设计是提高锌离子电池性能的关键因素之一，比如设计具有较高比表面积的三维锌负极，为锌离子提供了更多的成核位点，降低电流密度以及成核过电位，促使锌离子均匀沉积。三维结构为锌离子的运输提供了通道，有利于锌离子通量的均匀，也可以限制锌的沉积行为，从而减少负极的体积变化；3、锌离子电池的隔膜优化是提升电池性能和安全性的关键技术之一，隔膜在 ZIBs 中起着隔离正负极、防止短路的重要作用。其性能直接影响电池的效率、寿命和稳定性。隔膜的关键属性包括离子选择性、离子导电性、稳定性以及保水性等因素；4、电解液添加剂被认为是提高 ZIBs 循环效率（CE）和循环寿命的简单而有效的策略，通过调节溶剂化结构和电极界面来稳定锌金属负极，从而提高锌离子电池的循环稳定性和安全性。

图 1-4 锌离子电池锌负极的保护策略示意图^[11]

1.6 COFs 在 AZIBs 中的研究现状

1.6.1 COFs 的简介

COFs 是一种通过共价键连接的结晶多孔材料。它们含有各种轻质元素（如 H、C、N 和 O），具有丰富的孔隙、大的表面积和低的质量密度等优点^[77]，已经发展了十多年，研究并开发出了不同的多功能离子选择性 COFs（图 1-5），因其功能多样性、结构坚固性和定向通道赋予 COF 基导体低离子扩散屏障和相当大的耐温性。与易溶于电解质的传统有机电极材料相反，COFs 具有优异的溶剂稳定性和电化学稳定性，这取决于其长链分子结构^[78]。COFs 丰富的孔道和功能基团提供的多个活性位点可以调节离子的传输，并为离子提供存储空间。此外，COFs 的可定制孔径和易于接枝的功能基团丰富了 COFs 相关材料的结构多样性，并使电极材料具有功能可调性。由于其结构和性能特征，再加上 COFs 本身所具有的丰富的活性位点，其作为储能材料的应用促进了离子的存储并加速了电化学反应动力学，特别在水系锌离子电池中显示出巨大的潜力。

图 1-5 具有不同性质和应用潜力的 COFs 的主要开发时间轴^[78, 79]

在 AZIBs 当中，共价键具有非常优异的化学和电化学稳定性，而 COFs 材料在有机结构的单元之间拥有非常稳定的共价键。同时，COFs 的结构由其骨架和连接类型决定，类似于 MOFs 材料的设计和合成，预先选择的结构单元被连接以形成 COFs 材料^[51]。自从吉尔伯特 N. 刘易斯在 1916 年提出的共价键理论以来，共价有机化学已经从离散分子发展到多孔共价有机框架，通过设计 COFs 和使用网状合成原理来调整其孔隙度，已经成功制备了具有超低密度（0.17 g cm⁻³），高表面积（4210 m² g⁻¹），大孔隙（高达 4.7 nm）和高电荷载流子迁移率（8.1 cm² V⁻¹ s⁻¹）的共价有机框架^[80]。所制备的 COFs 可以有效的改善水系锌离子电池的负极所产生的副反应，有效延长电池的寿命。

1.6.2 COFs 在 AZIBs 的应用

作为新兴的多功能材料，COFs 材料因其丰富的官能团、特殊的孔道以及可控的结构，在过去几年的研究中，已经被证实能够有效地抑制锌负极产生的副反应（表 1-1）。首先，COFs 的亲锌基团可以诱导均匀且致密的金属锌沉积。第二，COFs 由于构建块的多样性且具有可调结构，COFs 或其衍生物（如 COFs 衍生的导电多孔碳）可用于设计金属锌负极的基体，以解决其体积膨胀效应。第三，COFs 具有规则的开放通道，可以调节锌离子的传输，从而在电镀过程中诱导均匀的离子流分布，最终抑制枝晶的生长。第四，COFs 可以容易地控制在锌箔基底上生长，这可以优化锌负极的沉积行为。第五，COFs 具有优异热稳定性和电化学稳定性，确保其在稳定金属锌电极中的应用。因此，COFs 可以通过界面改性、离子通量、作为成核种子、抑制锌负极的腐蚀等问题，最终实现安全、稳定、长寿命和无枝晶的金属锌电极。在本节中，介绍 COFs 修饰锌离子电池的方式主要从

构建负极界面保护层、隔膜优化、电解液添加剂、电解质优化和正极修饰等五方面进行描述。

表 1-1 近年来 COFs 在锌离子电池上的性能总结

Modified component	COFs& Strategy	Symmetric cells			Full cell		Refs.
		Current density (mA cm ⁻²)	Capacity (mAh cm ⁻²)	Life (h)	Capacity (mAh g ⁻¹)	Current density (A g ⁻¹ or C)	
Anodes	DIP D@Zn	1	1	400	371	0.2	1 ^[81]
Anodes	COF-H	3	1	900	199,1	0,5	2 ^[43]
Anodes	TpPa-SO ₃ H @Zn	1	5	1000	192.5	5	3 ^[76]
Anodes	Zn@COF	5	5	1800	209.8	1	4 ^[82]
Anodes	3D-COOH-COF	1	1	2000	209.8	1	5 ^[83]
Anodes	FCOF	40	1	750	130	3	6 ^[84]
Anodes	PVC-Zn-AAAn-COF@Zn	20	1	300	119.3	2	7 ^[85]
Electrolyte	Tppa-SO ₃ Zn _{0.5}	0.1	0.1	500	196	0.6	8 ^[86]
Electrolyte	iCOF-ED	1	1	1000	326.4	2	9 ^[87]
Electrolyte	TCOF-S-Gel	1	0.5	1100	248	1	10 ^[88]
Cathode	Br ₂ -exCOF				220.5	2	11 ^[89]
Cathode	COF-PTO				105	10	12 ^[61]
Cathode	PMTP@CNT-40				230	3	13 ^[90]
Separator	COF@GF	10	1	1500	125.8	1	14 ^[35]

1.6.2.1 构建界面保护层

锌负极在碱性电解液中热力学不稳定,通过锌负极的表面构建界面保护层可以屏蔽锌负极与水系电解液的直接接触,减少水、氧与负极的直接接触,调节负极表面电化学环境,是提升锌负极在碱性电解液中稳定性的常用策略。COFs 材料因其丰富的官能团、特殊的孔道以及可控的结构,在过去几年的研究中,已经被证实能够有效地抑制锌负极产生的副反应。因此,利用分子工程技术开发多功能 COFs 涂层在高性能 AZIBs 锌负极的构建中具有很大的潜力。例如 Liu 等人^[82]

通过简单的机械方法将 COFs 材料涂覆在锌金属表面所构建了一个 Zn@COF 界面层(图 1-6 a),以提高亲锌性能和锌离子传导。所制备的 Zn@COF|Zn@COF 对称电池即使在高电流密度下也能稳定循环超过 1800 h,显著提升了电池的性能。在 2M ZnSO₄ 水系电解质中,裸 Zn 和 Zn@COF 经过 30 天的前后的表面照片进行对比(图 1-6 b),可以了解到构建 Zn@COF 亲锌界面层可以调节并且抑制 Zn 负极的枝晶生长,同时防止腐蚀等副反应的产生。重要的是,使用 Zn@COF 负极和商业活性炭(AC)正极组装的 Zn@COF|AC 电池即使在高电流密度下也表现出优异的循环稳定性和寿命(图 1-6 c)。

通过化学改性技术给 COFs 引入特定的官能团或改变现有的官能团,可以制备具有特定应用功能的 COFs 材料。这类功能化 COFs 涂层不仅能增强锌离子电池的电化学性能,同时也显著提高电池的安全性能和稳定性。Wu 等人^[69]通过原位设计一种薄且均匀的三维(3D)COOH 官能化的共价有机框架(COF)膜(3D-COOH-COF)来作为 Zn 负极的保护层(图 1-6 d),通过原位生长在 Zn 箔上合成-OH 官能化的 3D-OH-COF 前体膜^[83]。制备的 3D-COOH-COF@Zn|MnO₂ 电池在 1A g⁻¹ 下 500 次循环后,可逆容量为 163.61 mAh g⁻¹,容量保持率高达 78.7%(图 1-6 e)。证明了功能化 COFs 涂层可以很好地修饰锌负极,为水系锌离子电池的发展提供了很好的参考。参考氟化物修饰锂负极的方法,研究者通过溶剂热过程制备一种机械强度高、超薄、多孔和氟化的 COF(FCOF@Zn)作为 Zn 的保护层^[84](图 1-6 f)。如图 1-6 g,所制备的 FCOF@Zn|MnO₂ 电池在 3C 下循环 1000 圈后拥有约 92%的容量保持率,这几乎是 Zn|MnO₂ 电池的四倍(容量保持率:20%)。进一步证明了功能化 COFs 涂层在水系锌离子电池的应用前景,并促进便携式可穿戴电子设备的应用发展。

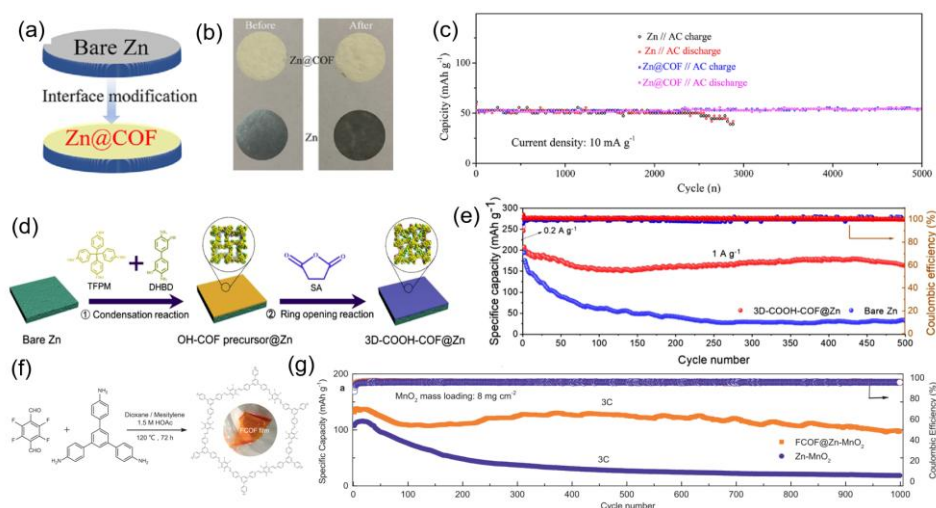


图 1-6 (a) COFs 涂覆的 Zn 箱的示意图^[82]; (b) 在裸 Zn 和 COF@Zn 电极上的 Zn 电镀的示意图^[82]; (c) Zn|AC 和 Zn@COF|AC 电池在 10 A g⁻¹ 的电流密度下的长期循环性能^[82]; (d) OH-COF 前体@Zn 和 3D-COOH-COF@Zn 的合成示意图^[83]; (e) Zn|MnO₂ 和 3D-COOH-COF@Zn|MnO₂ 电池在 1 A g⁻¹ 电流密度下的长期循环性能^[83]; (f) FCOF 膜的合成流程^[84]; (g) Zn|MnO₂ 和 FCOF@Zn|MnO₂ 电池在 3C 下的长期循环性能^[84]

1.6.2.2 优化隔膜

隔膜的作用是传输离子并防止正极和负极之间的物理接触。然而，在 AZIBs 中，玻璃纤维 (GF) 中不同尺寸的孔洞是主要的分隔层，引发锌离子的不均匀沉积和枝晶生长，最终导致短路。此外，常规隔膜面临诸如低锌离子电导率和差的锌离子选择性的挑战，这影响电池的性能。受 LIBs 的启发，利用各种多功能材料修饰隔膜来实现均匀的锌沉积。中间层较大的比表面积增强了反应动力学，良好的亲锌官能团诱导锌离子均匀地沉积。COFs 由一些轻元素组成，用作功能隔膜的 COFs 密度低，对电池的能量密度影响不大。此外，在孔中具有功能基团的丰富且有序的纳米通道可以促进 Zn²⁺ 传输并抑制过度的阴离子传输。此外，多孔 COFs 材料促进电解质渗透，纳米通道表面上的带电基团吸附反离子并形成双电层 (EDL)，其表现出有效的离子选择性，从而加速 Zn²⁺ 扩散^[91]。

Yang 等人^[35]通过简单的溶剂热生长反应制备了一种带负电荷的共价有机骨架 (COF) 涂层玻璃纤维 (GF) 隔膜 (图 1-7 a)，COF 涂覆的 GF 隔膜 (COF@GF) 的带负电荷的表面加速了金属离子的孔表面扩散并提高了界面极限电流。同时，Zn²⁺ 被 COF@GF 的极性官能团化学吸引，有效避免了“尖端效应”引起的枝晶生

长。为了测试 COF@GF 隔板在实际应用中的潜力,制备了 Zn|GF@COF|MnO₂ 全电池(图 1-7 b),所制备的全电池在 1 A g⁻¹ 的电流密度下循环 700 次后表现出优异的稳定性和高得多的容量(图 1-7 c)。此外,研究者^[60]设计并制备了由共价有机框架(COF)层、商业玻璃纤维(GF)基底和石墨烯(Gr)层组成的多功能 Janus 隔膜(图 1-7 d),COF 层具有丰富的极性基团和均匀的开放通道介孔,加速 Zn²⁺ 通过隔膜的传输,同时抑制多碘化物物种迁移,并抑制 Zn²⁺ 的不均匀沉积,以实现耐用的 Zn-I 电池。另外,通过 TTA-DHTPA-COF@GF@Gr Janus 隔膜组装的全电池在 20 mA cm⁻² 的高电流密度下显示出高达 6.4 mAh cm⁻² 的容量(图 1-7 e)。

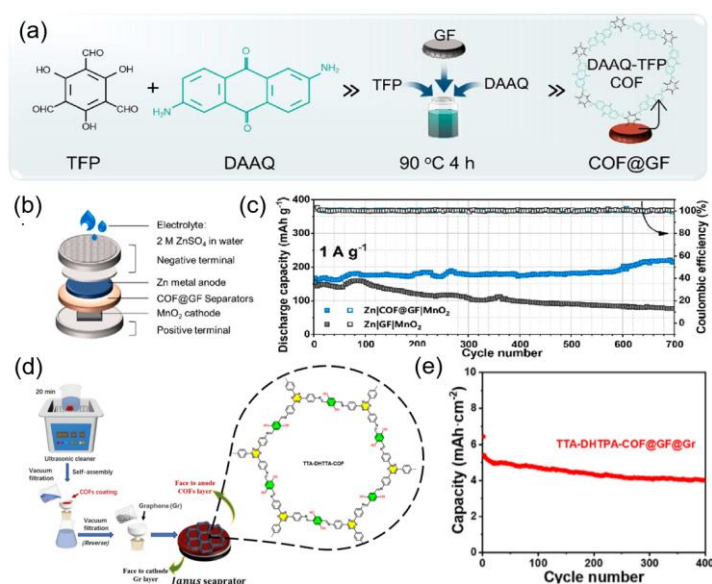


图 1-7 (a) COF@GF 隔板的合成示意图^[35]; (b) 本研究使用的 Zn|COF@GF|MnO₂ 电池示意图^[35]; (c) 在 1.0 A g⁻¹ 时的充放电性能^[35]; (d) TTA-DHTPA-COF@GF@Gr Janus 隔膜制备示意图^[60]; (e) 具有 TTA-DHTPA-COF@GF@Gr Janus 隔板的 Zn-I 电池的循环性^[60]

1.6.2.3 电解液添加剂

电解液改性,尤其是电解液添加剂工程,是提高锌阳极电化学性能的最简单方法,直接影响界面化学和无枝晶锌沉积。近年来,AZIBs 中使用的电解质添加剂包括无机添加剂^[92-95]和有机添加剂^[96,97]。相对于水分子,有机分子与锌离子的结合力更强,可以取代水分子进入锌离子溶剂化层,从而改变溶剂化结构^[98]。因此,为了抑制析氢、腐蚀和枝晶生长等副反应,需要阻止活性水与锌相结合。通过改变锌离子的配位环境,锌沉积的成核点就会增加,沉积也会更加均匀。近年来,许多有机物被用作电解质添加剂,例如丁二醇^[99],甲醇^[100],乙二醇(EG)

[101], N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) [102], N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) [103], 葡萄糖 [104], 葡萄糖酸钠 (Ga) [105], 乙二胺四乙酸四钠盐 (Na₄EDTA) [106]等。这些优化的电解质策略可以通过调整 Zn^{2+} 的溶剂化结构来抑制枝晶和腐蚀等副反应的形成, 并提高电池的循环能力。然而, 单功能添加剂对锌阳极的保护机制单一, 这对延长锌金属负极的循环寿命具有一定的局限性。因此, 有必要进一步寻找锌负极保护层中的多功能添加剂和调解溶剂。

COFs 材料作为新兴的多功能材料, 由于其拥有丰富的亲锌官能团、特殊的孔道以及可控的结构[107], 可以作为电解液添加剂来解决了金属锌负极产生的问题, 从而提高电池的循环寿命。其中, 聚阴离子 COFs 材料中丰富的带负电荷的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以改变 Zn^{2+} 的配位环境, 从而改变其溶剂化结构。此外, 具有多孔结构的 COFs 纳米片可以通过离子限制效应调节 Zn^{2+} 的传输, 从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积, 在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。

1.6.2.4 优化电解质

由于锌负极可与电解液的自由水分子反应, 并引起不希望的自腐蚀副反应。此外, Zn^{2+} 溶剂化结构中的溶剂化水分子通常表现出较高的活性, 因此在充放电过程中可被电离, 导致 Zn 负极表面发生析氢反应 (HER)。同时, HER 将在锌阳极和含水电解质之间的界面上诱导 OH^- 的生成, 这导致在锌负极表面上形成非活性和非导电的层状双氢氧化物。采用固体/凝胶电解质是解决上述 ZIB 问题的有效策略。其中, 聚合物凝胶电解质 (PGEs) 具有不流动、高稳定性和高安全性等特点, 在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。

COFs 由于其结构和性能的优良, 作为电解质去修饰锌离子电池拥有非常好的前景。利用 COFs 和各种可定制的功能模块之间的良好亲和力, 阳离子受体可以很容易地固定在框架上, 抑制阴离子迁移。例如, Park 等人[86]合成一种磺化锌 COF (TpPa- $\text{SO}_3\text{Zn}_{0.5}$, 图 1-8 a) 作为电解质来构建良好的定向通道, 诱导 Zn^{2+} 均匀的传输。所制备的 $\text{Zn}|\text{TpPa-}\text{SO}_3\text{Zn}_{0.5}|\text{MnO}_2$ 电池在 0.6 A g^{-1} 下循环 800 次之后仍拥有 144.0 mAh g^{-1} 的容量 (图 1-8 b), 表现出 73% 的容量保持率。进一步促进了 COFs 基电解质在水系锌离子电池的发展, 使其向可再充电锌离子电池的实际使用更近了一步。此外, 研究者[88]制备了一种 COFs 水凝胶 (命名为 TCOF-S-Gel) 电解质 (图 1-8 c), 为 Zn^{2+} 的均匀沉积和剥离提供了足够的纳米缓冲通道,

使得 TCOF-S-Gel 在拥有优异的离子电导率的同时, 也拥有显著的 Zn^{2+} 迁移数 (图 1-8 d)。此外, 足够的氢键赋予了单离子导电 TCOF-S-Gel 电解质良好的保水性和优异的机械性能。使用 MnO_2 正极、锌负极和 TCOF-S-Gel 电解质制备的全电池 (图 1-8 e), 拥有超过 1400 圈的循环寿命和较高的容量保持率, 几乎没有容量损失 (图 1-8 f), 这为开发长寿命、高稳定性的高性能准固态 ZIBs 的研究提供了新的思路。

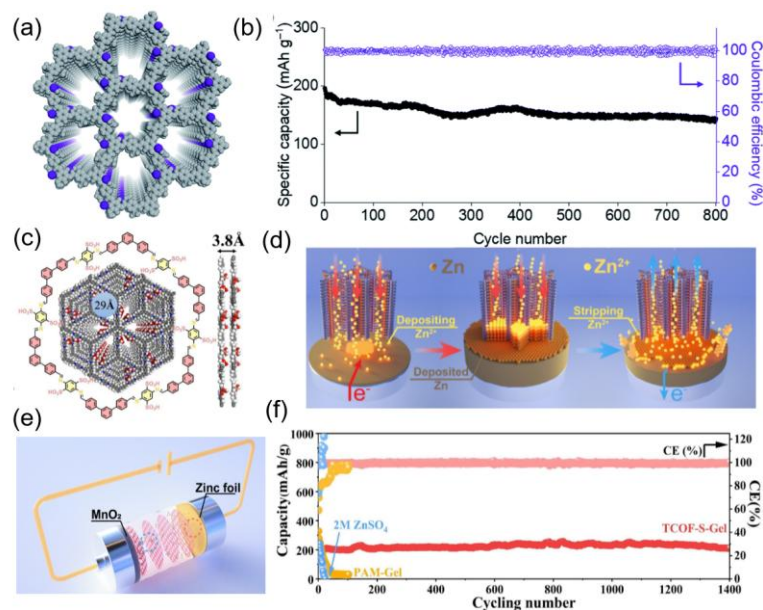


图 1-8 (a) $\text{TpPa-SO}_3\text{Zn}_{0.5}$ 的结构模型 (Zn^{2+} : 蓝色, TpPa-SO_3^- : 灰色) [86]; (b) $\text{Zn}|\text{TpPa-SO}_3\text{Zn}_{0.5}|\text{MnO}_2$ 在 0.6 A g^{-1} 下的长期循环性能[86]; (c) 理论模拟 AB 堆积及其分子式的 TCOF-S 透视图/侧视图[88]; (d) Zn^{2+} 在 COFs 的引导下均匀可逆地沉积/剥离, 几乎不产生枝晶[88]; (e) 基于 TCOF-S-Gel 准固态电解质的 $\text{Zn}|\text{MnO}_2$ 全电池运行透视图[88]; (f) 基于 TCOF-S-凝胶、PAM-凝胶和 2 M ZnSO_4 电解质的 $\text{Zn}|\text{MnO}_2$ 电池在 2 C 下的循环性能和库仑效率[88]

1.6.2.5 正极修饰

在水系锌离子电池当中, COFs 材料不仅能修饰锌负极, 在正极中也有广泛的应用。如 Zhang 等人[89]设计了一种剥离的共价有机框架 (exCOF) (图 1-9 a), 制备了 $\text{Br}_2\text{-exCOF}$ 正极和 COFs 涂覆的锌负极组成的水性锌-溴电池。实验和理论研究表明, exCOF 具有丰富的官能团, 对溴元素具有较强的吸附作用, 从而促进了多溴化合物的双向转化。同时, 锌负极表面的 COFs 人工界面层可以有效地调节锌离子的通量, 使锌离子均匀地沉积, 抑制锌负极的枝晶生长。组装后的 $\text{COF-Zn}|\text{Br}_2\text{-exCOF}$ 全电池在 1000 次循环后还能提供约 183 mAh g^{-1} (约 0.61 mA

h cm^{-2}) 的容量, 在 2 A g^{-1} 下拥有很高的容量保持率 (约为 83%), 并且库仑效率约为 99% (图 1-9 b)。这项工作可以激发人们对开发高性能水性锌溴电池的興趣, 并促进锌离子电池技术的进步。

Zhong 等人^[61]设计了一种含有茚-4, 5, 9, 10-四酮基团的共价有机骨架(COF-PTO) (图 1-9 c), 来作为水性自充电锌电池的正极材料, 该材料具有优异的电化学性能和自充电能力, 在 10 A g^{-1} 的电流密度下, COF-PTO|Zn 全电池循环 18000 次后可提供 98% 的容量保持率和优秀的离子转移速率 (图 1-9 d)。同时, 通过苯-1, 3, 5-三甲醛 (BT) 与 2, 3, 7, 8-四氨基吩嗪-1, 4, 6, 9-四酮 (TAPT) 的缩合反应^[90], 设计了一种咪唑连接的聚合物 PMTP 作为 AZIBs 的正极。然后, 通过在碳纳米管 (CNTs) 表面原位聚合 PMTP, 制备了 PMTP@CNT-X 复合正极材料 (图 1-9 e)。得益于这种策略, PMTP@CNT-40|Zn 全电池拥有 230 mAh g^{-1} 的高容量以及即使在 3.0 A g^{-1} 下高达 4000 次循环的长寿命 (图 1-9 f)。这一工作作为设计和开发新型的 AZIBs 有机正极材料提供了参考。在其他领域, COFs 材料也有非常好的性能, 如设计的一种吸铀多孔吸附剂 ($[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3^-]$), 可以过滤海水和废水的铀元素^[83]。综上所述, 说明 COFs 通过构建界面保护层、隔膜优化、电解质优化和正极修饰对水系锌离子电池的修饰拥有优异的效果, 具备广阔的发展前景。

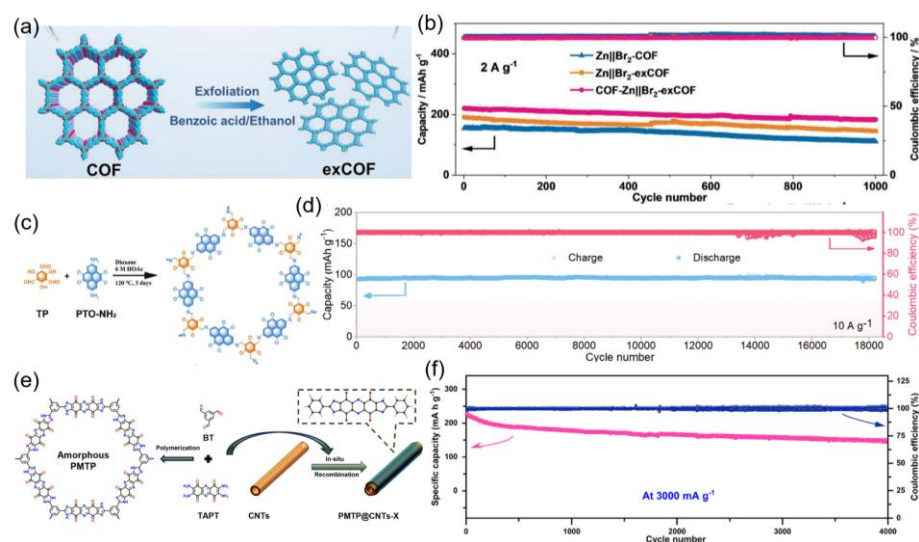


图 1-9 (a) FCOF 膜的合成示意图^[89]; (b) Zn|Br₂-COF, Zn|Br₂-exCOF、COF-Zn|Br₂-exCOF 电池在 2 A g^{-1} 电流密度下的长期循环性能^[89]; (c) COF-PTO 的合成示意图^[61]; (d) COF-PTO|Zn 电池在 10 A g^{-1} 下的循环性能^[61]; (e) PMTP 和 PMTP@CNT-X 的合成示意图^[90]; (f) PMTP@CNT-40|Zn 在 3.0 A g^{-1} 下 4000 次的循环性能^[90]

1.7 论文的选题依据及研究内容

综上所述, AZIBs 因锌金属价格低廉, 在水性电解液中安全、理论容量高, 且对环境友好等优点而受到关注。然而, 锌负极上发生的不均匀枝晶、腐蚀和 HER 等问题需要解决, 才能实现 AZIBs 的实际应用。作为新兴的多功能材料, COFs 材料因其丰富的官能团、特殊的孔道以及可控的结构, 在过去几年的研究中, 已经被证实能够有效地抑制锌负极产生的副反应。

为了应对锌负极所面临的挑战, 研究者已经探索 COFs 材料通过不同的策略来修饰锌离子电池。其中, 聚阴离子 COFs 因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 作为电解液添加剂来修饰锌负极是一种简单且有效的方法。富含磺酸基团的 COFs 纳米片孔道内拥有丰富的负电性-SO₃⁻基团, 可以通过离子限制效应调节 Zn²⁺的传输, 改变 Zn²⁺的配位环境, 从而改变其溶剂化结构。相对电解液, 准固态电解质因其低水活性、高稳定性和高安全性等特点, 在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。因此, 将聚阴离子 COFs 纳米片与凝胶电解质相结合来制备准固态电解质, 这将大幅提升水系锌离子电池的循环性能。经过验证, 既然磺酸 COFs 纳米片因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 来抑制锌负极产生的副反应, 那增加 COFs 材料的阴离子基团的密度来修饰锌负极应当是非常有效的方法。因此, 系统探索聚阴离子 COFs 纳米片在 AZIBs 中的应用, 具有十分重要的意义。

本论文旨在探索聚阴离子 COFs 纳米片通过电解质/隔膜开发来实现稳定的锌负极, 对以下三方面展开了研究:

(1) 与传统的高温、高压条件下溶解热方法制备 COFs 不同, 本研究通过在常温下的界面聚合方法制备了富含磺酸阴离子基团的 COFs 纳米片, 作为新型电解液添加剂 (COF-S), 对低成本的 ZnSO₄ 电解液 (ZSO) 进行了改性。磺酸 COFs 纳米片的-SO₃⁻基团能有效改善 Zn²⁺的去溶剂化过程, 电解液中的磺酸 COFs 纳米片在循环过程中可以在 Zn 负极表面形成动态的 SEI 界面。此外, 具有多孔结构的 COFs 纳米片可以通过离子限制效应调节锌离子的传输, 从而实现 Zn²⁺的均匀沉积。结果表明, 使用 COF-S 的 Zn|Zn 对称电池在 1 mA cm⁻² 和 1 mAh cm⁻² 下拥有超过 800 小时的循环寿命。此外, 使用 COF-S 的 Zn|NVO 扣式电池可以在 5 A g⁻¹ 下循环 1000 次后还拥有 205.8 mAh g⁻¹ 的比容量, 并且容量

保持率为 65%。该研究为水系锌离子电池的发展提供了新的思路。

(2) 经过上述的研究结果验证, 聚阴离子 COFs 因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 能够有效地抑制锌负极产生的副反应。相对于电解液, 准固态电解质因其低水活性、高稳定性和高安全性等特点, 在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。本研究将磺酸 COFs 纳米片与凝胶电解质相结合制备准固态凝胶电解质, 来实现稳定的锌负极。通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COF 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel), COF@PAN-Gel 孔道中的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 容易与 Zn^{2+} 解耦, 并诱导了 (002) 晶面的择优取向, 这种微环境的变化激活了 Zn^{2+} 的定向运动, 从而诱导锌离子的均匀沉积。水凝胶和 COF 纳米片的填充赋予电解质优秀的性能, 使得 COF@PAN-Gel 在拥有高度多孔的三维 (3D) 结构和在聚合物网络中的高保水性的同时, 在室温下表现出 10.6 mS cm^{-1} 的高离子电导率, 并且提升了 Zn^{2+} 的迁移率, 显著降低了 Zn^{2+} 的沉积电位和电压滞后, 有效阻止锌枝晶的形成。因此, $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Zn}$ 电池表现出高度可逆的电镀/剥离行为, 在 $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下具有优异的循环寿命 (1800h 以上) 和较低的 Zn^{2+} 的过电位, 并且 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Cu}$ 电池具有优异的库伦效率 (高达 98.72%) 和较低的沉积电位 (32mV)。同时, 基于 COF@PAN-Gel 的 $\text{Zn}|\text{V}_2\text{O}_5$ 全电池展现了优异的初始比容量 (227 mAh g^{-1}) 和超过 1000 圈的循环寿命。因此, 这为开发长寿命、高稳定性的高性能准固态 ZIBs 的研究提供了新的思路。

(3) 既然聚阴离子 COFs 因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 来抑制锌负极产生的副反应, 那增加其阴离子基团的密度来制备富含阴离子基团 COFs 来修饰锌负极应当是非常有效的策略。本研究制备了一种富含双磺酸基团的共价有机骨架纳米片 (COF- S_2), 并将其涂覆在 PP 隔膜上形成 COF-PP 复合隔膜, 以调节 Zn^{2+} 的传输并抑制锌枝晶的生长。COF-PP 因丰富的负电性 $-\text{SO}_3^-$ 基团, 可以作为分子筛调控 Zn^{2+} 的传输, 抑制 SO_4^{2-} 迁移到负极, 防止副反应发生。与此同时, Zn^{2+} 被 COF-PP 的极性官能团的作用下被化学吸引, 这使得 Zn^{2+} 能够更容易与 COFs 孔壁上的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 解耦, 实现均匀化锌沉积, 并促进 (002) 晶面的择优取向, 有效地防止了“尖端效应”引起的枝晶生长。因此, 浸有电解液的 COF-PP 隔膜具有高锌离子迁移数 (0.68), 和优异的离子电导率 (13.8 mS cm^{-1})。此外, $\text{Zn}|\text{COF-PP}|\text{Zn}$ 电池在 1 mA cm^{-2} 电流密度和 1 mAh cm^{-2} 容量下表现出高

度可逆的电镀/剥离行为，具有超过 600 小时的循环寿命。而 Zn|COF-PP|NVO 全电池在 200 mA g^{-1} 电流密度下表现出较高的初始比容量 (232 mAh g^{-1}) 并可循环超过 900 圈。此外，装有 COF-PP 的 Zn|NVO 软包电池可以使 LED 灯稳定地工作。

第 2 章 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

2.1.1 实验试剂

本论文中使用的实验试剂和材料见表 2-1。

表 2-1 实验试剂和材料

名称	化学式	纯度	生产厂家
七水·硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.995%	阿拉丁
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	国药
Super P 导电碳	C	分析纯	国药
1-甲基-2-吡咯烷酮	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	分析纯	国药
锌箔	Zn	99.994%	国药
五氧化二钒	V_2O_5	99%	麦克林
过硫酸钾	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	99.5%	阿拉丁
N,N-亚甲基双丙烯酰胺	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	99%	麦克林
氯化钠	NaCl	99.99%	麦克林
钛箔	Ti	99.99%	国药
聚偏氟乙烯 (PVDF)	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$	分析纯	阿拉丁
N,N-二甲基甲酰胺	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	分析纯	国药
2,5-二氨基苯磺酸	Pa-SO ₃ H	分析纯	研伸科技
1,3,5-三羟基均苯甲醛	TP	分析纯	研伸科技
2,5-二氨基苯-1,4-二磺酸	Pa-SO ₃ H(2)	分析纯	上海昊宏科技
正辛酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	分析纯	阿拉丁
4,4-二氨基-3,3-联苯二磺酸	Bd-SO ₃ H	分析纯	研伸科技
聚四氟乙烯 (PTFE)	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	分析纯	阿拉丁
铜箔	Cu	99.99%	国药
聚丙烯腈 (PAN)	$(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$	分析纯	麦克林

2.1.2 实验仪器

本论文实验时使用的主要设备及仪器见表 2-2。

表 2-2 实验所需仪器设备

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电热鼓风干燥箱	DHG	上海精宏
冷冻干燥机	FD-1A-80	上海争巧
真空干燥箱	DZF-6020	合肥科晶
电池封口机	MSK-160E	合肥科晶
压片机	MSK-T10	合肥科晶
超声波清洗器	KQ-400ES	昆山市超声仪器
接触角测量仪	SDC-100	东莞市晟鼎精密仪器
粉末 X 射线衍射仪	XRD-7000	日本津岛
电化学工作站	CHI660E	上海辰华
电池性能测试系统	Land CT2001A	武汉蓝电
电子分析天平	MS205DU	梅特勒-托利多
透射电子显微镜	JEOL-2100	日本电子株式会社
扫描电子显微镜	JSM-7610F	日本电子株式会社
静电纺丝机	SS-2535	永康乐业
光学 3D 表面轮廓仪	SuperView W1	中图仪器
傅里叶红外光谱	Shimadzu Prestige	日本津岛

2.2 材料表征方法

X 射线衍射 (XRD) 图样在 X 射线衍射仪 (Rigaku SmartLab, Cu K α , $\lambda=1.5418$ Å) 上记录, 工作电压为 45 kV, 电流为 200 mA, 步长为 5°/min。通过透射电子显微镜 (TEM, JEOL, JEM1400, 日本) 和能量色散光谱 (EDS) 分析仪对其形态和结构进行了表征。扫描电子显微镜 (SEM) 显示了其典型的层结构, 原位光学显微镜 (Cewei Guangdian, LW750LJT) 应用北京科星技术有限公司提供的专用装置进行了观察。不同电解质的接触角在 Dataphysics OCA 35 光学接触角系统

上测量了室温下不同电解质在裸锌上的接触角。使用光学 3D 表面轮廓仪测量表面几何形状。COMSOL 有限元模拟不同凝胶电解质的电场模型。

2.3 电化学性能测试

本论文主要使用蓝电电池测试系统对 AZIBs 的长循环稳定性、倍率性能、容量保持率和库伦效率等进行测试。循环伏安 (CV)、线性扫描伏安 (LSV) 和线性极化 (CA) 曲线在 CHI 760 E 电化学工作站上进行了测试。在电化学工作站 (上海振华 CHI760E) 上进行了 0.00001-1MHz 频段的电化学阻抗 (EIS) 测量。

第3章 用于水系锌离子电池的磺酸 COFs 纳米片添加剂

3.1 前言

近年来,由于环境问题日益恶化,化石资源不断枯竭,人们对可持续能源储存的需求与日俱增^[2, 108]。LIBs 具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长等优点,被广泛用作各种能源设备和电动汽车的电源^[109, 110]。然而,尽管锂离子电池是一项前景广阔的技术,但其价格昂贵,而且易燃有机电解质的广泛使用引发了重大的安全和环境问题^[111-114]。由于锂资源日益减少,锂离子电池的实际应用受到很大限制^[4]。AZIBs 因其低成本、高安全性和无毒性而备受关注^[99, 115]。然而,由于锌负极的不均匀沉积、析氢、腐蚀和枝晶形成等副反应,会导致循环稳定性低和金属锌利用率低, AZIBs 的实际应用受到了限制^[116]。

为了提高 AZIBs 的性能,人们探索了许多策略来提高循环稳定性和锌的利用率。例如,锌负极结构设计^[117-119],制备功能性保护层^[120-123],优化电解质^[124-126],优化隔膜^[74, 127-129]和电解质添加剂^[130-132],而电解液添加剂被认为是提高 AZIBs 循环效率(CE)和循环寿命的一种简单而有效的策略^[133-136]。

近年来, AZIBs 中使用的电解质添加剂包括无机添加剂^[92-95]和有机添加剂^[96, 97]。相对于水分子,有机分子与锌离子的结合力更强,可以取代水分子进入锌离子溶剂化层,从而改变溶剂化结构^[98]。因此,为了抑制析氢、腐蚀和枝晶生长等副反应,需要阻止活性水与锌相结合。通过改变锌离子的配位环境,锌沉积的成核点就会增加,沉积也会更加均匀。近年来,许多有机物被用作电解质添加剂,例如丁二醇^[99],甲醇^[100],乙二醇(EG)^[101], N, N-二甲基甲酰胺(DMF)^[102], N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)^[103],葡萄糖^[104],葡萄糖酸钠(Ga)^[105],乙二胺四乙酸四钠盐(Na₄EDTA)^[106]等。这些优化的电解质策略可以通过调整 Zn²⁺的溶剂化结构来抑制枝晶和腐蚀等副反应的形成,并提高电池的循环能力。然而,单功能添加剂对锌负极的保护机制单一,这对延长锌金属负极的循环寿命具有一定的局限性。因此,有必要进一步寻找锌负极保护层中的多功能添加剂和调解溶剂。COFs 作为新兴的多功能材料,由于其拥有丰富的亲锌官能团、特殊的孔道以及可控的结构^[107],在过去几年中已经很好地解决了金属锌负极产生副反应的问题,

从而提高电池的循环寿命。

在这里,本文制备了富含磺酸阴离子基团的共价有机框架纳米片,作为新型电解液添加剂(COF-S),对低成本的 ZnSO_4 电解液(ZSO)进行了改性。这些纳米片分散在 ZSO 中,不仅在锌负极上形成了动态 SEI,还促进了 Zn^{2+} 在电解质中的均匀传输。此外,COF-S 纳米片中丰富的负电性 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以通过离子限制效应调节 Zn^{2+} 的传输,抑制 SO_4^{2-} 的迁移,从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积。研究表明,使用 COF-S 的 $\text{Zn}|\text{Zn}$ 对称电池的循环寿命明显延长(在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下,超过 800 小时)。此外,使用 COF-S 的 $\text{Zn}|\text{NVO}$ 扣式电池可以在 5C 下 1000 次循环后以 205.8 mAh g^{-1} 的高可逆容量运行,并且容量保持率为 65%。

3.2 实验部分

3.2.1 COFs 纳米片的制备

根据之前的研究方法^[137],采用界面分离法制备离子共价有机框架纳米片。将 $\text{Pa-SO}_3\text{H}$ (0.28 g) 加入 200 mL 去离子水中,搅拌 2 小时直至完全溶解。然后,TP (0.21g) 溶解在 200 mL 正辛酸中,缓慢倒入含有 $\text{Pa-SO}_3\text{H}$ 的水溶液产生分层现象,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置反应 3 天。通过界面反应,观察到反应产物向下分散到水溶液中,将水溶液经过反复多次透析去除杂质,最后通过冷冻干燥得到粉末。

3.2.2 电解液的制备

为实验做准备,将制备的 COFs 纳米片溶液稀释 10 倍。随后,使用稀释的 COFs 纳米片溶液和去离子水以 1:4 的比例配制 2 M ZnSO_4 溶液。

3.2.3 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) 正极材料的合成

将 V_2O_5 粉末 (3.0 g) 加入 100 mL 2 M NaCl 水溶液中,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中搅拌 72 小时。用去离子水多次洗涤沉淀物并离心收集。最后,将所得粉末在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 小时并收集。将得到的 NVO 粉末、super P 和 PTFE 按 7:2:1 的质量比均匀混合成浆料,涂布到不锈钢网上,并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥之后得到 NVO 正极极片。

3.2.4 电化学测量

使用玻璃纤维薄膜（GF/D, Whatman）作为隔膜，通过组装 CR2025 纽扣电池，对电化学特性进行了评估。在非对称电池中，锌箔与铜箔耦合；在对称池中，只有锌箔用作电极，两个实验使用 ZSO 和 COF-S 作为电解液。全电池的负极是锌箔，正极是 NVO。全电池的电解质为 ZSO+1 M NaSO₄ 或 COF-S+1 M NaSO₄。全电池在不同电流密度下循环，电压窗口为 0.1-1.6 V。

活化能（E_a）可用于评估 Zn²⁺沉积过程的势垒，其可根据以下公式计算^[138]:

$$\frac{1}{R_{ct}} = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\} \quad (3-1)$$

其中 R_{ct} 是界面电阻，A 是指前因子，R 是气体常数，T 是绝对温度。

参考 Evans 方法测量 Zn²⁺的迁移数（t_{Zn²⁺}）。通过测试 Zn|Zn 对称电池极化前后的电阻和极化曲线来计算 Zn²⁺的迁移数，并根据以下公式计算^[138]:

$$t_{Zn^{2+}} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (3-2)$$

其中，ΔV 为外加电压极化（10 Mv）。I₀ 是初始电流响应，I_s 是稳态电流响应，R₀ 是初始电阻，R_s 是极化后的电阻。

3.3 结果与讨论

3.3.1 磺酸 COFs 纳米片相关表征

与传统的高温、高压条件下溶解热方法制备 COFs 不同，本节通过在常温下的界面聚合方法制备了富含磺酸阴离子基团的共价有机框架纳米片。如图 3-1 所示，反应开始时，溶解在水相中的磺酸 Pa-SO₃H 扩散到有机相中，与正辛酸中的醛单体（TP）在界面处发生反应，反应产物缓慢扩散到水相中，经过透析、干燥得到 COFs 纳米片粉末。

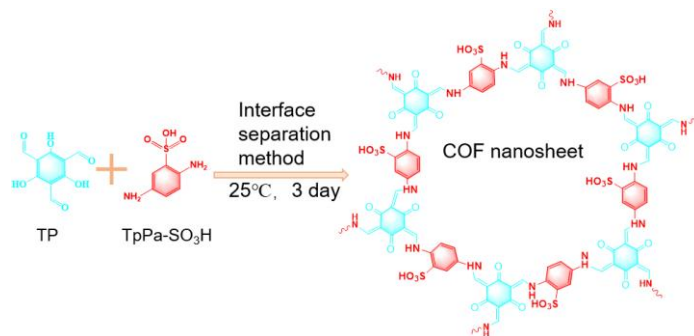


图 3-1 COFs 纳米片的合成示意图

通过 PXRD 分析 COFs 纳米片粉末样品的晶型结构（图 3-2 a），可以观察到与（100）平面相对应的尖锐衍射峰，表明样品的衍射花样与模拟的反向 AA 堆叠图样高度一致（图 3-2 b），验证了 COFs 纳米片的成功合成。

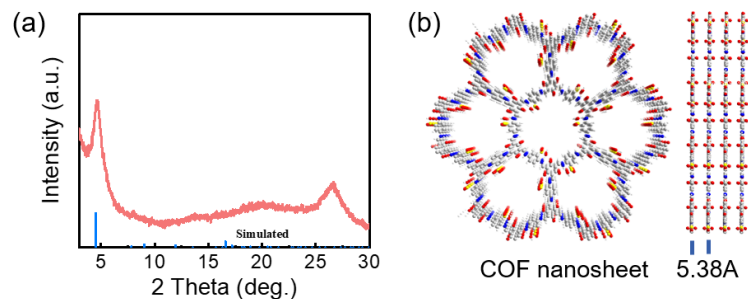


图 3-2 块状 COF 纳米片粉末的（a）XRD 图谱和（b）AA 堆积模型

为了更清晰地观察纳米片的形貌特征，通过粉末样品的 TEM 图显示出 COFs 纳米片形貌为纳米片状结构（图 3-3 a），放大倍数可以清楚观察到分子间的间隔（图 3-3 b），EDS 分析结果表明元素 C、N、O、S 的均匀分布（图 3-3 c），进一步证实了纳米片的成功合成。

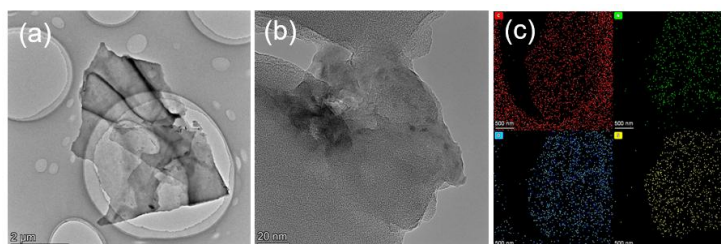


图 3-3 COFs 纳米片粉末的（a）TEM 图像、（b）TEM 晶格图像以及（c）EDS 图像

3.3.2 电化学性能研究

为了验证磺酸 COFs 纳米片对锌负极副反应的抑制作用。使用计时电流法（CA）来研究锌电极上的 Zn^{2+} 扩散行为。如图 3-4 a 所示，使用 ZSO 的 Zn|Zn 电池在 500s 的时间段内电流密度连续的增加，而使用 COF-S 电解液的对称电池在 100s 内电流密度逐渐达到平衡。该结果表明，磺酸 COFs 纳米片有助于抑制 2D Zn^{2+} 扩散并促进 3D 扩散，促进了均匀的锌沉积并抑制了枝晶的生长。图 3-4 b 呈现了 Zn 负极在不同电解液中的线性扫描伏安法（LSV）曲线，说明磺酸 COFs 纳米片的引入使 HER 的电位明显提高，抑制了 HER 的产生。然后，对不同电解液组装电池的线性极化曲线进行测试（图 3-4 c），使用 COF-S 的电池腐蚀电位为 -11 mV，而 ZSO 的腐蚀电位为 -20 mV，表明 COF-S 电解液具有较低的腐蚀敏感

性。此外，COF-S 还将腐蚀电流从 1.1 mA cm^{-2} 降低到 0.21 mA cm^{-2} ，进一步凸显了其抗腐蚀特性。

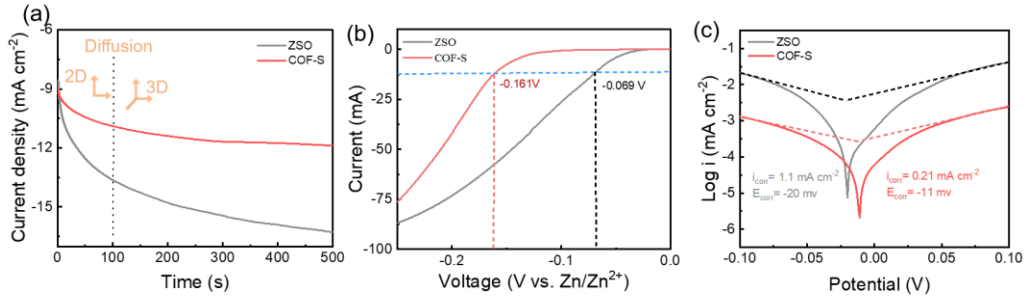


图 3-4 不同电解质的 (a) CA, (b) LSV 和 (c) Tafel 曲线

然后，通过接触角测量电解液在锌负极表面的润湿性（图 3-5），ZSO 在 Zn 上的接触角为 90.69° ，而 COF-S 的接触角仅为 68.21° ，明显小于 ZSO 电解液。这表明优化后的电解液与 Zn 具有良好的润湿性，提高了电解液的亲水性，进一步证实了 COF 纳米片添加剂优化 Zn^{2+} 溶剂化结构、减弱 HER 以及诱导 Zn^{2+} 均匀沉积的积极作用。

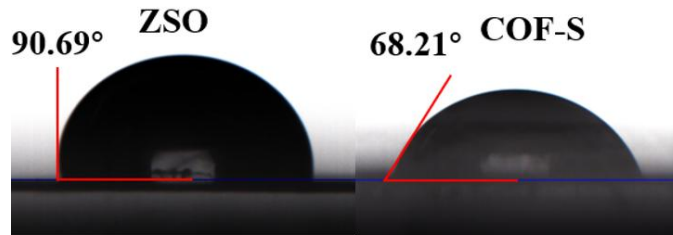


图 3-5 不同电解质在 Zn 箔的接触角

锌离子的去溶剂化过程对锌负极的稳定性至关重要。通过不同温度下进行对使用 ZSO 和 COF-S 的对称电池进行 EIS 测量以获得它们在 Zn 沉积期间的活化能（图 3-6）。使用 ZSO 的对称电池在不同温度下的电荷转移电阻均高于其它两种电池。根据活化能方程，计算出具有 COF-S 的对称电池的活化能为 28.22 kJmol^{-1} 远小于使用 ZSO 的对称电池的 44.82 kJmol^{-1} （图 3-7）。使用 COF-S 电解质的对称电池的活化能明显地降低，表明了磺酸 COFs 纳米片可以促进锌离子的转移速率和脱溶过程。

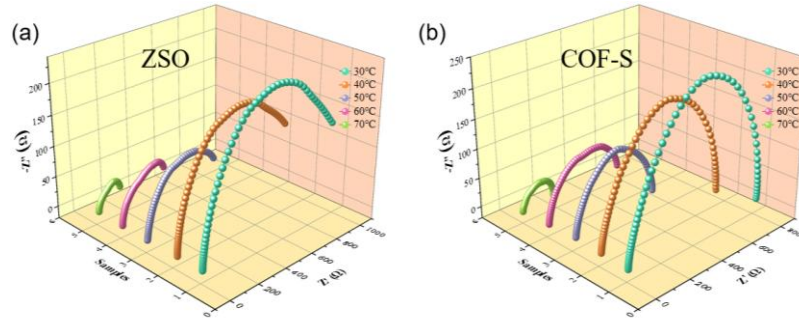


图 3-6 对称电池在不同温度下的阻抗图

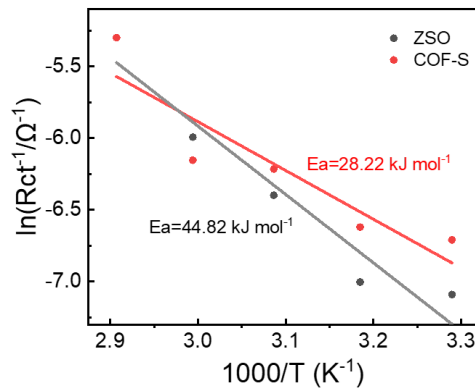


图 3-7 使用不同电解质的活化能

为了分析磺酸 COFs 纳米片作为添加剂是否促进锌离子的迁移，通过使用恒电位极化法测试了 Zn|Zn 对称电池，获得了不同电解液的锌离子迁移数 ($t_{\text{Zn}^{2+}}$)。如图 3-8 所示，使用 ZSO 和 COF-S 的对称电池的 $t_{\text{Zn}^{2+}}$ 值分别为 0.5 和 0.71。与 ZSO 相比，使用 COF-S 的 $t_{\text{Zn}^{2+}}$ 显著增大，上述优异的结果可归因于 COF-S 的特殊离子通道，能够有效加速 Zn^{2+} 的转移。另外，COF-S 纳米孔壁上的阴离子基团促进了锌离子的均匀传输，抑制了枝晶和副反应的产生，从而赋予锌电极出色的电化学性能。

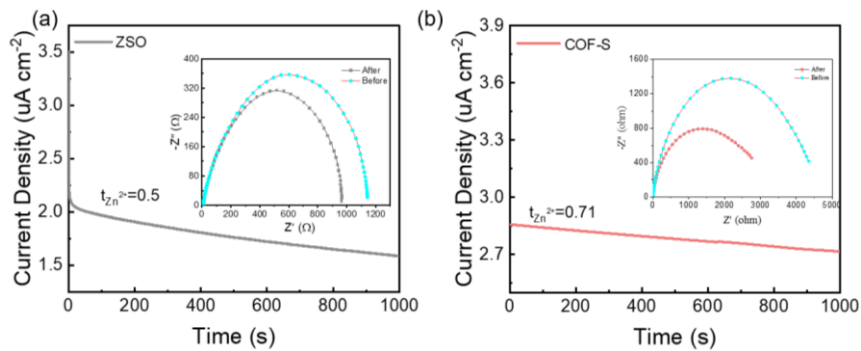


图 3-8 在室温下，在 10 mV 的阶跃电位下，对称电池的 i-t 曲线（插图为极化前后的 EIS 曲线）

如图 3-9 所示, 使用不同电解液的 Zn|Cu 半电池对循环性能进行测试, 使用 COF-S 的电池可以在 2 mA cm^{-2} 的电流密度和 1 mAh cm^{-2} 的容量下提供超过 170 次的循环且平均库伦效率 (CE) 为 99.6 %。然而, 使用裸电解质的半电池只提供不超过超过 50 次循环。因此, 表明磺酸 COFs 纳米片的添加能够明显改善电池的循环稳定性。图 3-9 插图显示了电池的电镀/剥离电压曲线, 与裸电解质相比, 使用磺酸 COFs 纳米片添加剂的电池拥有较小的初始过电位, 表明其拥有更好的动力学行为。

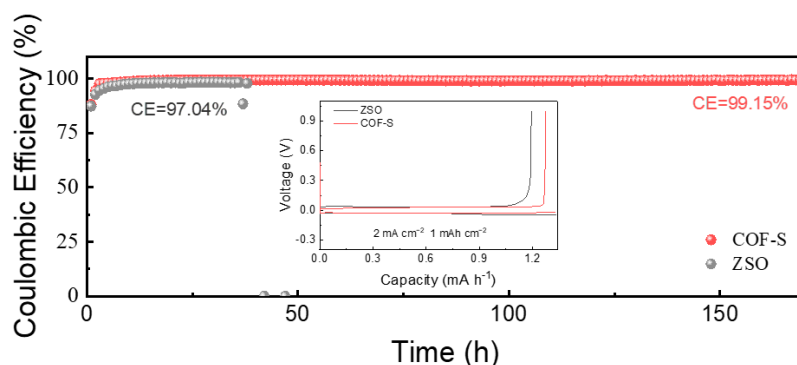


图 3-9 Zn|Cu 电池的 CE 曲线 (插图显示了第一圈循环下的相应充放电曲线)

进一步地证明磺酸 COFs 纳米片添加剂增强了锌离子电池的循环稳定性, 使用 ZSO 和 COF-S 组装对称的 Zn|Zn 电池和 Zn|Cu 半电池对循环性能进行了测试。如图 3-10 a 所示, 使用 COF-S 电解质组装的电池在相同条件下可稳定循环超过 800 h, 但使用 ZSO 电解质组装的电池在相同条件下短路不到 200 h。此外, 具有 COF-S 的对称电池也提供 32mV 的极化电压, 其远低于 ZSO 中的极化电压 (50.8mV), 表明其低能量势垒和良好的 Zn 沉积动力学 (图 3-10 a 插图)。通过不同电解质的对称电池在不同电流密度下的倍率性能中示出 (图 3-10 b), 引入 COFs 纳米片的对称电池提供良好的倍率性能。结果表明, 磺酸 COFs 纳米片添加剂可以提高 AZIBs 的循环性能。

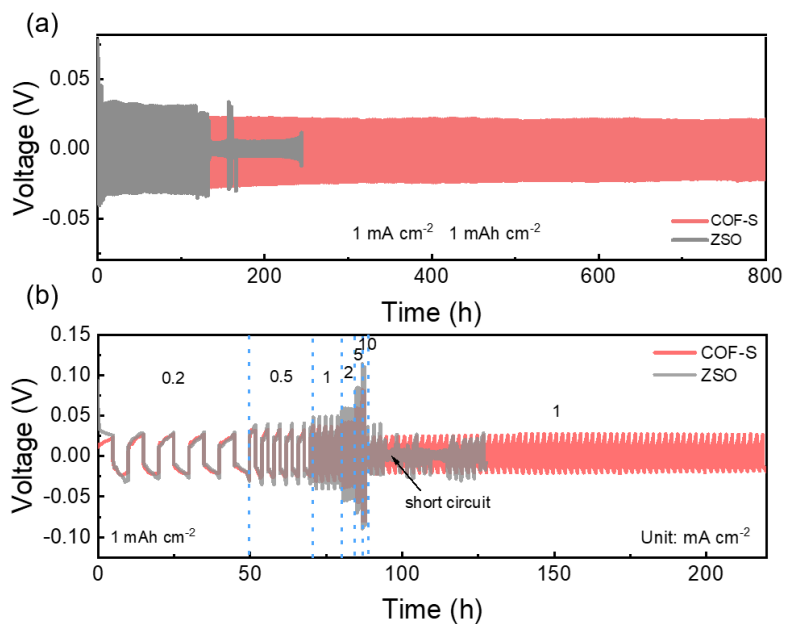


图 3-10 Zn|Zn 对称电池的 (a) 电压-时间曲线和 (b) 倍率性能

3.3.3 循环后电极表征

通过原位光学显微镜和非原位 SEM 图像来观察 Zn^{2+} 的沉积行为，去验证磺酸 COFs 纳米片对 Zn^{2+} 的沉积行为有着显著影响。图 3-11 a 通过 SEM 来监测 ZSO 中的锌负极经过沉积 1 min、30 min 和 60 min 的形态演变。可以观察到锌枝晶在沉积 1 min 之后就开始出现了，并且随着沉积时间的增加，在 Zn 表面上发现大量不均匀的枝晶。相反，COF-S 中的 Zn 负极的表面形态在不同循环之后是相对平坦的（图 3-11 b）。这表明磺酸 COF 纳米片在锌离子的均匀沉积中起着非常重要的作用。

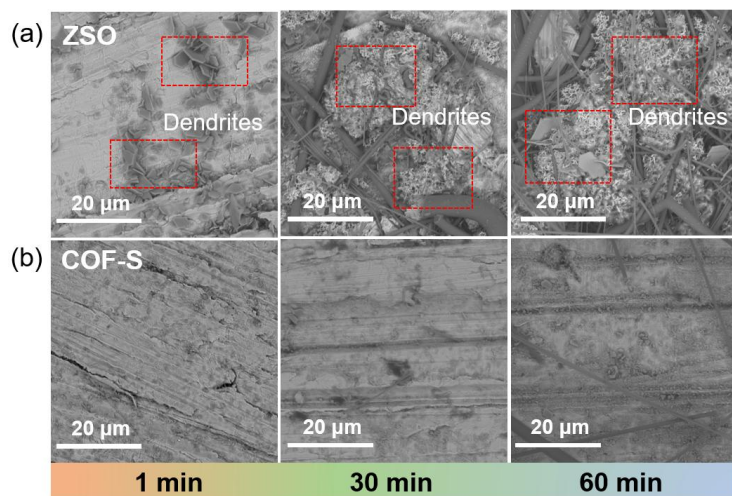


图 3-11 对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下循环 1 min、30 min 和 60 min 的锌负极

SEM

为了验证 COF-S 纳米片对 Zn^{2+} 的沉积行为也有显著影响，在 10 mA cm^{-2} 的高电流密度下通过原位光学显微镜记录 Zn 的电沉积过程。如图 3-12 a 所示，在没有添加剂的情况下，Zn 枝晶在 5 min 后出现。并且随着电镀时间的增加，在 Zn 表面上发现明显不均匀的枝晶。相比之下，使用 COF-S 的锌电极几乎未出现不均匀地枝晶（图 3-12 b），明显地改变 Zn^{2+} 的沉积行为，有效地抑制锌负极的枝晶生长。

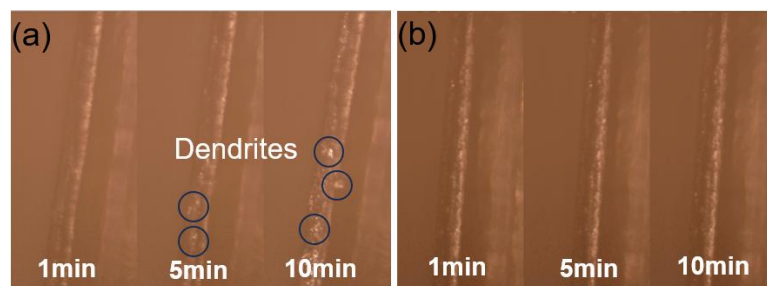


图 3-12 使用 (a) ZSO 和 (b) COF-S 的 Zn 电极上电镀不同时间的原位光学图像

通过研究 COFs 纳米片对锌负极的保护机理，对循环后的电极进行 XRD 测量。通过 XRD 光谱以验证在 COF 纳米片的存在下 Zn 沿着 (002) 平面的取向生长，对于 (002) 平面生长的 Zn 反应物是积极的，抑制锌负极的枝晶生长^[121]。如图 3-13 所示，使用 COF-S 的电池循环不同时间下都显示出更高的 (002)/(101) 衍射强度比以及更高的 (002) 择优晶体取向，证明锌离子倾向于在水平方向上沉积。表明磺酸 COFs 纳米片中纳米孔道和极性基团的共同作用下，通过静电作用调节 Zn^{2+} 的传输，并限制 SO_4^{2-} 迁移到负极造成锌表面的钝化，改变 Zn^{2+} 的配位环境，诱导锌离子在 (002) 面上生长，最终形成无枝晶的锌沉积。

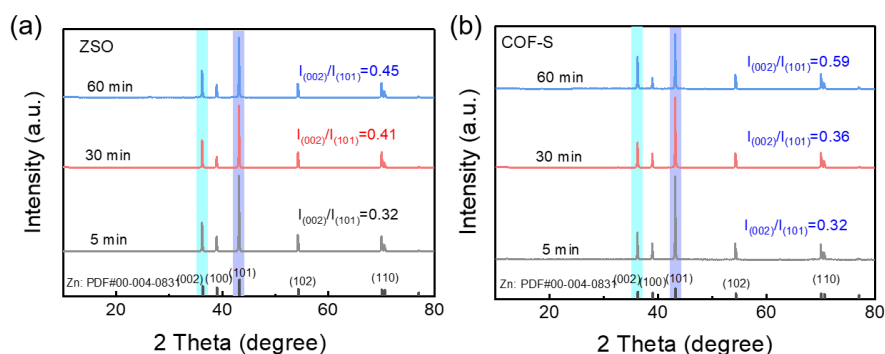


图 3-13 使用不同电解液的 Zn 负极循环不同时间后的 XRD 图像

为了进一步地证实磺酸 COFs 纳米片是否可以优化 Zn^{2+} 的沉积行为。图 3-14 显示了通过 SEM 来观察不同电解质中的锌箔经过 50 个循环之后的表面形貌，可以明显观察到 ZSO 中的 Zn 箔的表面上出现大量不规则的片状枝晶（图 3-14

a), 最终导致短路。相反, COF-S 中的 Zn 箔的表面形态在 50 循环之后是相对平坦的 (图 3-14 b)。通过激光光学图像来显示不同电解质中的 Zn 箔的表面在 50 个循环之后的 3D 粗糙高度, 使用 COF-S 的 Zn 箔相对于 ZSO 中的 Zn 箔拥有更小的粗糙度 (图 3.14-c 和 d), 相应的颜色显示表面在 50 次循环之后更光滑, 这表明 COFs 纳米片在锌离子的均匀沉积中起着非常重要的作用。

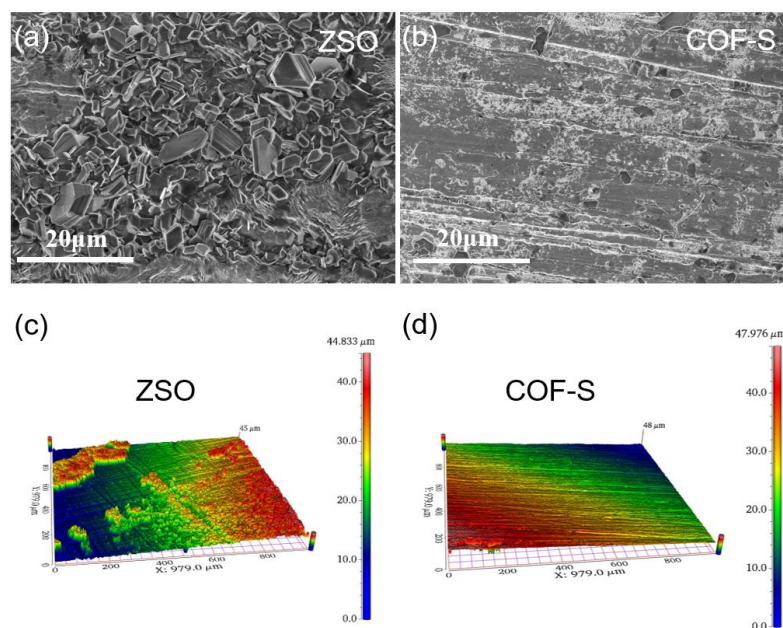


图 3-14 Zn|Zn 对称电池在循环后的 (a, b) 锌表面 SEM 图像和 (c, d) 三维轮廓图像

通过图 3-15 可以看出, 相比于 ZSO, 使用 COF-S 的锌负极循环 100 次之后, XRD 中观察到副产物峰相对较弱, 说明 COF-S 抑制了 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等副产物的出现, 这与上文一致, 结果可归因于 COF-S 纳米孔壁上的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团通过静电作用抑制 SO_4^{2-} 向负极的迁移, 抑制了 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等副产物的产生, 从而赋予锌负极出色的电化学性能。同时, 使用 COF-S 的电池循环不同时间下都显示出更高的 (002)/(101) 衍射强度比, 说明 COF-S 促进沿着 (002) 平面的取向 Zn 沉积物的生长。

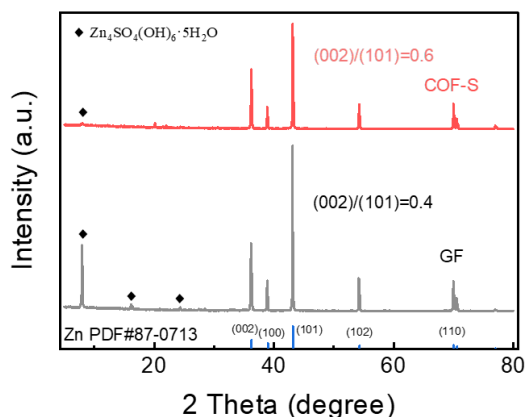


图 3-15 使用不同电解液的锌负极循环 100 次之后的 XRD 图

以上结果说明，在 Zn 电镀过程中，磺酸 COF 纳米片的 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以吸附活性的 H_2O 分子，促进水合 Zn 离子的脱溶过程，能有效改善 Zn 离子的去溶剂化过程。同时，具有高度电负性的 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以捕获 H_2O 的 H^+ ，同时抑制 SO_4^{2-} 的迁移，以进一步阻止其与 Zn 接触。并且 COF-S 纳米片与 Zn 一起沉积在界面上，抑制副反应并调节 Zn 的成核和生长。在 Zn 剥离过程中，磺酸 COF 纳米片会动态的形式与 Zn 一起被剥离，最终回归最初的形态。这种动态特性减少了磺酸 COF 纳米片的消耗，增加了电解质的耐久性，有利于长期稳定的循环（图 3-16）。

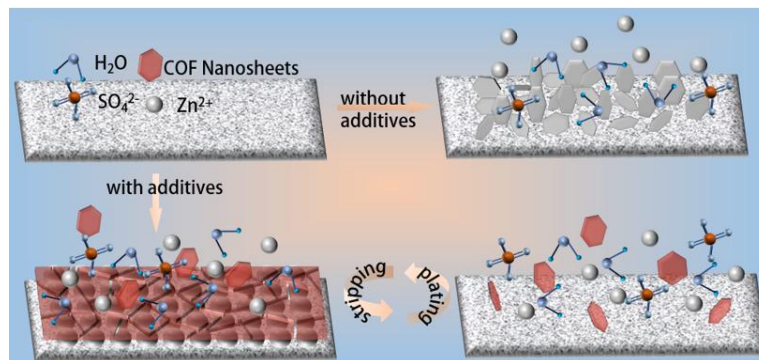


图 3-16 磺酸 COF 纳米片参与镀锌/退锌的工作机理示意图

3.3.4 全电池性能研究

为了证明磺酸 COFs 纳米片作为添加剂的实际可行性，通过使用 $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 制备 Zn|NVO 全电池，其中使用具有/不具有磺酸 COF 纳米片的 2 M ZSO+1 M NaSO_4 溶液作为电解质。如图 3-17 显示了 NVO 正极材料的 SEM 图像。然后，通过在 0.1 V 至 1.6 V 的电压范围内，以不同的扫描速率对不同电

解液的 Zn|NVO 进行循环伏安法 (CV) 测试, 可以观察使用磺酸 COFs 纳米片的全电池拥有更宽的氧化还原峰和更小的极化 (图 3-18), 表明其更强的反应动力学和更高的容量。同时, 使用不同电解液的电池呈现出相似的三对可逆氧化还原峰, 说明磺酸 COFs 纳米片的引入不改变相关的电化学过程。

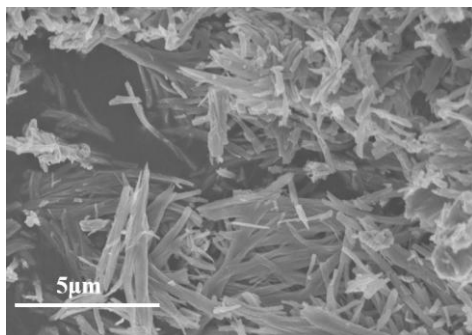


图 5-17 NVO 粉末的 SEM 图像

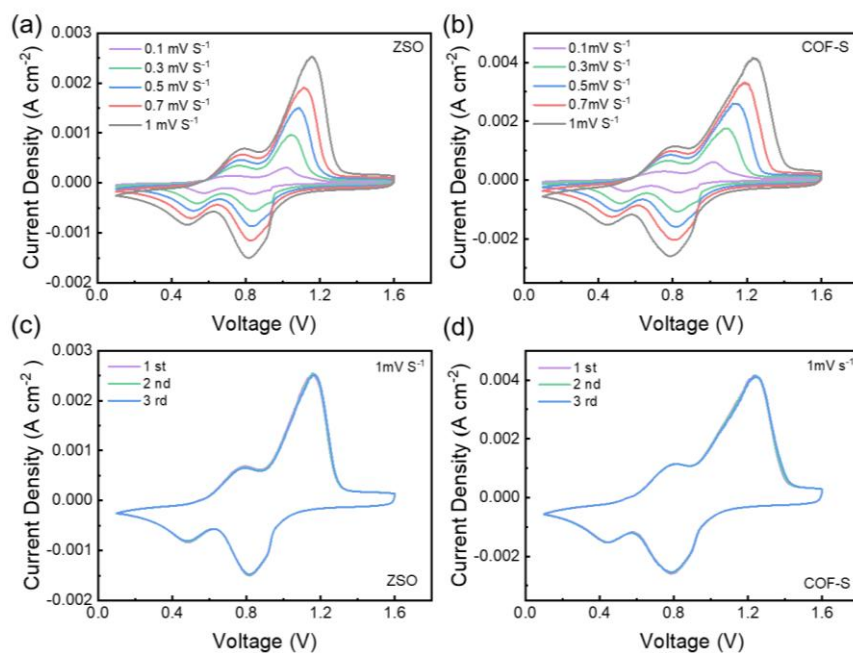


图 3-18 不同扫速和圈数的不同电解质的 Zn|NVO 的循环伏安法 (CV) 曲线

图 3-19 a 示出了在 0.1 V 和 1.6 V 之间以 1 mV s^{-1} 的扫描速率对不同电解液的 Zn|NVO 进行循环伏安法 (CV) 测试, 可以观察使用 COF-S 的电池拥有更高的氧化电位和更低的还原电位, 表明其更强的反应动力学和更高的容量。为了评估不同电解质对 Zn|NVO 全电池循环稳定性的影响, 使用不同电解液的电池进行循环测试。在测试之前, 所有电池均在 0.1 C 下激活 5 个循环 ($1\text{C}=1 \text{ A g}^{-1}$)。在 5C 电流密度下, 两种电池的充放电曲线与 CV 曲线特征峰一致, 显示出明显的电压平台 (图 3-19 b)。装配 COF-S 的全电池实现了 308.7 mAh g^{-1} 的放电容量,

而使用 ZSO 的电池仅为 211.8 mAh g^{-1} 。同时, 装配 COF-S 的全电池在 10C 下也拥有远大于使用 ZSO 的电池的放电容量 (图 3-19 c)。随后, 对使用不同电解液的全电池进行倍率测试 (图 3-19 d)。倍率测量表明, 使用 COF-S 的全电池在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 和 10C 的电流密度下分别比使用裸电解液的电池拥有更高的容量 491.9 、 430.9 、 382.6 、 339.9 、 295.8 、 240.5 mAh g^{-1} 。如图 3-19 e 所示, 使用 COF-S 的电池可以在 5C 下循环 1000 次后拥有 205.8 mAh g^{-1} 的高可逆容量, 其容量保持率为 65% , 其容量和循环稳定性也远超使用裸电解质的电池。

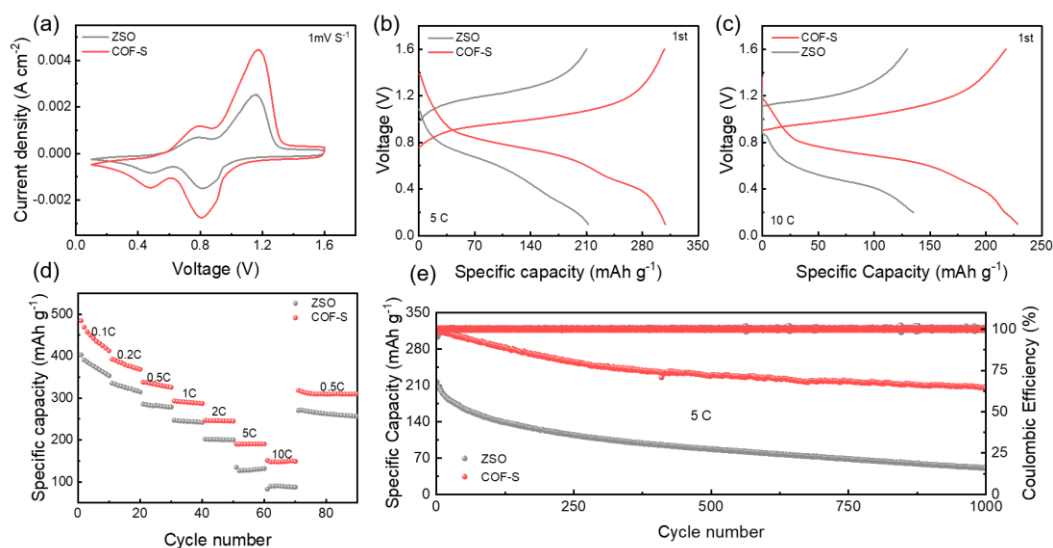


图 3-19 Zn|NVO 全电池性能: (a) CV 曲线; (b) 5C 下充放电曲线; (c) 10C 下充放电曲线; (d) 倍率性能; (e) 循环性能

随后分别测量循环前后两种电池的交流阻抗并进行分析 (图 3-20), 使用 COF-S 的 Zn|NVO 电池在循环前后的电荷转移电阻均明显小于使用裸电解液的电池的电阻, 可以观察到磺酸 COF 纳米片作为添加剂所制备的电池拥有更小的电阻, 表明电极界面的传输动力学得到了显著改善。相对于其他研究者的工作^[96, 97], 以上优异的结果表明磺酸 COFs 纳米片作为添加剂在 AZIBs 中拥有广阔的前景。

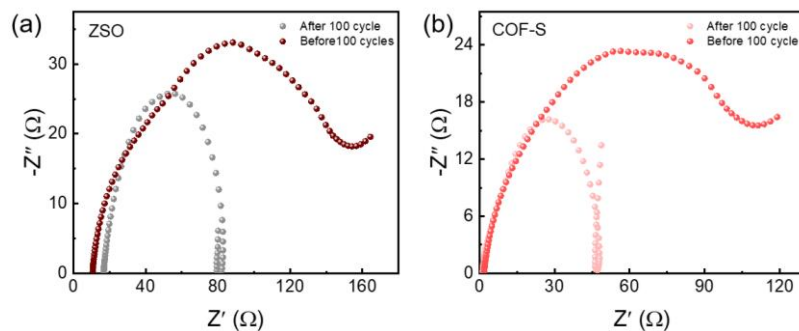


图 3-20 使用不同电解液的 Zn|NVO 扣式电池循环前后的阻抗图

3.4 本章小结

本研究制备了一种磺酸 COFs 纳米片作为新型添加剂,对低成本的 ZnSO_4 电解液进行了改性,来促进 Zn 离子的均匀沉积。电解液中的磺酸 COFs 纳米片在循环过程中可以在 Zn 负极上形成动态的电解液界面。动态界面不仅减少了磺酸 COFs 纳米片在循环过程中的损耗,而且还抑制了锌负极的副反应产生。此外,磺酸 COFs 纳米片的 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以通过静电反应抑制 SO_4^{2-} 迁移,从而防止锌负极表面钝化,有效地抑制了副反应的发生。因此,使用 COF-S 的 $\text{Zn}|\text{Zn}$ 对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下拥有超过 800 小时的循环寿命。同时,使用 COF-S 的 $\text{Zn}|\text{NVO}$ 扣式全电池可以在 5 A g^{-1} 下循环 1000 次后还拥有 205.8 mAh g^{-1} 的比容量,并且容量保持率为 65%,其容量和循环稳定性远超使用裸电解质的电池。该研究为开发无枝晶和实用的锌金属负极提供了新的思路。

第 4 章 聚阴离子 COFs 凝胶电解质对锌负极的保护研究

4.1 前言

AZIBs 因锌金属低成本、高安全性和无毒性,被视为锂离子电池的极具潜力的候选者^[25-28]。然而,由于锌负极的不均匀沉积、HER 和腐蚀等副反应,会导致锌离子电池循环稳定性低和金属锌利用率低,使其实际应用受到了限制。

为了解决这些问题,电解液添加剂被认为是提高 AZIBs 循环效率和循环寿命的一种简单而有效的策略,但 Zn^{2+} 与周围溶剂水分子之间的强相互作用严重限制了电解质中电荷载流子的迁移率,导致反应动力学缓慢。采用固体/凝胶电解质是解决 AZIBs 上述问题的有效策略^[139],例如“盐包水”^[45]和水合物熔融电解质^[140]等。作为水系电池,柔软湿润的水凝胶电解质可以解决传统电解液的问题,同时为便携式和柔性电子设备提供高柔性和可靠的电化学性能。

凝胶电解质通过其三维网络结构中的亲水性基团与水分子形成强氢键,从而降低水的活性,这有助于减少水的分解反应,抑制析氢和析氧等副反应的发生,提高电池的安全性和稳定性。水凝胶电解质传统上是作为电池的外部膜非原位制备的,但电极和准固体水凝胶电解质之间的这种物理界面由于界面质量差而导致不令人满意的性能。幸运的是,原位形成的水凝胶为这些界面挑战提供了良好的性能^[141]。如 Chen 等人^[34]成功地实现了用于水凝胶制备的原位电聚合策略,确立了水凝胶电解质在改善界面质量和提高水溶液电池中负极和正极的稳定性方面的潜力。其中,聚合物凝胶电解质(PGEs)由于其非流动性和高稳定性/安全性的特点,在 AZIBs 中具有很大的应用前景。然而,长碳链和亲水基团数量不足可能会削弱聚合物与水分子之间的相互作用,导致保水性差和离子电导率不理想,这可能会恶化其长期稳定性^[142]。此外,PGEs 需要长的制备时间和繁琐的过程,这不利于实际的大规模商业化。因此,同时提高离子电导率和 PGEs 的生产效率是实现高性能准固态 ZIBs 大规模生产的必要前提^[143]。幸运的是,聚阴离子磺酸 COFs 因丰富的阴离子基团以及特殊的孔道,作为准固体电解质可以轻易将锌离子受体固定在骨架上,并且抑制 SO_4^{2-} 的迁移,大大提高了离子电导率,这对固态电解质的发展具有巨大的启发。

因此, 本节通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COFs 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel), 采用聚丙烯酰胺 (PAM) 接枝磺酸 COFs 纳米片的方法, 将磺酸 COFs 纳米片填充到聚丙烯腈 (PAN) 电纺纤维膜的网络中, 通过使用热响应性催化剂来引发 COF@PAN-Gel 孔道内的丙烯酰胺的固化而合成的一种凝胶电解质。其聚丙烯酰胺链的溶剂化作用使得 Zn^{2+} 容易与 COFs 孔壁上的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 解耦, 诱导 (002) 晶面的择优取向^[24], 从而抑制腐蚀和 HER 等副反应。水凝胶和 COFs 纳米片的填充赋予凝胶电解质优秀的性能, 使得 COF@PAN-Gel 在拥有高度多孔的三维 (3D) 结构和在聚合物网络中高保水性的同时, 在室温下表现出 10.6 mS cm^{-1} 的高离子电导率, 并且提升了 Zn^{2+} 的迁移率, 显著降低了 Zn^{2+} 的沉积电位和电压滞后, 有效阻止锌枝晶的形成。因此, 装有 COF@PAN-Gel 的 Zn|Zn 电池在 $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下沉积/剥离行为具有优异的循环寿命 (1800h 以上) 和较低的过电位。同时, 基于 COF@PAN-Gel 的 Zn| V_2O_5 全电池展现了优异的初始容量 (227 mAh g^{-1}) 和超过 1000 圈的循环寿命。

4.2 实验部分

4.2.1 COFs 纳米片粉末的制备

将 Pa- SO_3H (0.28 g, 1.5 mmol) 加入 200 ml 去离子水中, 搅拌 2 小时直至完全溶解。然后, 向 200 ml 正辛酸中加入 TP (0.21 g, 1 mmol) 并搅拌, 接着向含有 Pa- SO_3H 的水溶液中加入 200 ml 含有 TP 的正辛酸溶液, 让混合溶液在室温下静置 3 天。静置结束后, 正辛酸和杂质通过透析被有效清除, 最后通过冷冻干燥得到 COFs 纳米片粉末。

4.2.2 PAN 纤维膜和 COF@PAN 纤维膜的制备

PAN 纤维膜和 COF@PAN 纤维膜通过使用静电纺丝机 (SS-2535, Beijing Ucalery Co., Ltd.) 来制备。将上述所制备的 100 mg COFs 纳米片粉末溶解于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 同时在 70°C 下连续搅拌至溶解, 然后把 15% PAN 溶解于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 同时在 70°C 下连续搅拌 6 小时, 随后超声处理 1 小时。然后, 将静电纺丝机的正负压调至 12 和 -5 V, 接收距离为 25 cm。最后, 将 COF@PAN 溶液以 1.0 mL h^{-1} 的流速依次电纺到旋转收集器上。

将获得的 COF@PAN 纤维膜从收集器中取出并在 60 °C 下真空干燥 4 小时以供进一步使用。PAN 纤维膜的制备同上类似，不加入 COF 纳米片粉末。

4.2.3 原位凝胶电解质的合成

将 17.28 g (0.06 mol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 去离子水中，得到 2 M ZnSO_4 水电解质。将 6 g 丙烯酰胺 (AM) 和 0.18g 双丙烯酰胺 (Bis) 加入上述溶液中进行超声溶解，得到 PAM 凝胶预凝电解质。将 1 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入到 1 mL 预凝电解质中超声溶解，取适量引入扣式电池中，然后将所制备的 PAN 纤维膜和 COF@PAN 纤维膜也适当的裁剪也引入扣式电池中，并 60 °C 放置 0.5 h，以原位合成 PAN-Gel 凝胶电解质和 COF@PAN-Gel 凝胶电解质。

4.2.4 电化学测量

在室温空气中，用扣式电池 (CR 2025) 制备了 Zn|Zn、Zn|Cu 和 Zn| V_2O_5 电池。以锌箔为负极和正极，PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 分别作为电解质，组装成对称电池。以铜箔为正极，锌箔为负极，PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 分别作为电解质，组装成不对称电池。以锌箔为负极， V_2O_5 为正极，PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 分别作为电解质，组装成全电池。在测试之前，将组装的电池在室温下静置 12 小时。所有上述测试都在 (LAND CT 3002 A, 中国) 上进行。在电流密度为 0.1、0.3、0.5、1.0、2.0 和 0.1 A g^{-1} 时，分析了全电池的倍率性能；在电流密度为 0.5 A g^{-1} 时，分析了全电池的循环性能。在 $2 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下，测量了非对称电池的沉积电位和库仑效率。线性极化测试以 10 mV s^{-1} 的扫描速度进行。全电池的循环伏安测试 (CV) 在 0.3~1.6V 范围内进行，扫描速度为 1 mV s^{-1} 。Zn|Cu 不对称电池的 CV 在 10 mV s^{-1} 扫描速度下进行。 Zn^{2+} 的迁移数按照公式 3-2 进行计算。

使用 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 组装两侧为不锈钢电极的对称电池 (SS|PP|SS, SS|COF-PP|SS)，在 0.1~100000 Hz 的频率范围内用电化学工作站 (CHI660E, 上海晨华, 中国) 进行了测试。离子电导率根据以下公式计算：

$$\sigma = \frac{d}{R_b S} \quad (4-1)$$

其中 d 为隔膜厚度， R_b 和 S 分别表示体电阻和有效面积。

4.3 结果与讨论

4.3.1 COFs 纳米片相关表征

根据之前的研究，本研究采用界面反应法制备了 COFs 纳米片粉末。通过 XRD 分析 COFs 纳米片的晶型结构（图 4-1 a），可以观察到与（100）平面相对应的尖锐衍射峰，表明样品的衍射花样与模拟的反向 AA 堆叠图样高度一致（图 4-1 b），COFs 纳米片呈现出堆叠 AA 层状结构，其 AA 层堆积距离为 5.38 Å，证明了 COFs 纳米片的成功合成。

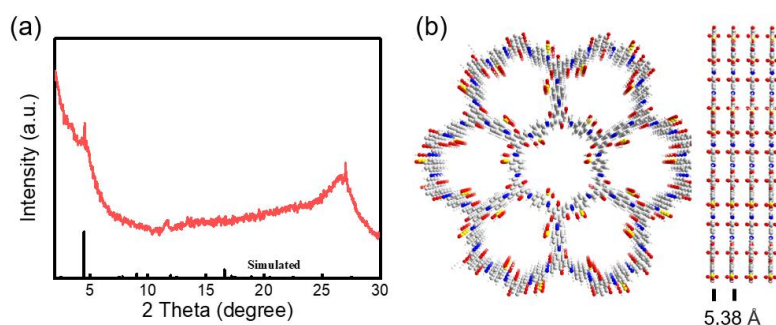


图 4-1 磺酸 COFs 纳米片的（a）XRD 以及（b）AA 堆叠模型

随后，通过透射电子显微镜（TEM）对磺酸 COFs 纳米片进行测试，图 4-2 a 显示了磺酸 COFs 纳米片的纳米片状形貌，然后通过能谱元素分析（EDS）观察到 COFs 纳米片的元素（图 4-2 b），进一步证实了 COFs 纳米片粉末的成功合成。

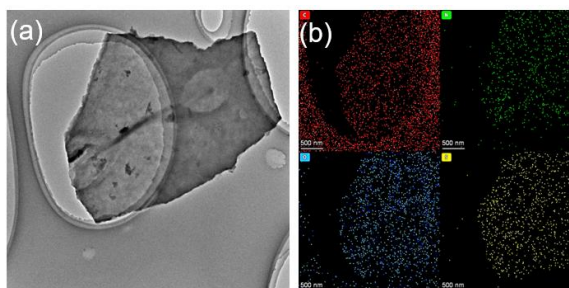


图 4-2 磺酸 COFs 纳米片的（a）TEM 图像和（b）EDS 图像

4.3.2 凝胶电解质相关表征

本节通过在静电纺丝膜原位聚合制备了 COF@PAN-Gel 凝胶电解质，凝胶电解质的合成路线如图 4-3 所示。将制备的 PAN 溶液和 PAN+COFs 混合溶液先通过静电纺丝机制备薄膜，然后引入预凝电解质，在使用热响应性催化剂来引发内部丙烯酰胺的固化而原位合成的 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 凝胶电解质。

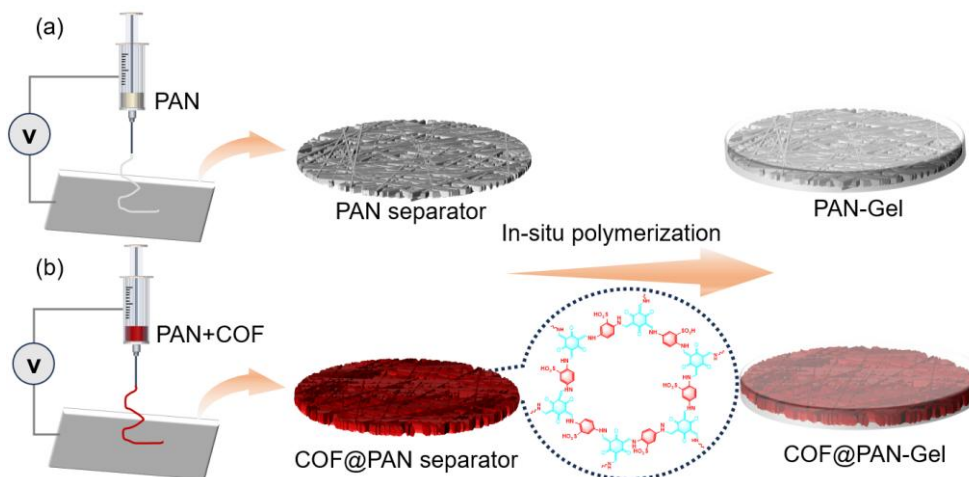


图 4-3 凝胶电解质的合成路线示意图

通过静电纺丝法制备的 PAN 薄膜和 COF@PAN 薄膜，用 SEM 和 EDS 对薄膜的微观孔径分布和元素进行了表征（图 4-4），这两种薄膜具有高度多孔的结构和良好的孔连通性（图 4-4 a 和 c），然后对薄膜进行 EDS 测试（图 4-4 b 和 d），观察到薄膜的元素，进一步证实了 COF@PAN 薄膜的成功合成。对薄膜的厚度进行测试，可以观察厚度仅有 0.266 mm 和 0.264 mm（图 4-5），综上说明了这种多孔的 3D 结构可能有助于更高的吸水能力和快速的离子传输途径。

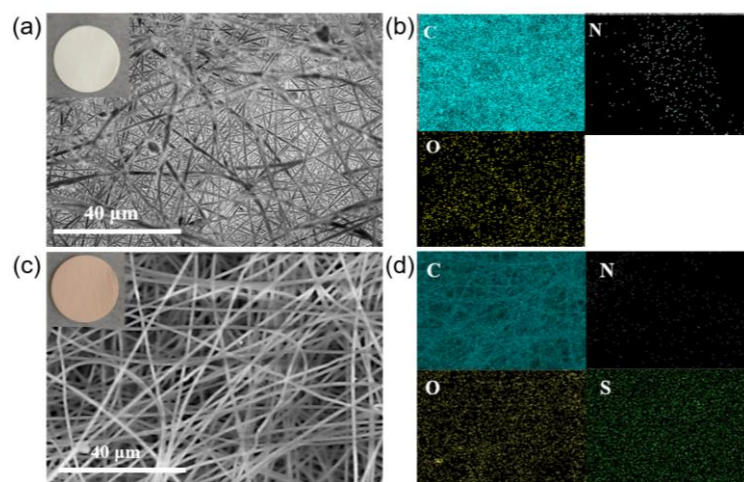


图 4-4 (a,b) PAN 隔膜和 (c,d) COF@PAN 隔膜的 SEM 和 EDS 图像

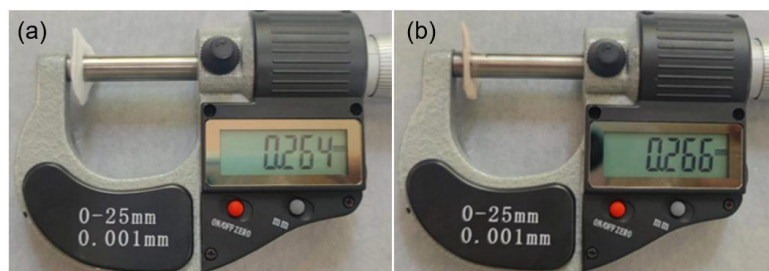


图 4-5 隔膜的厚度测量

为了进一步验证 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 凝胶电解质具有优异的孔连通性和多孔的 3D 结构，通过制备的 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 冷冻干燥之后的 SEM 图像（图 4-6），可以观察出高度多孔的三维（3D）结构，可以明显提高在聚合物网络中的高保水性，从而增强电池的寿命。

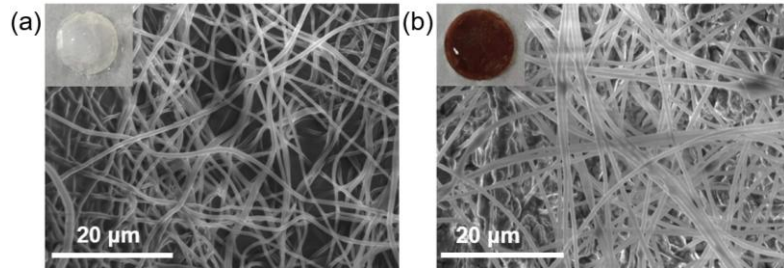


图 4-6 不同凝胶电解质的 SEM 图像

4.3.3 电化学性能研究

离子导电率可以有效地表征锌离子在凝胶电解质内的流动性，其大小决定了锌离子通过凝胶电解质的传输速度。通过电化学阻抗谱方法研究了不同电解质的离子电导率，COF@PAN-Gel 的电导率为 10.6 mS cm^{-1} ，显著高于 PAN-Gel 的电导率 (3.9 mS cm^{-1})。这可以归因于 COF@PAN-Gel 孔道中磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 以及特殊的孔道促进了锌离子的传导，提高了锌离子通过凝胶电解质的传输速度(图 4-7)。

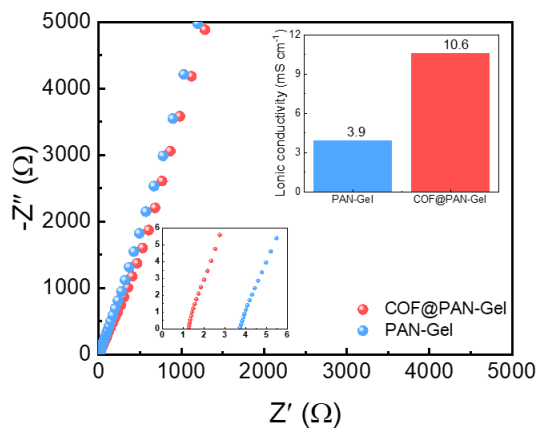


图 4-7 不同分离器的 EIS 曲线（插图显示相应的离子电导率和起始电阻放大图）

通过线性极化测试来分析 COF@PAN-Gel 对锌负极是否拥有优秀的腐蚀保护作用（图 4-8），与 PAN-Gel (-0.032 V) 相比，COF@ PAN-Gel 的锌阳极表现出更高的腐蚀电位 (-0.010 V)，较高的腐蚀电位表明腐蚀趋势减弱。同时， $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Zn}$ 的腐蚀电流 (0.27 mA cm^{-2}) 远小于 $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{Zn}$ 的腐

蚀电流 (0.42 mA cm^{-2})，表明腐蚀速率减慢。这说明了 COF@PAN-Gel 能有效地抑制锌电极副反应的产生，加速锌离子在电极表面上的传输动力学。

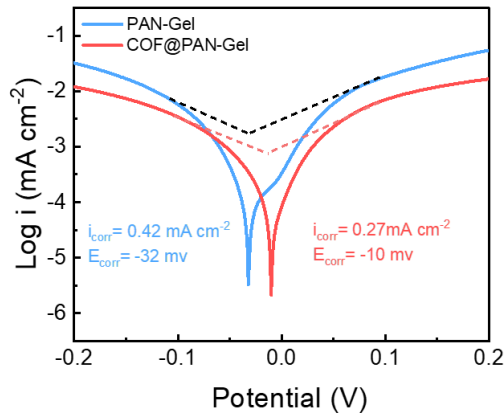


图 4-8 在不同凝胶电解质中 Zn 的 Tafel 曲线

通过循环伏安 (CV) 测量，研究了 Zn|Cu 电池的镀锌/脱锌行为。锌离子在 COF@PAN-Gel 中的初始沉积电位仅为 32 mV，显著低于 PAN-Gel (74 mV)，这表明 COF@PAN-Gel 能诱导锌离子均匀地沉积，从而抑制了枝晶地不均匀生长 (图 4-9)。

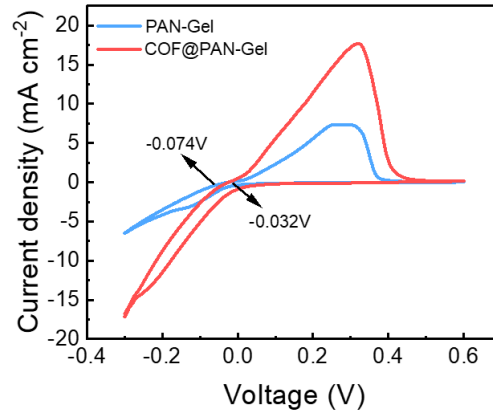


图 4-9 在 10 mV s^{-1} 下，Zn|PAN-Gel|Cu 和 Zn|COF@PAN-Gel|Cu 的 CV 曲线

为了分析锌离子在凝胶电解质中的输运过程，采用计时电流法的方法计算了锌离子在不同凝胶电解质中的迁移数 ($t_{\text{Zn}^{2+}}$)。如图 4-10 所示，Zn|COF@PAN-Gel|Zn 对称电池的 $t_{\text{Zn}^{2+}}$ 为 0.88，远远大于 Zn|PAN-Gel|Zn 对称电池的迁移数 ($t_{\text{Zn}^{2+}}=0.57$)，并且 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 对称电池有较小的界面阻抗，且极化前后阻值变化不大。COF@PAN-Gel 的高 $t_{\text{Zn}^{2+}}$ 表明电解质中 COFs 孔壁上修饰的 $-\text{SO}_3^-$ 基团通过静电反应抑制 SO_4^{2-} 迁移，能有效促进 Zn^{2+} 的均匀传输，使 COF@PAN-Gel 在 AZIBs 中具有优异的电化学性能。

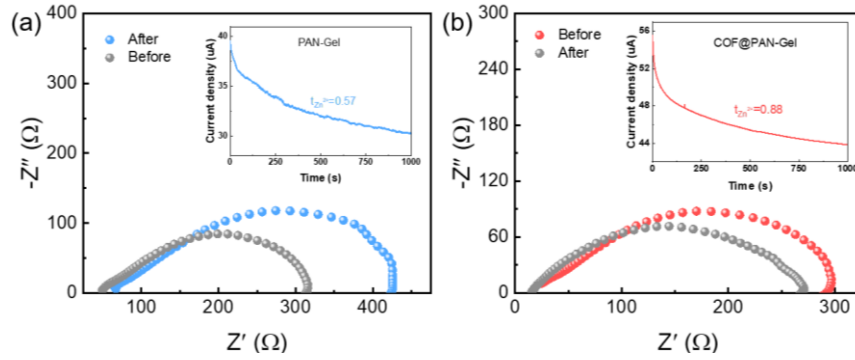


图 4-10 室温下，凝胶电解质的极化前后的 EIS 曲线（插图显示了相应的 $i-t$ 曲线）

通过使用不同电解质构建 Zn|Cu 电池，Zn|Cu 电池的 CEs 可以证明锌负极的镀锌/剥离的持久性和可逆性。如图 4-11 所示，Zn|PAN-Gel|Cu 在 35 次循环之后就短路了，且平均 CEs 仅仅只有 93.22%。而 Zn|COF@PAN-Gel|Cu 电池经过 100 次稳定循环后，平均 CEs 高达到 98.72%。这表明，当电池与 COF@PAN-Gel 组装时，锌沉积的均匀性和锌阳极的可逆性显著改善，明显延长了电池的使用寿命。

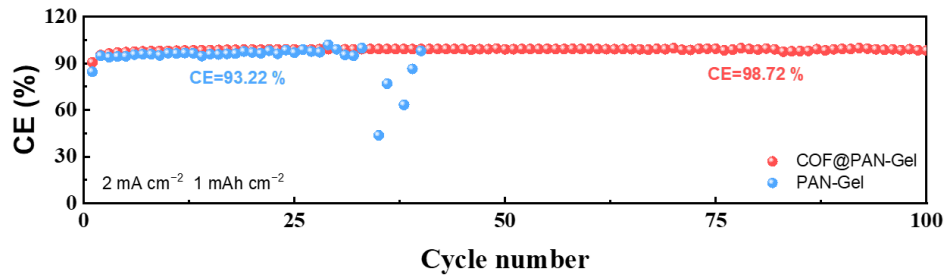


图 4-11 不同凝胶电解质的锌铜电池的 CEs

为了验证 COF@PAN-Gel 的有效性，比较了 Zn|PAN-Gel|Zn 和 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 的长期电镀/剥离性能（图 4-12a）。在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下，Zn|PAN-Gel|Zn 电池在初始阶段就遭受严重的极化，并且过电位随着循环时间逐渐变大，最终在 800h 之后就短路了。而 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 电池可稳定工作超过 1800h，电压波动小，且过电位比 Zn|PAN-Gel|Zn 电池小的多。通过 Zn|PAN-Gel|Zn 和 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 对称电池在 0.2 至 2 mA cm^{-2} 的各种电流密度下的倍率性能（图 4-12b），可以看出，与 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 电池相比，Zn|PAN-Gel|Zn 电池在不同电流密度下都显示出较大的电压滞后，并在 2 mA cm^{-2} 的电流密度下就短路了。而 Zn|COF@PAN-Gel|Zn 对称电池在不同电流密度下都显示较小的电压滞后，稳定循环超过 300h。正如预期的那样，与 PAN-Gel 相比，COF@PAN-Gel 可以有效地降低电池的过电位和电压滞后，从而显著提高了电池的寿命。

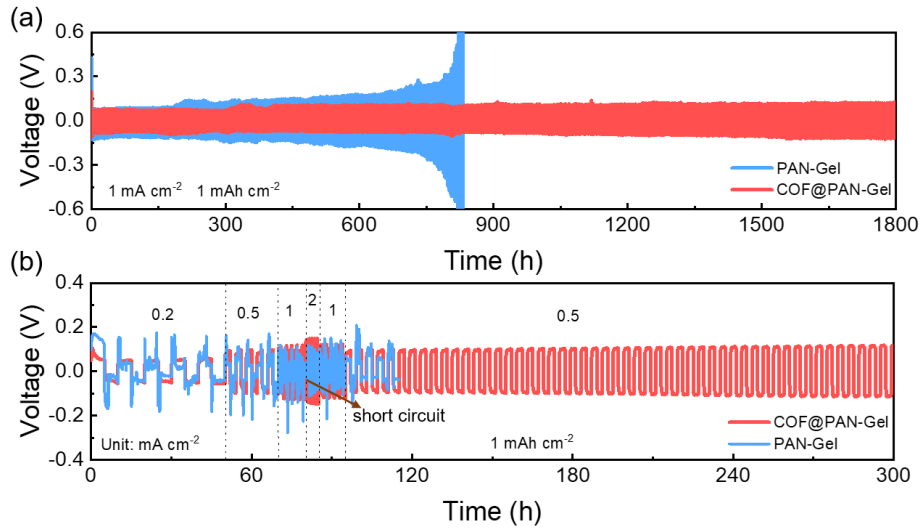
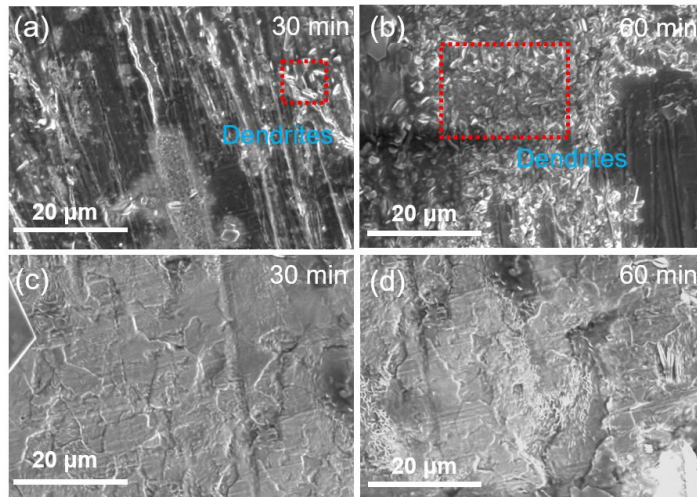


图 4-12 Zn|Zn 对称电池的 (a) 电压-时间曲线和 (b) 倍率性能

4.3.4 循环后锌负极相关表征

为了研究 COF@PAN-Gel 对锌枝晶的抑制机理, 对循环后的电极进行 SEM 的表征。通过 SEM 来监测 PAN-Gel 中的锌负极经过沉积 30min 和 60min 的形态演变 (图 4-13 a 和 b), 可以观察到锌枝晶在沉积 30min 之后就开始出现了, 并且随着沉积时间的增加, 在 Zn 表面上发现大量不均匀的枝晶。相反, COF@PAN-Gel 的 Zn 负极的表面形态在不同时间的沉积之后是相对平坦的 (图 4-13 c 和 d), 这表明 COF@PAN-Gel 可以诱导锌离子的均匀沉积, 抑制枝晶的产生。


 图 4-13 在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下, 对称电池循环不同时间下锌负极的 SEM

为了阐明 COF@PAN-Gel 对锌枝晶的耐腐蚀性的机理, 测量了不同循环时间锌负极的 XRD 图案。通过 XRD 光谱以验证在 COF@PAN-Gel 的存在下 Zn^{2+} 会沿着 (002) 晶面的取向生长, 对于 (002) 平面生长的 Zn 反应物是积极的, 从

而抑制锌负极的副反应^[24]。如图 4-14 所示, COF@PAN-Gel 的 $I_{(002)}/I_{(101)}$ 在 5min、30min 和 60min 的循环时间下分别为 0.58、0.6 和 0.63, 均大于 PAN-Gel 的 $I_{(002)}/I_{(101)}$, 这说明了具有 COF@PAN-Gel 的锌离子显示出更高的 (002) 择优晶体取向和更高的 (002)/(101) 衍射强度比, 证明锌离子倾向于水平方向上沉积。这些差异归因于 COF@PAN-Gel 孔道内的 COFs 纳米片拥有丰富的带负电荷的极性-SO₃⁻基团, 可以通过离子限制效应调节 Zn²⁺ 的传输, 改变 Zn²⁺ 的配位环境, 从而改变其溶剂化结构, 来诱导 Zn²⁺ 在 (002) 晶面的择优取向, 从而可以有效地减少锌枝晶的形成。

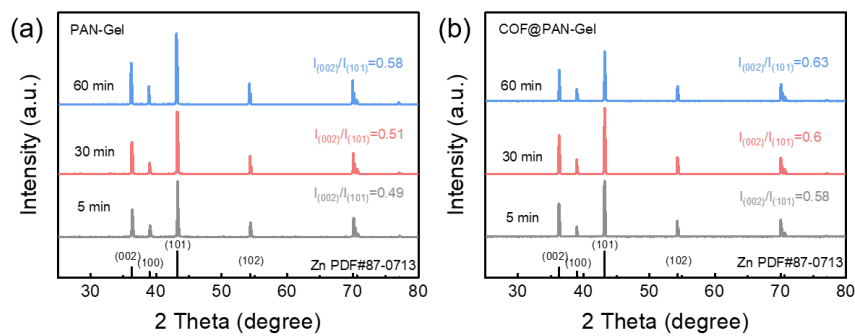


图 4-14 使用不同电解液的 Zn 负极循环不同时间后的 XRD 图像

通过 SEM 来观察 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 中的锌箔经过 50 个循环之后的表面形貌和副产物情况, 来验证 COF@PAN-Gel 是否可以优化 Zn²⁺ 的沉积行为。图 4-15 a 可以明显观察到 PAN-Gel 的 Zn 箔表面上出现大量不规则的片状枝晶, 最终可能导致短路。相反, COF@PAN-Gel 中的 Zn 箔的表面形态在 50 循环之后仍然保持平坦的形态 (图 4-15 b)。同时, 通过激光光学图像显示了 PAN-Gel 和 COF@PAN-Gel 中的 Zn 箔的表面在 50 个循环之后的 3D 粗糙高度 (图 4-15 c 和 d), COF@PAN-Gel 中的 Zn 箔 ($R_a=0.8763 \mu\text{m}$) 相对于 PAN-Gel 中的 Zn 箔 ($R_a=1.2951 \mu\text{m}$) 拥有更小的粗糙度, 粗糙度轮廓曲线也显示锌电极表面在 50 次循环之后更平滑, 表明 COF@PAN-Gel 可以有效地减少副产物的形成, 从而诱导了锌离子的均匀沉积。

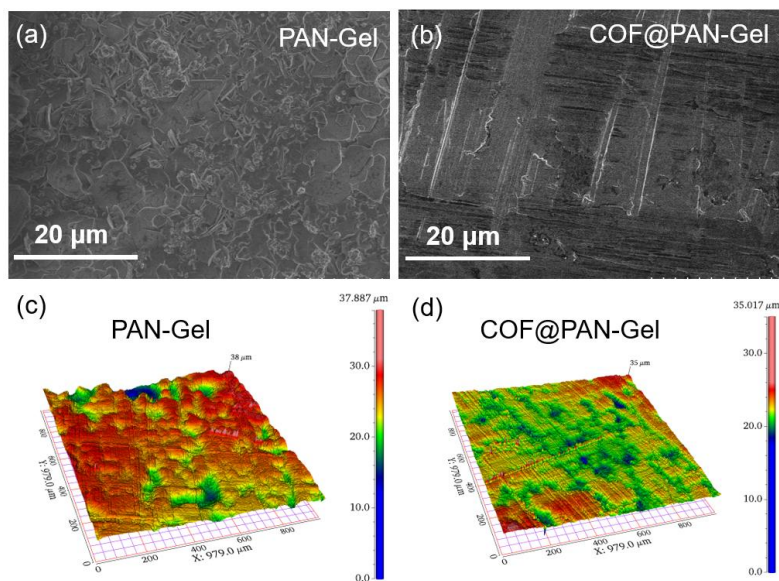


图 4-15 Zn|Zn 对称电池在循环后的 (a, b) 锌表面 SEM 图像和 (c, d) 三维轮廓图像

此外, 利用 X 射线衍射 (XRD) 来检验循环期间锌负极副产物的产生 (图 4-16)。在 100 次循环之后, 对于 PAN-Gel 电解质中的锌电极, 在 10-30 nm 范围内出现新的衍射峰, 对应于副产物 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的峰。然而, 在 COF@PAN-Gel 中锌电极的新衍射峰几乎没有强度, 表明 COF@PAN-Gel 有效地抑制了锌电极的副产物产生。这与上文一致, 结果可归因于 COF-S 纳米孔壁上的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团通过静电作用抑制 SO_4^{2-} 向负极的迁移, 抑制了 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等副产物的产生, 从而赋予 COF@PAN-Gel 凝胶电解质出色的电化学性能

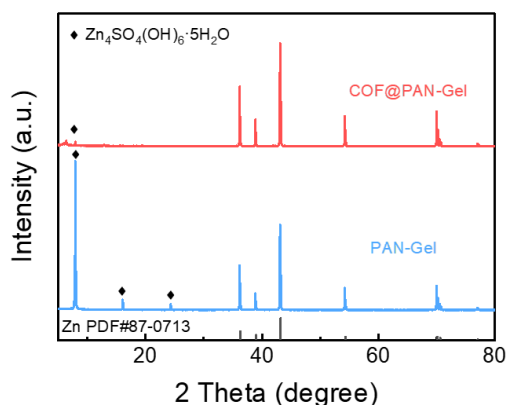


图 4-16 使用不同电解液的锌负极循环 100 次之后的 XRD 图

COMSOL 有限元模拟可以说明 COF@PAN-Gel 调节界面电场的作用。装有 PAN-Gel 的锌阳极表面呈现出非均匀分布的电场, 场强的增加导致电荷的持续积累 (图 4-17 a), 诱导更多 Zn^{2+} 在尖端优先沉积并最终形成尖锐地枝晶。当使用 COF@PAN-Gel 时, 锌负极表面的电场是均匀的 (图 4-17 b), 有助于实现均匀的

电镀/剥离过程，从而抑制副反应的产生。

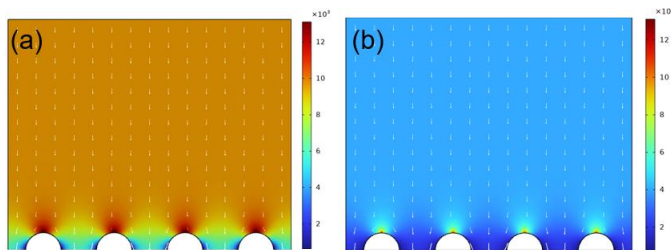


图 4-17 基于 (a) PAN-Gel 和 (b) COF@PAN-Gel 的电场模型

综上所述，COF@PAN-Gel 凝胶电解质内部的磺酸 COF 纳米片可以通过离子限制效应调节 Zn^{2+} 的传输，从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积。在磺酸基团 ($-\text{SO}_3^-$) 的作用下，丙烯酰胺 (AM) 分子在 COF@PAN-Gel 孔道中原位聚合为聚丙烯酰胺 (PAM) 链，磺酸 COF 纳米片的 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以通过静电反应抑制 SO_4^{2-} 迁移，从而防止锌负极表面钝化。PAM 分子链可以让 Zn^{2+} 更容易与 COF 孔壁上的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 解耦并形成 Zn^{2+} 阶梯，这种微环境的变化激活了 Zn^{2+} 的定向运动，从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积，抑制锌负极产生副反应，实现一个无枝晶的锌负极（图 4-18）。同时，原位聚合的工艺使 COF@PAN-Gel 与锌箔有很好的接触，有效地降低了电池短路的可能性。

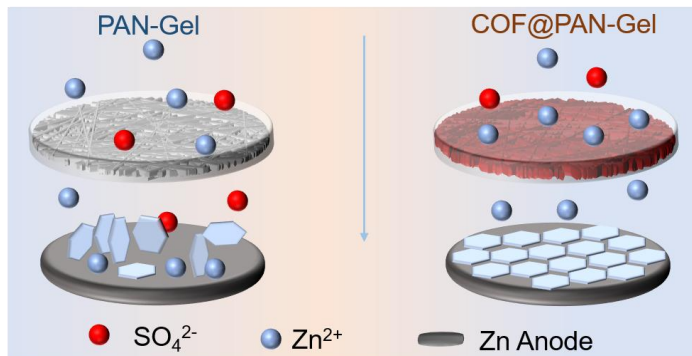


图 4-18 AZIBs 中不同凝胶电解质的离子运输机制

4.3.5 全电池性能研究

为了考察 COF@PAN-Gel 的实际可行性，用 Zn 负极与 V_2O_5 正极来构建全电池，其中使用 PAN-Gel 或 COF@PAN-Gel 作为电解质。如图 4.19 所示，SEM 显示了 V_2O_5 粉末的形貌。通过循环伏安测试研究了充放电过程中的氧化还原反应和可逆性。图 4-20 a 示出了在 0.3 V 和 1.6 V 之间以 1 mV s^{-1} 的扫描速率来测试不同电解质的 Zn| V_2O_5 的循环伏安 (CV) 曲线，可以观察到循环伏安曲线具有相同的形状和峰位，表明 COF@PAN-Gel 不改变电化学的过程。与 Zn|PAN-

Gel|V₂O₅ 相比, Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 电池具有更高的峰值, 证明了装有 COF@PAN-Gel 的 Zn|V₂O₅ 电池拥有优异的电化学性能。图 4-20 b 示出了不同的凝胶电解质的 Zn|V₂O₅ 电池在 0.5 A g⁻¹ 下的循环性能和相应的 CEs。Zn|PAN-Gel|V₂O₅ 的初始容量 (66.7 mAh g⁻¹) 随着循环急剧下降, 1000 次循环之后容量保持率较低 (58%)。与之相比, Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 电池不仅具有较高的初始容量 (229.4 mAh g⁻¹), 而且可以稳定循环 1000 次以上, 容量还有 140.4 mAh g⁻¹。在 0.5 A g⁻¹ 下不同圈数的充电/放电曲线, 表明 Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 电池具有更高的容量和更稳定的电压平台 (图 4-20 c 和 d)。通过倍率性能测量表明, Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 电池在 0.1、0.3、0.5、1、2 和 0.1 A g⁻¹ 的电流密度下分别比 Zn|PAN-Gel|V₂O₅ 电池拥有更高的平均容量 270.4、227.1、182.3、115.4、70.9 和 256.7 mAh g⁻¹ (图 4-20 e), 说明了 Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 电池循环后基本恢复到初始值, 反应动力学优于 Zn|PAN-Gel|V₂O₅ 电池。

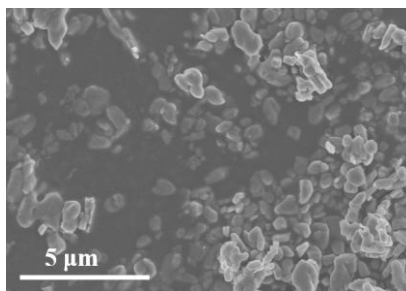
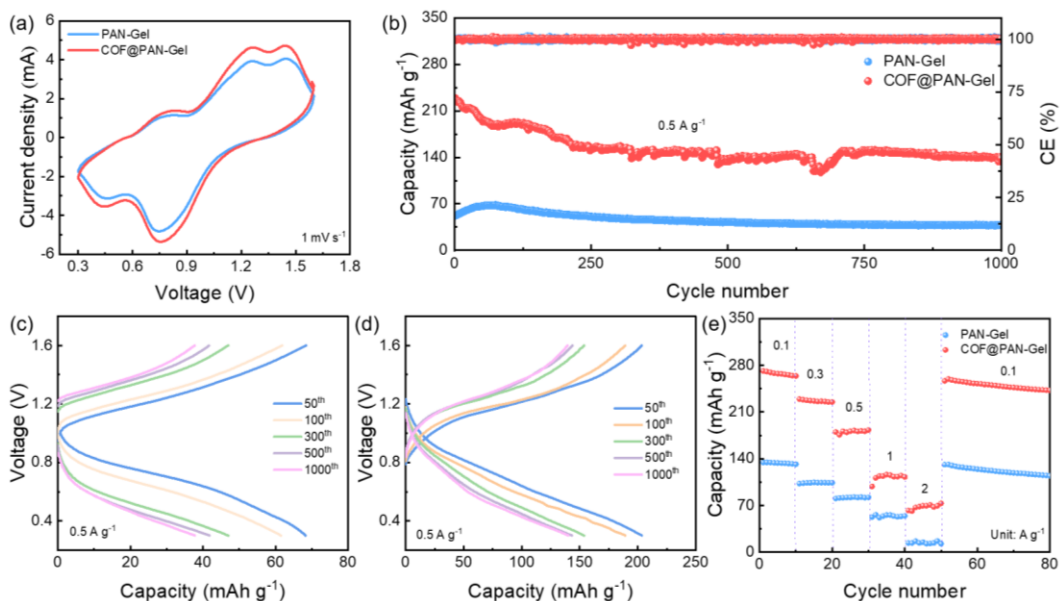
图 4-19 V₂O₅ 粉末的 SEM 图像

图 4-20 Zn|V₂O₅ 全电池性能: (a) CV 曲线; (b) 循环性能; (c) Zn|PAN-Gel|V₂O₅ 和 (d) Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 的充放电曲线; (e) 倍率性能

如图 4-21 a 和 b 所示, $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池在循环前后的阻抗明显小于 $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池, 这意味着电极界面的传输动力学得到了有效的改善, 并且 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的阻抗在循环前后的变化较小, 这证实了 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池拥有优异的电化学动力学。图 4-21 c 和 d 显示了不同隔膜的 EIS 转化的 DRT 曲线, 通过 DRT 曲线来研究不同隔膜下电极的动力学, 在 10^{-3} 至 10^{-1} s 范围内的峰代表电荷转移过程, 通过相应的峰面积来确定电荷转移 (R_{ct}) 的值。在循环之前, $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 比 $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的 R_{ct} 低, $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 在循环之后也比 $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的 R_{ct} 低, 这表明 COF@PAN-Gel 显著增强了电池的电荷转移动力学。

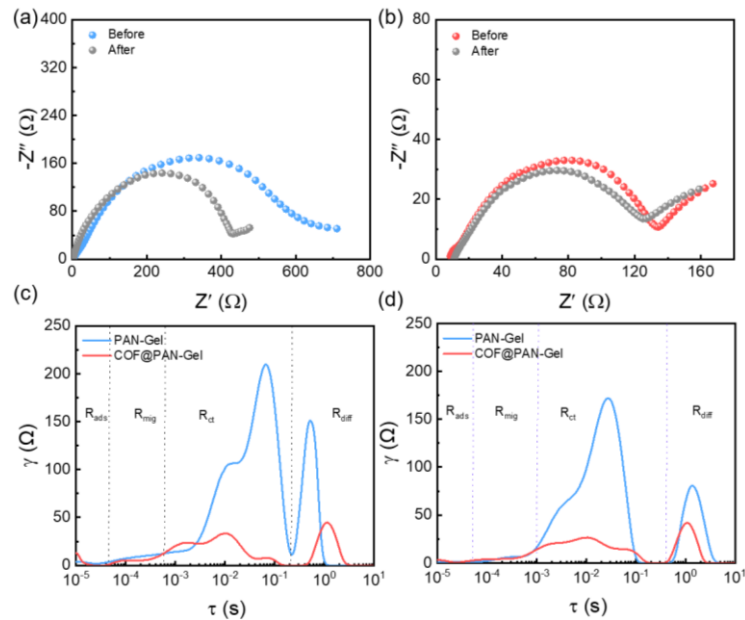


图 4-21 (a) $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 和 (b) $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池循环 50 次前后的的阻抗图; 不同凝胶电解质的 $\text{Zn}|\text{V}_2\text{O}_5$ 循环 100 次的 (c) 前和 (d) 后的 EIS 的 DRT 曲线

随后, 在 100 次循环后将负极从全电池中拆卸下来, 进行 SEM 和 XRD 测试, 以进一步确认 COF@PAN-Gel 是否有效地抑制了锌负极副反应的产生。如图 4-22 所示, 在 PAN-Gel 中 Zn 电极的 XRD 图案中出现被识别为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的强特征峰证明了严重副反应的发生。而 COF@PAN-Gel 中锌电极的副产物峰明显很弱, 证明了 COF@PAN-Gel 能有效地减弱锌负极的副反应, 从而减少副产物的积累。然后, 利用 SEM 图像来研究在 COF@PAN-Gel 的保护下金属 Zn 的形貌 (图 4-23)。可以观察到, $\text{Zn}|\text{PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的锌负极的表面和截面 SEM 图像也产生了明显地不均匀枝晶, 而 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的锌负极

几乎没有产生枝晶。结果表明，COF@PAN-Gel 可以有效地抑制锌枝晶地产生。

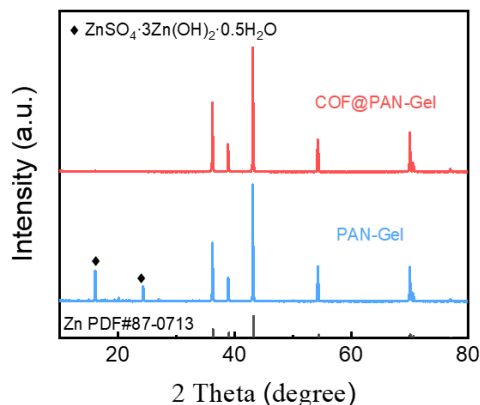


图 4-22 不同凝胶电解质的 Zn|V₂O₅ 循环 50 次之后锌负极的 XRD 图像

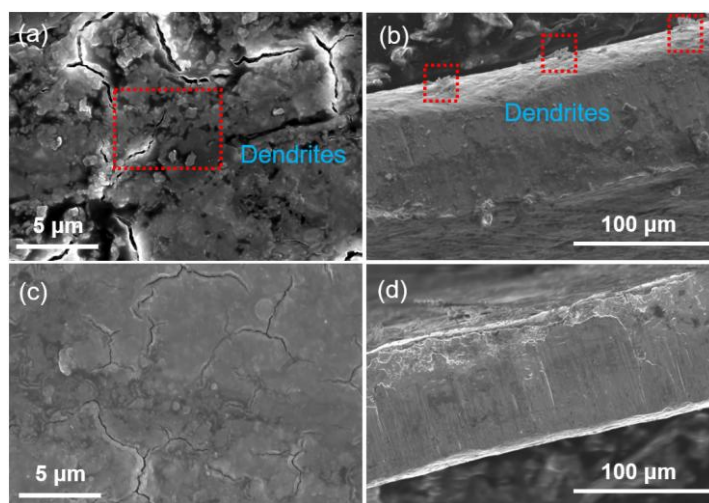


图 4-23 (a, b) Zn|PAN-Gel|V₂O₅ 和 (c, d) Zn|COF@PAN-Gel|V₂O₅ 全电池循环 50 次之后锌负极的表面 SEM 图像和截面 SEM 图像

4.4 本章小结

本研究通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COF 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel), COF@PAN-Gel 孔道内拥有丰富的带负性-SO₃⁻基团, 可以通过离子限制效应调节 Zn²⁺的传输, 改变 Zn²⁺的配位环境, 从而改变其溶剂化结构。同时, 其中的磺酸基 (-SO₃⁻) 容易与 Zn²⁺解耦, 诱导 Zn²⁺在 (002) 晶面的择优取向, 从而实现 Zn²⁺的均匀沉积。水凝胶和磺酸 COF 纳米片的填充赋予凝胶电解质优秀的性能, 使得 COF@PAN-Gel 在拥有高度多孔的三维 (3D) 结构和在聚合物网络中高保水性的同时, 在室温下表现出 $1.06 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 的较高离子电导率, 不仅提升了 Zn²⁺的迁移率 ($t_{\text{Zn}^{2+}}$ 为 0.88), 还显著降低了 Zn²⁺的沉积

电位 (32 mV) 和电压滞后。同时, 原位聚合的 COF@PAN-Gel 与锌箔也有很好的接触, 这有效地降低了电池短路的可能性。因此, $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Zn}$ 电池表现出高度可逆的电镀/剥离行为, 在 $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下拥有优异的循环寿命 (1800h 以上) 和极低的过电位, 并且 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Cu}$ 电池具有优异的库伦效率 (高达 98.72%) 和较低的沉积电位 (32mV)。同时, 基于 COF@PAN-Gel 的 $\text{Zn}|\text{V}_2\text{O}_5$ 全电池也表现出显著的容量 (227 mAh g^{-1}) 和超过 1000 圈的寿命循环。因此, 具有优秀的离子电导率和长寿命的 COF@PAN-Gel 凝胶电解质为高性能准固态 ZIBs 的发展提供了思路。

第 5 章 双磺酸基 COFs 复合膜对锌负极的保护研究

5.1 前言

锌金属拥有高理论比容量 (820 mAh g^{-1})、较低的氧化还原电位 (-0.762 V 相对于标准氢电极)、资源丰富、无毒以及低成本等优势被认为是最佳的负极材料, 为大规模能源存储应用提供了更加环保可靠的选择^[144-149]。然而, 锌离子电池面临着锌枝晶生长、腐蚀反应和析氢反应等问题, 这些问题阻碍了其商业化进程^[94]。

磺酸 COFs 材料因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道, 制备的凝胶电解质可以优异地提高 AZIBs 的性能。因此, 增加阴离子基团的密度来修饰锌负极应当是极具潜力的方法。相对于凝胶电解质, 在优化电解质策略当中, 构建隔膜表面涂层是电解质开发一种简单且有效的策略。

目前常见玻璃纤维隔膜 (GF) 因其高电解液吸液率、较小的热膨胀系数以及良好的亲水性等特点, 已经被广泛应用于水系锌离子电池研究。然而, GF 隔膜存在空隙不均、成本高和机械性能差等问题, 这限制了 GF 隔膜在电池中的进一步应用。聚丙烯 (PP) 隔膜因其经济性和出色的离子导电性而广泛用于锂离子电池。其中, 商用亲水 PP 隔膜拥有较低的成本 (GF 价格的 1/10)、优异的孔隙率 (大于 90%) 和拉抗强度 (大于 100 MPa), 其均匀且坚固的孔隙结构有利于均匀的 Zn^{2+} 离子通量, 从而保证了可逆的 Zn 电镀/剥离行为, 有效防止枝晶的生长, 有助于进一步降低成本并促进水系锌离子电池的商业化应用。此外, 其表面光滑容易涂覆且不易变形, 更容易制备复合隔膜。

因此, 本节制备了一种富含双阴离子基团修饰的 COFs 材料, 并通过 PP 隔膜涂覆方法得到复合膜 (COF-PP), 研究其作为水系锌离子电池隔膜来稳定锌负极的应用。所制备的双磺酸基 COFs 纳米片拥有丰富的带负电荷的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团, 可以通过静电作用限制 SO_4^{2-} 迁移到负极造成锌表面的钝化。此外, COFs 独特的纳米孔径拥有丰富的 Zn^{2+} 的传输路径, 可均匀化 Zn^{2+} 通量, 诱导 Zn^{2+} 均匀地沉积。其次, Zn^{2+} 会被 COFs 的极性官能团吸引, 使得 Zn^{2+} 更容易与 COF 孔壁上的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 解耦从而抑制析氢反应, 并诱导了 (002) 晶面的择优取向

[121], 有效地避免了“尖端效应”引起的枝晶生长。因此, COF-PP 隔膜搭配电解液具有高锌离子迁移数 (0.68), 和优异的电导率 (13.8 mS cm^{-1})。另外, 对称电池表现出高度可逆的电镀/剥离行为的同时, 使用 COF-PP 隔膜的全电池在 200 mA g^{-1} 下表现出高的初始比容量 (261.5 mAh g^{-1}) 和超过 900 圈的循环寿命。这项工作为构建稳定的锌负极提供了一种新的思路。

5.2 实验部分

5.2.1 COFs 纳米片的制备

根据之前的研究方法, 采用界面反应法来制备富含双磺酸基 COFs 纳米片粉末 (COF-S₂)。将 Bd-SO₃H (0.6 g) 加入 200 ml 去离子水中, 搅拌 2 h 直至完全溶解。然后, TP (0.21g) 溶解在 200 ml 正辛酸中, 缓慢倒入含有 Bd-SO₃H 的水溶液产生分层现象, 在 60 °C 下静置反应 3 天。通过界面反应, 反应产物分散到水溶液中, 水溶液经过反复多次透析去除杂质, 最后通过冷冻干燥得到 COFs 纳米片粉末。

5.2.2 COF-PP 隔膜的制备

复合膜的制备方法是: 将制备的磺酸 COFs 粉末、super P 和 PVDF 按 7:2:1 的质量比在 NMP 中充分混合, 然后通过刮刀涂覆在 PP 隔膜上, 在 80 °C 下真空烘干, 最后裁剪成尺寸为 19 mm 的圆片备用。

5.2.3 NaV₃O₈·1.5H₂O (NVO) 正极材料的合成

将 V₂O₅ 粉末 (3.0 g) 加入 100 mL 2 M NaCl 水溶液中, 在 30 °C 的水浴中搅拌 72 小时。用去离子水多次洗涤沉淀物并离心收集。最后, 将所得粉末在 60 °C 下干燥 12 小时并收集。将得到的 NVO 粉末、superP 和 PTFE 按 7:2:1 的质量比均匀混合成浆料, 涂布到不锈钢网上, 并在 60 °C 下真空干燥之后得到 NVO 正极极片。

5.2.4 电化学测量

所有 CR2025 纽扣电池均在空气中组装。以锌箔为负极, NVO 为正极, 2M ZnSO₄ 溶液为电解液, PP 或 COF-PP 为隔膜, 组装成全电池。以锌箔为两极,

2M ZnSO_4 溶液为电解液, PP 或 COF-PP 为隔膜, 组装成对称电池。在测试之前, 将组装的电池在室温下静置 2 小时。所有上述测试都在蓝电测试系统 (LAND CT 3002 A, 中国) 和电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华) 上进行。 Zn^{2+} 的迁移数按照公式 3-2 进行计算。

使用 PP 和 COF-PP 组装两侧为不锈钢电极的对称电池 (SS|PP|SS, SS|COF-PP|SS), 在 0.01-100 kHz 的范围内用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华) 进行 EIS 测试, 离子电导率 (σ) 根据公式 4-1 计算。

5.3 结果与讨论

5.3.1 COFs 纳米片及隔膜相关表征

根据之前的研究, 如图 5-1 所示, 通过界面聚合方法制备了富含双磺酸基团的共价有机框架纳米片 (COF- S_2)。

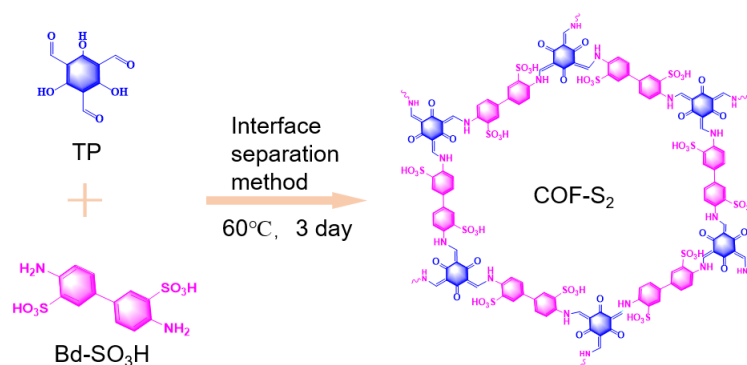
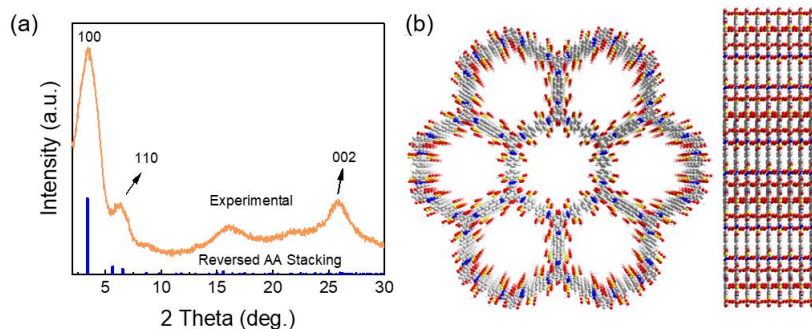
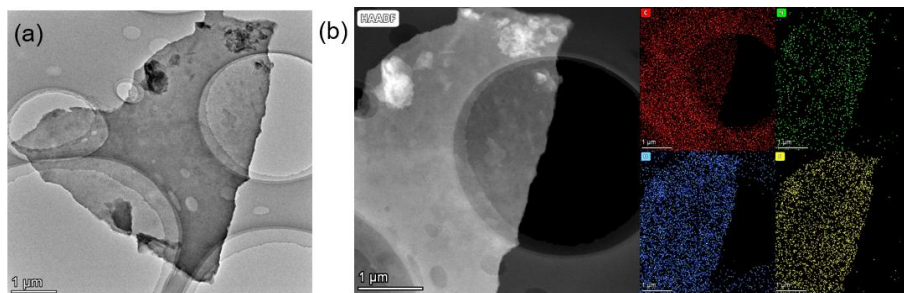
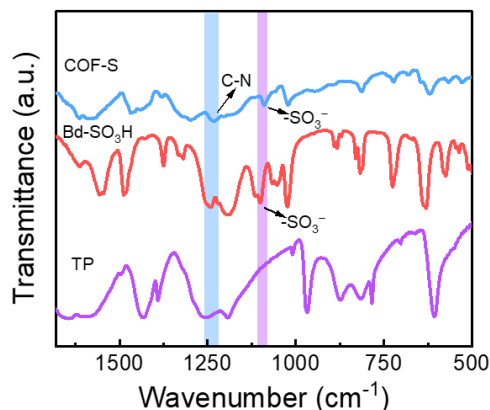


图 5-1 COF- S_2 纳米片的制备过程

为了证明 COF- S_2 纳米片的成功制备, 通过 PXRD 分析 COF- S_2 的晶型结构 (图 5.2 a), 可以观察到与 (100) 平面相对应的尖锐衍射峰, 表明样品的衍射花样与模拟的反向 AA 堆叠图样高度一致 (图 5.2 b), 验证了 COF- S_2 的成功合成。然后, 利用 TEM 来测试 COF- S_2 材料的结构, 图 5.3 a 显示出纳米片状结构, EDS 分析结果表明元素 C、N、O、S 的分布, 证实了 COF- S_2 纳米片的成功合成 (图 5.3 b)。

图 5-2 COF-S₂ 纳米片粉末的 (a) XRD 和 (d) AA 堆叠模型图 5-3 COF-S₂ 纳米片粉末的 (a) TEM 和 (b) EDS 图像

随后，通过 FTIR（图 5-4）分析了 COF-S₂ 的结构组成，光谱在 1225-1255 cm^{-1} （C-N 伸缩振动）处的特征峰以及 1085-1106 cm^{-1} （ $-\text{SO}_3^-$ ）处的特征峰进一步证实了 COF-S₂ 的组成。

图 5-4 COF-S₂ 纳米片粉末的 FT-IR 光谱

随后，使用简单的流延涂覆法将 COF-S₂ 纳米片均匀涂布在 PP 隔膜一侧，制得 COF-PP 复合隔膜。SEM 图显示 COF 层表面均匀且为多孔结构（图 5-5），通过测量可知 COF-S₂ 涂层的厚度约为 20 μm ，由于 COFs 材料的多孔、低密度等特性使得 COFs 材料并不会给复合膜造成负担。随后，将 2 M ZnSO_4 溶液滴在不同隔膜的表面来测试隔膜的接触角（图 5-6）。PP 隔膜的接触角在 1 s 时为 91.82°，20 s 时下降至 39.72°，而 COF-PP 隔膜在 1 s 后显示 0°的接触角。这说明 COFs 涂层的多孔结构及亲水- SO_3^- 基团改善了隔膜的润湿性，亲水性的增加将有益于提

升隔膜的离子电导率和与锌金属负极的兼容性，改善了电池的长循环性能。

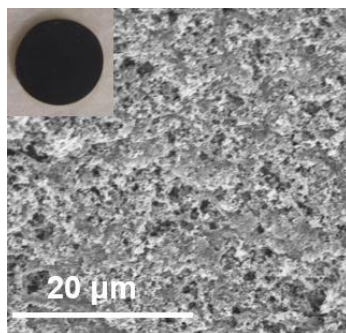


图 5-5 COF-PP 隔膜的 SEM 图像

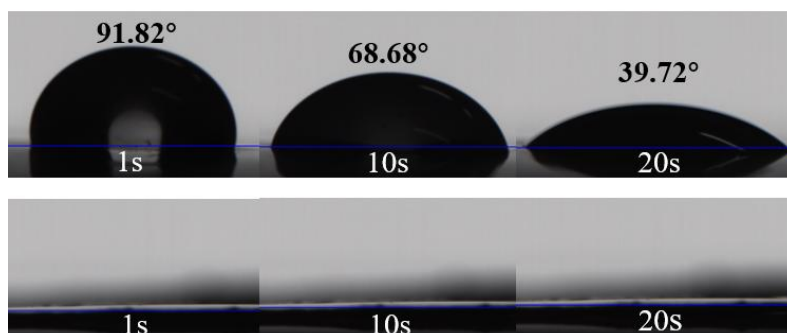


图 5-6 PP 隔膜和 COF-PP 隔膜与 2 M ZnSO_4 电解液在不同时间下的接触角

5.3.2 电化学性能研究

通过测量 2 M ZnSO_4 电解液润湿之后的电化学阻抗 EIS (图 5-7 a)，进而计算得到不同隔膜的电导率。如图 5-7 b 所示，COF-PP 表现出 13.8 mS cm^{-1} 的电导率数值，大于 PP 隔膜的电导率 (2.1 mS cm^{-1})。说明了 COF-PP 能有效地促进离子的传输，归因于涂层中 COF- S_2 纳米孔道中极性- SO_3^- 基团加速了 Zn^{2+} 的传输。

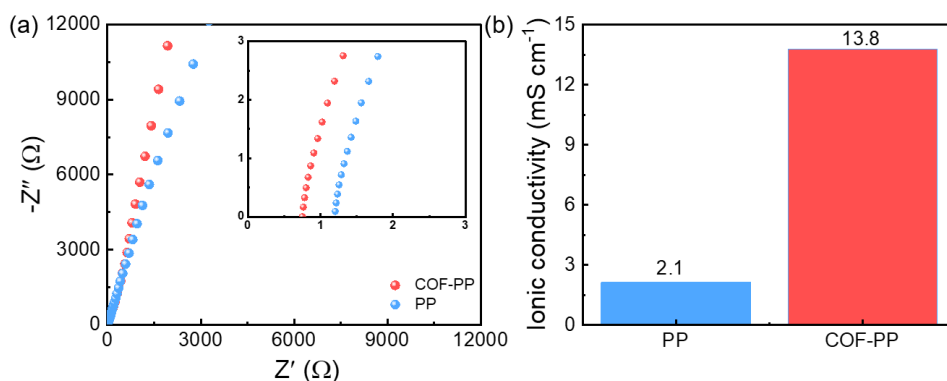


图 5-7 PP 隔膜和 COF-PP 隔膜的电化学测试：(a) 不同隔膜 $\text{Zn}|\text{Zn}$ 对称电池的 EIS 曲线（插图显示相应的起始电阻放大图）；(b) $\text{SS}|\text{PP}|\text{SS}$ 和 $\text{SS}|\text{COF-PP}|\text{SS}$ 夹心电池的离子电导率

图 5-8 是应用两种隔膜组装电池得到的线性极化曲线，由图可知装配 COF-PP 隔膜的腐蚀电位为-1 mV，而相比之下 PP 隔膜的腐蚀电位为-15 mV，表明 COF-PP 的腐蚀敏感性要更低。此外，COF-PP 隔膜还将腐蚀电流从 0.17 mA cm^{-2} 降低到 0.01 mA cm^{-2} ，进一步凸显了其防腐蚀特性。

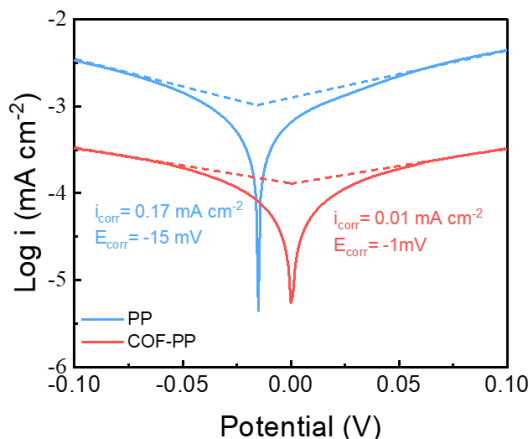


图 5-8 Zn|PP|Zn 和 Zn|COF-PP|Zn 的 Tafel 曲线

图 5.9 显示的是 Zn|Cu 使用不同隔膜的 CV 曲线，以此研究在集流体上的镀锌/脱锌行为。结果表明锌离子在 COF-PP 中的初始沉积电位仅为 29 mV，显著低于 PP (74 mV)，这一差异表明 Zn^{2+} 能够在 COF-PP 中更容易沉积。

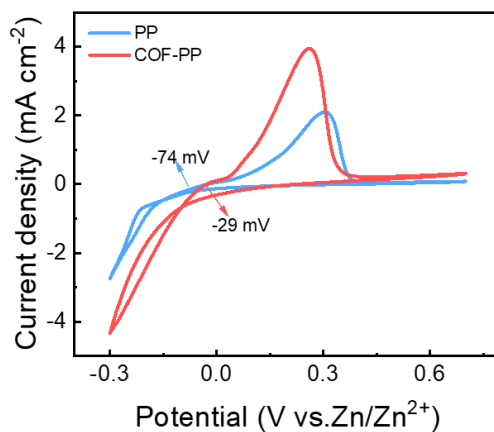


图 5-9 在 10 mV s^{-1} 下，Zn|PP|Cu 和 Zn|COF-PP|Cu 的 CV 曲线

为了分析锌离子在 COF-PP 隔膜中的输运过程，通过恒电位极化法测试 Zn|Zn 对称电池来获得不同隔膜锌离子转移数 ($t_{\text{Zn}^{2+}}$)。两种隔膜的 I-t 曲线和极化前后的阻抗图，如图 5-10 所示，装配 PP 隔膜的 Zn|Zn 对称电池表现出 0.32 的锌离子迁移数，经过 COFs 纳米片修饰后，使用 COF-PP 隔膜装配电池的锌离子迁移数具有明显的提升 ($t_{\text{Zn}^{2+}}=0.68$)。此外 Zn|COF-PP|Zn 对称电池有较小的界面阻抗，且极化前后阻值变化不大。

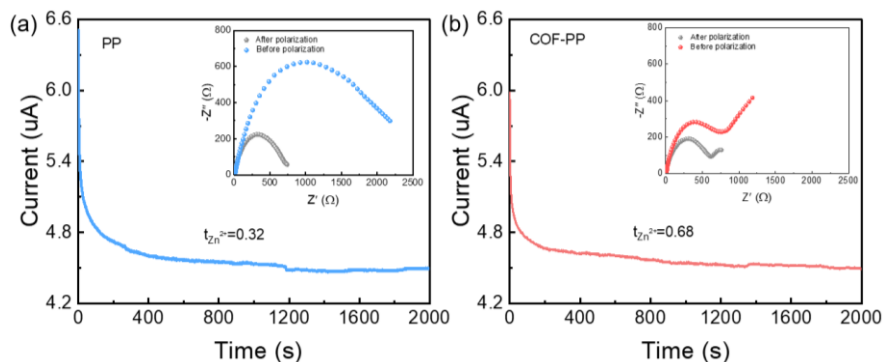


图 5-10 (a) PP 隔膜和 (b) COF-PP 隔膜的 i-t 曲线 (插图为极化前后的 EIS 曲线)

在 1 mA cm^{-2} 电流密度和 1 mAh cm^{-2} 容量下, 分别测试 $\text{Zn}|\text{PP}|\text{Zn}$ 和 $\text{Zn}|\text{COF-PP}|\text{Zn}$ 电池的长期循环稳定性。如图 5-11 所示, $\text{Zn}|\text{COF-PP}|\text{Zn}$ 电池在超过 600 小时内保持了稳定且较窄的电压滞后 ($<160 \text{ mV}$), 突显了优异的界面稳定性和无枝晶的锌沉积。相比之下, 使用 PP 隔膜的 $\text{Zn}|\text{Zn}$ 对称电池在初始阶段就表现出较高的电压滞后 ($\sim 230 \text{ mV}$) 和不规则的电压曲线, 并且在 50 小时后就发生了失效, 证实了其在均匀化锌沉积方面的局限性。以上优异的结果可归因于 COF-S 的特殊离子通道, 可将 Zn^{2+} 从电解液中分离出来并加速离子转移, 同时 COFs 纳米孔壁上的阴离子基团可作为锌离子导体能有效促进 Zn^{2+} 的均匀传输, 使 COF-PP 拥有优异的电化学性能。

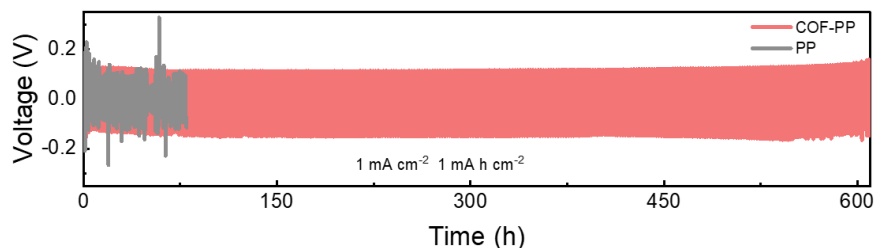


图 5-11 使用不同隔膜的对称电池的电压-时间曲线

5.3.3 循环后电极相关表征

通过在 Zn 电极表面进行不同程度的沉积, 来研究 COF-PP 隔膜对锌枝晶的抑制情况。如图 5-12 a-c 所示, 使用 PP 隔膜中的锌电极分别沉积 5 min, 30 min 和 60 min 进行观察锌表面形态演变。SEM 图像显示在沉积 5 min 后就出现了不均匀的锌沉积形貌, 并且随着沉积时间的增加, 在锌表面上发现大量不均匀的锌枝晶。相比较而言, 使用 COF-PP 隔膜在长时间电镀后锌表面依然光滑平整 (图 5-12 d-f), 表明 COF-PP 在锌离子的均匀沉积中起着非常重要的作用。

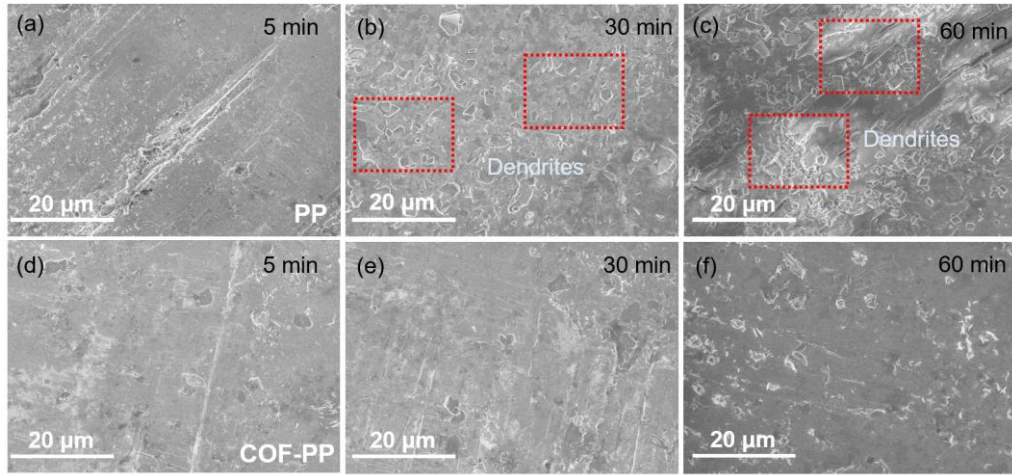


图 5-12 装配 (a) PP 和 (b) COF-PP 隔膜锌沉积不同时间的 SEM 图

根据先前研究报道，将锌的沉积形态从随机的 (101) 晶面取向逐渐转变为 (002) 晶面取向，可以有效缓解锌枝晶的生长，从而提升锌负极的可逆性和使用寿命^{[121][150]}。通过将沉积的锌电极表面进行了 XRD 测试 (图 5-13)，使用 COF-PP 隔膜的锌电极在沉积后表现出较高的 (002) / (101) 衍射强度比，证明了使用 COF-PP 的锌沉积更倾向于诱导均匀致密的 (002) 晶面生长，抑制了不均匀枝晶的生长。

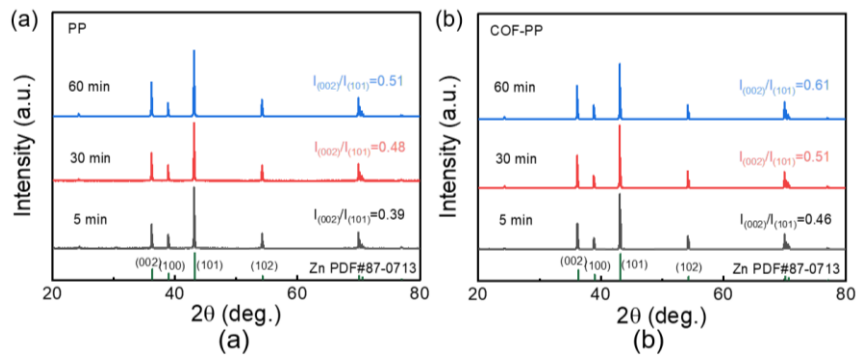


图 5-13 装配 (a) PP 和 (b) COF-PP 隔膜锌沉积不同时间的 XRD 图

对不同隔膜组装的 Zn|Zn 对称电池在 100 圈循环之后进行拆解来评估锌电极形态。如图 5-14 a 和 b 所示，通过 SEM 来观察不同隔膜组装的 Zn|Zn 对称电池的表面形貌，可以明显观察到使用 PP 隔膜的 Zn 电极表面沉积不均匀，表现出片状和松散堆积层，这加速了电池的失效。相比之下，使用 COF-PP 隔膜沉积的锌电极表面则显示出均匀致密的覆盖层。通过光学三维形貌扫描仪验证了使用 COF-PP 隔膜循环的 Zn 表面粗糙度相对于 PP 隔膜降低 (图 5-14 c 和 d)，证实了 COF-PP 可以诱导锌离子的均匀沉积，从而抑制锌枝晶的生长和增强 Zn 结构

稳定性的能力。

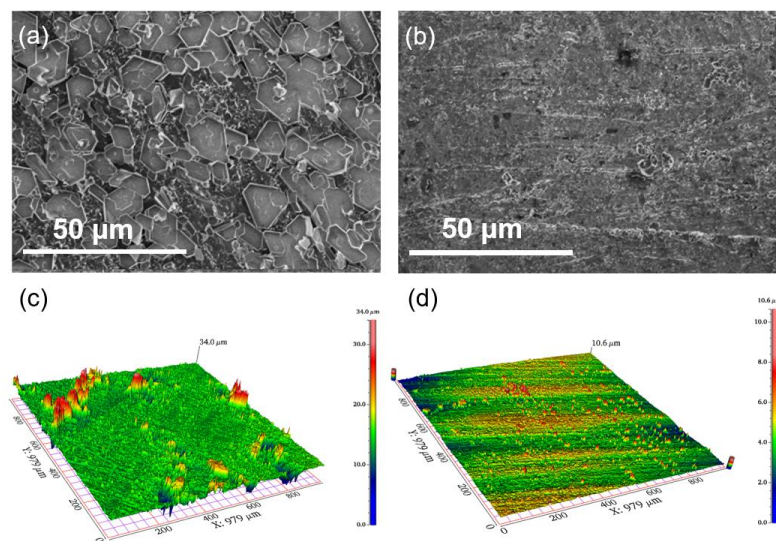


图 5-14 使用 (a, c) PP 和 (b, d) COF-PP 隔膜的 Zn|Zn 电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下 100 圈循环之后的锌电极表面 (a, b) SEM 图像、(c, d) 三维轮廓图像

另外，相比于 PP 隔膜，使用 COF-PP 隔膜的锌负极循环 100 次之后，XRD 中观察到副产物峰相对较弱，说明 COF-PP 隔膜抑制了 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等副产物的出现（图 5-15）。这些结果说明，COF-PP 隔膜的阴离子基团通过静电作用抑制 SO_4^{2-} 的迁移，从而抑制了枝晶的产生，赋予了锌负极稳定且优异的循环寿命。

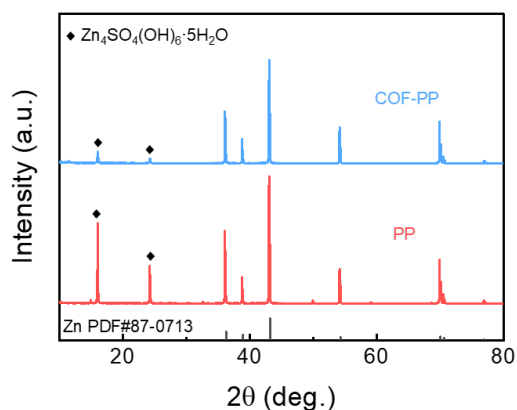


图 5-15 使用不同隔膜循环后锌负极的 XRD 图像

上述优异的结果可归因于 COF-S 纳米孔壁上的阴离子基团，通过静电作用调节 Zn^{2+} 的传输，并限制 SO_4^{2-} 迁移到负极造成锌表面的钝化，改变 Zn^{2+} 的配位环境，能够有效加速 Zn^{2+} 的转移，赋予了 COF-PP 隔膜优异电导率的同时，显著提高了隔膜的迁移数。另外，COF-S 的特殊离子通道促进了锌离子的均匀传输，抑制了枝晶和副反应的产生，从而赋予 COF-PP 隔膜出色的电化学性能（图 5-

16)。

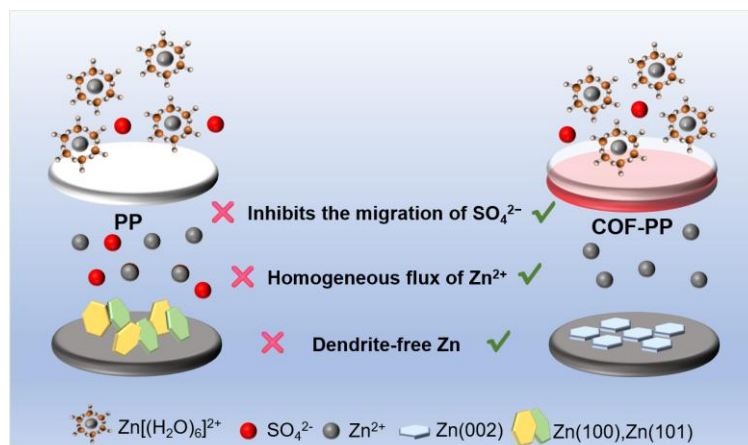


图 5-16 使用不同隔膜的 AZIBs 反应示意图

5.3.4 全电池电化学性能研究

为了评估 COF-PP 隔膜在 AZIBs 中实际应用的可行性,我制备了 $\text{NaV}_3\text{O}_{8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}}$ (NVO) 正极材料,并组装了全电池进行测试。图 5-17 a 显示了 Zn|NVO 电池在 0.1-1.6 V, 扫描速率为 1 mV s^{-1} 时的 CV 曲线。曲线中在 ~ 0.77 和 $\sim 0.45 \text{ V}$ 处的还原峰对应于锌离子插入过程中从 V(V) 到 V(IV) 和从 V(IV) 到 V(III) 的价态转变,而在 ~ 0.81 和 $\sim 1.08 \text{ V}$ 处的氧化峰对应于相反的价态转变。值得注意的是,基于 COF-PP 隔膜的电池具有更高电流密度的氧化还原峰,表明更快的反应动力学。在 100 mA g^{-1} 电流密度下,两种电池的充放电曲线显示出与 CV 曲线特征峰一致的电压平台(图 5-17 b)。装配有 COF-PP 隔膜的全电池实现了 261 mAh g^{-1} 的放电容量,而使用 PP 隔膜的电池仅为 207 mAh g^{-1} 。随后,对 Zn|NVO 全电池进行了倍率性能测试。如图 5-17 c 所示, Zn|COF-PP|NVO 电池在 200、400、500、700 和 1000 mA g^{-1} 电流密度下的放电容量分别为 200、168、157、140、 120 mAh g^{-1} ,均高于 Zn|PP|NVO 电池的容量。当电流恢复到 500 mA g^{-1} ,基于 COF-PP 隔膜的电池恢复了 151 mAh g^{-1} 的可逆容量,远好于配置 PP 的电池。 Zn|COF-PP|NVO 电池首圈放电容量为 232 mAh g^{-1} ,可循环超过 900 圈(图 5-15 d)。相比之下, Zn|PP|NVO 电池的放电比容量不断急速下降,并在 50 圈后观察到电池失效。因此,COF-PP 隔膜能显著均匀化锌离子通量和抑制枝晶生长,从而延长锌离子电池的循环寿命。

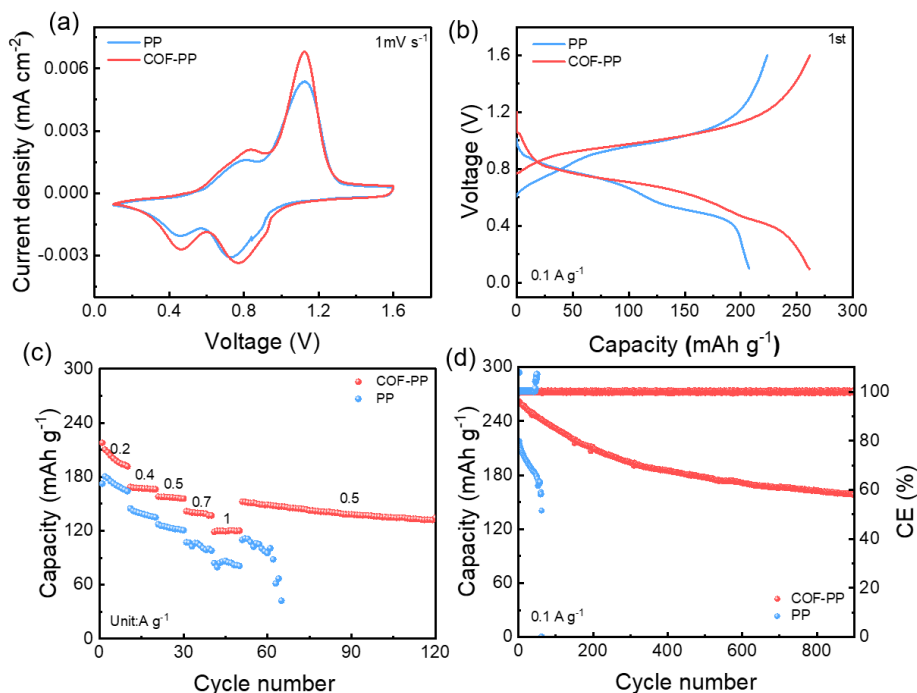


图 5-17 不同隔膜的 Zn|NVO 全电池的 (a) CV 曲线、(b) 充放电曲线、(c) 倍率性能和 (d) 循环性能

分别测量循环前后的交流阻抗并进行分析 (图 5-18 a 和 b), Zn|COF-PP|NVO 电池在循环前中电荷转移电阻均明显小于 Zn|PP|NVO 电池的电阻, 意味着电极界面的传输动力学得到了有效的改善, 并且 Zn|COF-PP|NVO 电池的阻抗在循环前后的变化较小, 再次印证了其优异的循环和倍率性能。另外, 图 5-18c 和 d 显示了不同隔膜的电化学阻抗谱 (EIS) 转化的 DRT 曲线, 通过 DRT 曲线来研究不同隔膜下电极的动力学, 在 10^{-3} 至 10^{-1} s 范围内的峰代表电荷转移过程, 通过相应的峰面积来确定电荷转移 (R_{ct}) 的值。在循环之前, Zn|COF-PP|V₂O₅ 比 Zn|PP|V₂O₅ 电池的 R_{ct} 低, Zn|COF-PP|V₂O₅ 在循环之后也比 Zn|PP|V₂O₅ 电池的 R_{ct} 低, 这表明 COF-PP 显著增强了电池的电荷转移动力学。另外, Zn|COF-PP|V₂O₅ 电池在循环前后的阻抗明显小于 Zn|PP|V₂O₅ 电池, 这意味着电极界面的传输动力学得到了有效的改善, 并且 Zn|COF-PP|V₂O₅ 电池的阻抗在循环前后的变化较小。通过 SEM 进一步地证实 COF@PAN-Gel 有效地抑制了副反应的产生。如图 5-19 所示, 使用 PP 隔膜的锌负极在 100 次循环之后的 XRD 峰, 观察电极明显产生了副产物, 而使用 COF-PP 隔膜的锌负极几乎没有枝晶的产生。

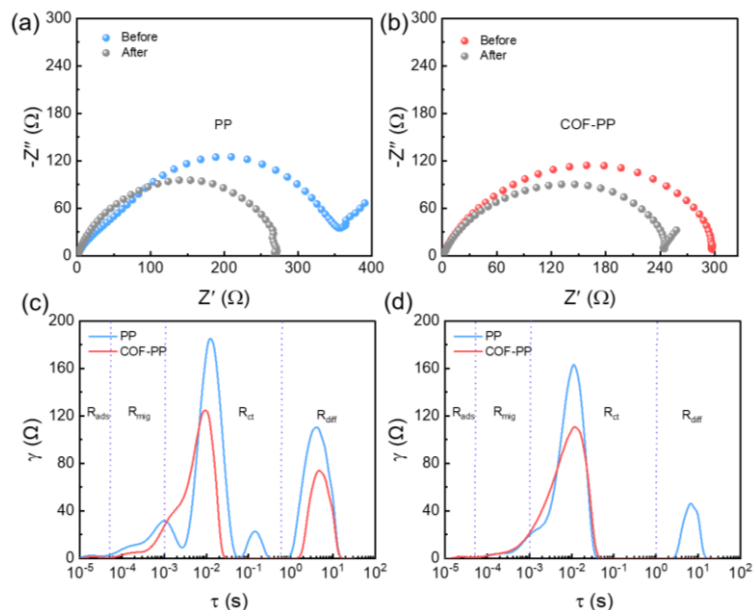


图 5-18 不同隔膜的 Zn|NVO 全电池的循环 100 次前后的阻抗图，不同隔膜的 Zn|NVO 循环 100 次的 (c) 前和 (d) 后的 DRT 曲线

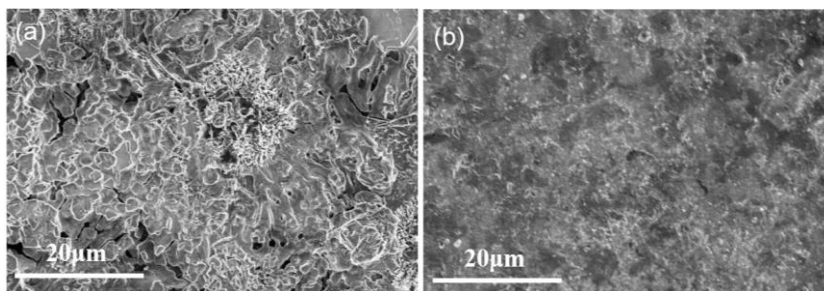


图 5-19 (a) Zn|PP|NVO 和 (b) Zn|COF-PP|NVO 全电池循环之后锌负极表面的 SEM 图像

为了进一步展示实际应用，组装 Zn|NVO 软包电池。使用 COF-PP 的软包装电池弯曲下显示出 1.424V 的开路电压，表明所制备的软包装电池本质上是柔性的（图 5-20 a）。并且三个软包装电池串联连接使得发光二极管（LED）指示器稳定地工作（图 5-20 b）。因此，COF-PP 可以明显地提高锌离子电池的稳定性，并且在水系储能中具有广阔的应用前景。

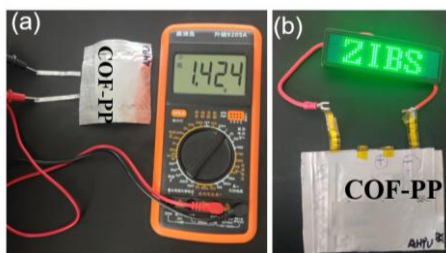


图 5.20 使用 COF-PP 的 Zn|NVO 软包电池 (a) 弯曲后的开路电压以及 (b) 点亮 LED 灯照片

5.4 本章小结

本研究制备了一种富含双磺酸基团的共价有机骨架纳米片 (COF-S₂), 并将其涂覆在 PP 隔膜上形成 COF-PP 复合隔膜, 以调节 Zn²⁺ 的传输并抑制锌枝晶的生长。COF-PP 具备丰富的纳米孔道和带负电荷的 -SO₃⁻ 基团, 可以作为分子筛调控 Zn²⁺ 的传输, 抑制 SO₄²⁻ 迁移到负极, 防止副反应发生。与此同时, Zn²⁺ 被 COF-PP 的极性官能团的作用下被化学吸引, 这使得 Zn²⁺ 能够更容易与 COF 孔壁上的磺酸基 (-SO₃⁻) 解耦, 实现均匀化锌沉积, 并促进 (002) 晶面的择优取向, 有效地防止了“尖端效应”引起的枝晶生长。因此, 浸有电解液的 COF-PP 隔膜具有高锌离子迁移数 (0.68), 和优异的离子电导率 (13.8 mS cm⁻¹)。此外, Zn|COF-PP|Zn 电池在 1 mA cm⁻² 电流密度和 1 mAh cm⁻² 容量下表现出高度可逆的电镀/剥离行为, 具有超过 600 小时的循环寿命。而 Zn|COF-PP|NVO 全电池在 200 mA g⁻¹ 电流密度下表现出较高的初始比容量 (232 mAh g⁻¹) 并可循环超过 900 圈。重要的是, 使用 COF-PP 的 Zn|NVO 软包电池能够使 LED 灯稳定地工作。由此可见, COF-PP 隔膜为水系锌离子电池的性能提升提供了有效的解决方案, 展现出广阔的应用前景。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文探索了基于聚阴离子 COFs 纳米片的电解液添加剂、凝胶电解质和隔膜，来实现优异且稳定的锌负极。

(1) 与传统的高温、高压条件下溶解热方法制备 COFs 不同，本研究通过在常温下的界面聚合方法制备了富含磺酸阴离子基团的共价有机框架纳米片，作为新型电解液添加剂 (COF-S)，对低成本的 ZnSO_4 电解液 (ZSO) 进行了改性。这些纳米片分散在传统电解质中，在 Zn^{2+} 电镀/沉积过程中可以在 Zn 负极上形成动态的电解液界面，动态界面不仅减少了磺酸 COF 纳米片在循环过程中的损耗，而且还抑制了锌负极的副反应产生。此外，磺酸 COF 纳米片的 $-\text{SO}_3^-$ 基团可以通过静电反应抑制 SO_4^{2-} 迁移，从而防止锌负极表面钝化。使用 COF-S 的 Zn|Zn 对称电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 下拥有超过 800 小时的循环寿命。此外，使用 COF-S 的 Zn|NVO 扣式全电池可以在 5 A g^{-1} 下 1000 次循环后以 205.8 mAh g^{-1} 的高可逆容量运行，其容量保持率为 65%，其容量和循环稳定性也远超使用裸电解质的电池。该研究为开发无枝晶和实用的锌金属负极提供了新的思路。

(2) 相对于传统电解液，准固态电解质因其低水活性、良好的机械强度和高安全性等特点，在 AZIBs 中具有广阔的应用前景。本研究通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COF 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel)，其孔道内拥有丰富的带负电荷的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团，可以通过离子限制效应调节 Zn^{2+} 的传输，改变 Zn^{2+} 的配位环境，从而改变其溶剂化结构。同时，其中的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 容易与 Zn^{2+} 解耦并形成 Zn^{2+} 阶梯，诱导 Zn^{2+} 在 (002) 晶面的择优取向，从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积。水凝胶和磺酸 COFs 纳米片的填充赋予凝胶电解质优秀的性能，使得 COF@PAN-Gel 在拥有高度多孔的三维 (3D) 结构和在聚合物网络中高保水性的同时，在室温下表现出 $1.06 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 的超高离子电导率，不仅提升了 Zn^{2+} 的迁移率 ($t_{\text{Zn}^{2+}}$ 为 0.88)，还显著降低了 Zn^{2+} 的沉积电位 (32 mV) 和电压滞后。同时，原位聚合的 COF@PAN-Gel 与锌箔也有很好的接触，这有效地降低了电池短路的可能性。因此，Zn|COF@PAN-Gel|Zn 电池表现出高度可逆的电

镀/剥离行为,在 $1 \text{ mA cm}^{-2}/1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 下具有优异的循环寿命 (1800 h 以上) 和较低的 Zn^{2+} 的过电位, 并且 $\text{Zn}|\text{COF@PAN-Gel}|\text{Cu}$ 电池具有优异的库伦效率 (高达 98.72%) 和极低的沉积电位 (32mV)。同时, 基于 COF@PAN-Gel 的 $\text{Zn}|\text{V}_2\text{O}_5$ 全电池也表现出优异的容量 (227 mAh g^{-1}) 和超过 1000 圈的寿命循环。

(3) 根据上述的研究成果, 本研究制备了一种富含双磺酸基团的共价有机骨架纳米片 (COF-S_2), 并将其涂覆在 PP 隔膜上形成 COF-PP 复合隔膜, 以调节 Zn^{2+} 的传输并抑制锌枝晶的生长。 COF-S_2 因丰富的纳米孔道和负电性 $-\text{SO}_3^-$ 基团, 可以作为分子筛调控 Zn^{2+} 的传输, 抑制 SO_4^{2-} 迁移到负极, 防止副反应发生。因此, 浸有电解液的 COF-PP 隔膜具有高锌离子迁移数 (0.68), 和优异的离子电导率 (13.8 mS cm^{-1})。此外, $\text{Zn}|\text{COF-PP}|\text{Zn}$ 电池在 1 mA cm^{-2} 电流密度和 1 mAh cm^{-2} 容量下表现出高度可逆的电镀/剥离行为, 具有超过 600 小时的循环寿命。而 $\text{Zn}|\text{COF-PP}|\text{NVO}$ 全电池在 200 mA g^{-1} 电流密度下表现出较高的初始比容量 (232 mAh g^{-1}) 并可循环超过 900 圈。同时, 使用 COF-S_2 的 $\text{Zn}|\text{NVO}$ 软包电池能够点亮 LED 灯并稳定地工作。

6.2 创新点

本文的创新点如下:

(1) 与传统的高温、高压条件下溶解热方法制备 COFs 不同, 本文通过在常温下的界面聚合方法制备了富含磺酸阴离子基团的共价有机框架纳米片。简化了 COFs 的合成工艺方法, 为 COFs 的大规模合成以及电极的制备提供了思路, 促进其商业化的应用。

(2) 目前 COFs 材料的研究工作还不够系统和规范, 与 MOFs 及其衍生物在 AZIBs 中的应用相比, 它们的研究还很有限。本文开发了磺酸 COFs 纳米片在 AZIBs 中的应用: 1、将磺酸 COF 纳米片作为新型添加剂, 对低成本的 ZnSO_4 电解液进行改性, 来促进 Zn^{2+} 的均匀沉积。电解液中的磺酸 COF 纳米片在循环过程中可以在 Zn 负极上形成动态的电解液界面。动态界面不仅减少了磺酸 COF 纳米片在循环过程中的损耗, 而且还抑制了锌负极的副反应产生; 2、通过在静电纺丝膜原位聚合制备了一种聚阴离子 COF 基凝胶电解质 (COF@PAN-Gel), COF@PAN-Gel 孔道中的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 容易与 Zn^{2+} 解耦并形成 Zn^{2+} 阶梯, 并

诱导了(002)晶面的择优取向,这种微环境的变化激活了 Zn^{2+} 的定向运动,从而诱导锌离子的均匀沉积;3、将制备的富含双阴离子基团的共价有机骨架纳米片涂覆亲水PP隔膜制备了复合膜隔膜(COF-PP),旨在来修饰AZIBs稳定锌负极。

(3) 本文制备的磺酸COFs纳米片孔道内拥有丰富的带负电荷的极性 $-\text{SO}_3^-$ 基团,可以通过离子限制效应调节 Zn^{2+} 的传输,改变 Zn^{2+} 的配位环境,从而改变其溶剂化结构。同时,其中的磺酸基($-\text{SO}_3^-$)容易与 Zn^{2+} 解耦,诱导 Zn^{2+} 在(002)晶面的择优取向,从而实现 Zn^{2+} 的均匀沉积。

6.3 展望

本文致力于改善水系锌离子电池性能,开发了基于聚阴离子COFs纳米片的凝胶电解质、隔膜和电解液添加剂,来实现优异且稳定的锌负极。结合实验成果和实际应用,目前还需要对几个方面进行完善:

(1) 聚阴离子COFs纳米片因其丰富的阴离子基团以及特殊的孔道,可以很好地改善锌负极产生的副反应。然而,本文合成磺酸COFs纳米片材料昂贵,将其换成更廉价易得的化合物,COFs材料的成本将进一步降低,更有利于其大规模生产和储存。

(2) 影响Zn负极性能的因素是相互关联的,但本工作的改性策略只关注于单一改性策略的运用,应当进一步考虑多种策略的相互协同,比如使用表面修饰和电解液优化两种策略耦合的方法,进一步改善锌枝晶以及相关副反应的问题。

(3) 针对压力与温度对锌沉积的影响,可结合分子动力学与相场模拟,进一步探究锌沉积随时间的演化过程,并可将模拟出的沉积层形貌与实际的电极形貌对比,以加深对锌沉积过程的认识。

参考文献

- [1] Tarascon J-M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [3] Tang Y, Zhang Y, Li W, etc. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 5926-5940.
- [4] Zhao K, Wang C, Yu Y, etc. Ultrathin surface coating enables stabilized zinc metal anode [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(16): 1800848.
- [5] Service R-F. Lithium-ion battery development takes Nobel [J]. *Science*, 2019, 366(6463): 292.
- [6] Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(23): 11433-11456.
- [7] Goodenough J-B. Energy storage materials: A perspective [J]. *Energy Storage Materials*, 2015, 1: 158-161.
- [8] Khamsanga S, Nguyen M-T, Yonezawa T, etc. MnO₂ heterostructure on carbon nanotubes as cathode material for aqueous zinc-ion batteries [J]. 2020, 21(13): 4689.
- [9] Lu J, Chen Z, Pan F, etc. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(1): 35-53.
- [10] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 194-206.
- [11] Yi Z, Chen G, Hou F, etc. Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(1): 2003065.
- [12] Liu Y, Li W, Xia Y. Recent progress in polyanionic anode materials for Li (Na)-ion batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4(3): 447-472.
- [13] Cheng X-B, Zhang R, Zhao C-Z, etc. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10403-10473.
- [14] Zhang Y, Zuo T-T, Popovic J, etc. Towards better Li metal anodes: Challenges and

- strategies [J]. *Materials Today*, 2020, 33: 56-74.
- [15] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, etc. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 16-21.
- [16] Fang C, Wang X, Meng Y-S. Key issues hindering a practical lithium-metal anode [J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(2): 152-158.
- [17] 杨星宇, 徐嘉艺, 张骑鹏, 等. 水系锌离子电池锌阳极保护策略研究进展[J]. *化学通报(中英文)*, 2025, 88(01): 12-16.
- [18] 李雪艳, 张蒙茜, 裴文乐, 等. 以聚丙烯酰胺为电解液添加剂稳定金属锌负极[J]. *材料导报*, 2024, 38(15): 253-257.
- [19] 高旭, 侯朝霞, 王旭丹, 等. 水系锌离子电池锌负极研究进展 [J/OL]. *化工新型材料*, 2025, 1-7.
- [20] 杨春喜, 马芳, 卫博慧, 等. 水系锌离子电池负极添加剂研究进展[J]. *电源技术*, 2024, 48(07): 1184-1197.
- [21] Wang X, Tan G, Bai Y, etc. Multi-electron reaction materials for high-energy-density secondary batteries: Current status and prospective [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4(1): 35-66.
- [22] Shang Y, Kundu D. A path forward for the translational development of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Joule*, 2023, 7(2): 244-250.
- [23] Guo N, Peng Z, Huo W, etc. Stabilizing Zn metal anode through regulation of Zn ion transfer and interfacial behavior with a fast ion conductor protective layer [J]. *Small*, 2023, 19(47): 2303963.
- [24] Naveed A, Yang H, Yang J, etc. Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(9): 2760-2764.
- [25] Ruan J, Ma D, Ouyang K, etc. 3D artificial array interface engineering enabling dendrite-free stable Zn metal anode [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 37.
- [26] Ying H, Huang P, Zhang Z, etc. Freestanding and flexible interfacial layer enables bottom-Up Zn deposition toward dendrite-free aqueous Zn-ion batteries [J]. *Nano-*

Micro Letters, 2022, 14(1): 180.

[27] Meng H, Ran Q, Dai T-Y, etc. Surface-alloyed nanoporous zinc as reversible and stable anodes for high-performance aqueous zinc-Ion battery [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 128.

[28] Zeng Y, Zhang X, Qin R, etc. Dendrite-free zinc deposition induced by multifunctional CNT frameworks for stable flexible Zn-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2019, 31(36): 1903675.

[29] Lin P, Chen G, Kang Y, etc. Simultaneous inhibition of Zn dendrites and polyiodide ions shuttle effect by an anion concentrated electrolyte membrane for long lifespan aqueous zinc-iodine batteries [J]. ACS Nano, 2023, 17(16): 15492-15503.

[30] Bie Z, Yang Q, Cai X, etc. One-step construction of a polyporous and zincophilic interface for stable zinc metal anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(44): 2202683.

[31] Zheng S, Wei L, Zhang Z, etc. In situ polymerization of ionic liquid with tunable phase separation for highly reversible and ultralong cycle life Zn-ion battery [J]. Nano Letters, 2022, 22(22): 9062-9070.

[32] Chen A, Zhao C, Gao J, etc. Multifunctional SEI-like structure coating stabilizing Zn anodes at a large current and capacity [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(1): 275-284.

[33] Ruan P, Liang S, Lu B, etc. Design strategies for high-energy-density aqueous zinc batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(17): e202200598.

[34] Zhang X, Shang C, Wang C, etc. Preferred crystallographic orientation via solution bathing for high-performance inverted perovskite photovoltaics [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(46): 2407732.

[35] Yang D, Wu X, He L, etc. Physicochemical synergistic separator coating induces uniform and rapid deposition of Li and Zn ions [J]. Nano Letters, 2023, 23(1): 336-343.

[36] He H, Qin H, Wu J, etc. Engineering interfacial layers to enable Zn metal anodes for aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 43: 317-336.

[37] Wu F, Chen Y, Chen Y, etc. Achieving highly reversible zinc anodes via N, N-

dimethylacetamide enabled Zn-ion solvation regulation [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2202363.

[38] Shin J, Lee J, Kim Y, etc. Highly reversible, grain-directed zinc deposition in aqueous zinc ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39): 2100676.

[39] Jian Q, Wan Y, Lin Y, etc. A highly reversible zinc anode for rechargeable aqueous batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(44): 52659-69.

[40] Maeboonruan N, Lohitkarn J, Poochai C, etc. Dendrite suppression with zirconium (IV) based metal-organic frameworks modified glass microfiber separator for ultralong-life rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7(3): 100467.

[41] Liu T, Hong J, Wang J, etc. Uniform distribution of zinc ions achieved by functional supramolecules for stable zinc metal anode with long cycling lifespan [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 1074-1083.

[42] Ge Z, Zhang H, Tian J, etc. Multifunctional fullerene protective layer for dendrite-free Zn metal anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143054.

[43] Zhao M, Rong J, Huo F, etc. Semi-immobilized ionic liquid regulator with fast kinetics toward highly stable zinc anode under -35 to 60°C [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(32): 2203153.

[44] Liu C, Li Z, Zhang X, etc. Synergic effect of dendrite-free and zinc gating in lignin-containing cellulose nanofibers-MXene layer enabling long-cycle-life zinc metal batteries [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(25): 2202380.

[45] Xu J, Ji X, Zhang J, etc. Aqueous electrolyte design for super-stable 2.5 V $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \parallel \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pouch cells [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(2): 186-193.

[46] Zhu D, Xu G, Barnes M, etc. Covalent organic frameworks for batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(32): 2100505.

[47] Wang X, Shao P, Bai S, etc. Uniform longitudinal zinc growth beyond interface guided by anionic covalent organic framework for dendrite-free aqueous zinc batteries [J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(6): e202300099.

[48] Guo C, Zhou J, Chen Y, etc. Synergistic manipulation of hydrogen evolution and

- zinc ion flux in metal-covalent organic frameworks for dendrite-free Zn-based aqueous batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(41): e202210871.
- [49] Zhao Z, Wang R, Peng C, etc. Horizontally arranged zinc platelet electrodeposits modulated by fluorinated covalent organic framework film for high-rate and durable aqueous zinc ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6606.
- [50] Aupama V, Kao-ian W, Sangsawang J, etc. Stabilizing a zinc anode via a tunable covalent organic framework-based solid electrolyte interphase [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(20): 9003-9013.
- [51] He G, Zhang R, Jiang Z. Engineering covalent organic framework membranes [J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 2(8): 630-643.
- [52] Beagle L-K, Fang Q, Tran L-D, etc. Synthesis and tailored properties of covalent organic framework thin films and heterostructures [J]. *Materials Today*, 2021, 51: 427-448.
- [53] Huang J, Yadav G G, Turney D, etc. Understanding the second electron reaction mechanism of γ -MnO₂ and the rechargeability of spinel phases in alkaline Zn|MnO₂ batteries [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2018, MA2018-02(52): 1801.
- [54] Wang X, Li X, Fan H, etc. Solid electrolyte interface in Zn-based battery systems [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 205.
- [55] Sun M, Ji G, Zheng J. A hydrogel electrolyte with ultrahigh ionic conductivity and transference number benefit from Zn²⁺ “highways” for dendrite-free Zn-MnO₂ battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142535.
- [56] Karak S, Kandambeth S, Biswal B P, etc. Constructing ultraporous covalent organic frameworks in seconds via an organic terracotta process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1856-1862.
- [57] Cao Z, Zhu X, Xu D, etc. Eliminating Zn dendrites by commercial cyanoacrylate adhesive for zinc ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 132-138.
- [58] Dong Q, Ao H, Qin Z, etc. Synergistic chaotropic effect and cathode interface thermal release effect enabling ultralow temperature aqueous zinc battery [J]. *Small*, 2022, 18(44): 2203347.

- [59] Kulkarni P, Ghosh D, Balakrishna R G. Recent progress in ‘water-in-salt’ and ‘water-in-salt’-hybrid-electrolyte-based high voltage rechargeable batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(6): 1619-1654.
- [60] Huang T, Wang S, Wu J, etc. Triazine and hydroxyl covalent organic framework modified separator for Zn-ion fast and Selective transport and dendrite-free deposition in zinc–iodine battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 608: 234658.
- [61] Zhong L, Wang C, He J, etc. Self-charging aqueous Zn//COF battery with ultrahigh self-charging efficiency and rate [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(27): 2314050.
- [62] Zhang T, Jiang Y, Zhang Z, etc. Zirconium boride as a novel negative catalyst for vanadium redox flow battery [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 20276-20285.
- [63] Wang Y, Xia Y, Xu E, etc. Graphene oxide supported oxygen vacancy-rich Co_3O_4 and Ni nanoparticle for boosting the hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2025.
- [64] Kumar Y, Mooste M, Tammeveshi K. Recent progress of transition metal-based bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc–air battery application [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 38: 101229.
- [65] Huang J, Guo Z, Ma Y, etc. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes [J]. *Small Methods*, 2019, 3(1): 1800272.
- [66] Mageto T, Bhoyate S-D, Mensah-darkwa K, etc. Development of high-performance zinc-ion batteries: Issues, mitigation strategies, and perspectives [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 70: 108081.
- [67] Jia X, Liu C, Neale Z-G, etc. Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry [J]. *Chemical reviews*, 2020, 120(15): 7795-7866.
- [68] Yang Y, Tang Y, Liang S, etc. Transition metal ion-preintercalated V_2O_5 as high-performance aqueous zinc-ion battery cathode with broad temperature adaptability [J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 617-625.
- [69] Zhang Q, Zhi P, Zhang J, etc. Engineering covalent organic frameworks toward advanced zinc-based batteries [J]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2024,

36(24): e2313152.

[70] Dong H, Hu X, Liu R, etc. Bio-inspired polyanionic electrolytes for highly stable zinc-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(41): e202311268.

[71] Wang Y, Xie J, Luo J, etc. Methods for rational design of advanced Zn-based batteries [J]. *Small Methods*, 2022, 6(8): 2200560.

[72] Xie B, Wang L, Li H, etc. An interface-reinforced rhombohedral Prussian blue analogue in semi-solid state electrolyte for sodium-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 99-107.

[73] Zhao Y, Yang C, Yu Y. A review on covalent organic frameworks for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 108865.

[74] Zhou W, Chen M, Tian Q, etc. Cotton-derived cellulose film as a dendrite-inhibiting separator to stabilize the zinc metal anode of aqueous zinc ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 57-65.

[75] Zeng Y, Sun P X, Pei Z, etc. Nitrogen-doped carbon fibers embedded with zincophilic Cu nanoboxes for stable Zn-metal anodes [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(18): 2200342.

[76] Zhao J, Ying Y, Wang G, etc. Covalent organic framework film protected zinc anode for highly stable rechargeable aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 82-9.

[77] Liu X, Jin Y, Wang H, etc. In Situ Growth of covalent organic framework nanosheets on graphene as the cathode for long-life high-capacity lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(37): 2203605.

[78] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, etc. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. 2005, 310(5751): 1166-1170.

[79] Wang C, Tang J, Chen Z, etc. Ion-selective covalent organic frameworks boosting electrochemical energy storage and conversion: A review [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 498-516.

[80] Diercks C-S, Yaghi O-M. The atom, the molecule, and the covalent organic

- framework [J]. *Science* (New York, NY), 2017, 355(6328): 923.
- [81] Park J H, Kwak M J, Hwang C, etc. Self-assembling films of covalent organic frameworks enable long-term, efficient cycling of zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(34): 2101726.
- [82] Liu P, Guo J, Gao S, etc. Interface engineering strategy construction of covalent organic framework for promoting highly reversible zinc metal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 648: 520-526.
- [83] Wu K, Shi X, Yu F, etc. Molecularly engineered three-dimensional covalent organic framework protection films for highly stable zinc anodes in aqueous electrolyte [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 391-399.
- [84] Zhao Z, Wang R, Peng C, etc. Horizontally arranged zinc platelet electrodeposits modulated by fluorinated covalent organic framework film for high-rate and durable aqueous zinc ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6606.
- [85] Guo C, Zhou J, Chen Y, etc. Synergistic manipulation of hydrogen evolution and zinc ion flux in metal-covalent organic frameworks for dendrite-free Zn-based aqueous batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(41): 8676.
- [86] Park S, Kristanto I, Jung G Y, etc. A single-ion conducting covalent organic framework for aqueous rechargeable Zn-ion batteries [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(43): 11692-11698.
- [87] Lu Q, Ma Y, Li H, etc. Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks for selective extraction of lanthanide ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6042-6048.
- [88] Qiu T, Wang T, Tang W, etc. Rapidly synthesized single-Ion conductive hydrogel electrolyte for high-performance quasi-solid-state zinc-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202312020.
- [89] Zhang Y, Wei C, Wu M-X, etc. A high-performance COF-based aqueous zinc-bromine battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138915.
- [90] Liu Y, Li Z, Li C, etc. Imidazole-linked covalent organic polymers with abundant oxygen and nitrogen active centers for advanced aqueous zinc-organic batteries [J].

Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150778.

[91] Tang B, Shan L, Liang S, etc. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(11): 3288-304.

[92] Zhang, L, Wang, W, Zhang, H, etc. Research progress and challenge of aqueous zinc ion battery [J]. Acta Chimica Sinica, 2021, 79(2): 158-75.

[93] Yang X, Li W, Chen Z, etc. Synchronous dual electrolyte additive sustains Zn metal anode with 5600 h lifespan [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(10): e202218454.

[94] Zhou M, Chen Y, Fang G, etc. Electrolyte/electrode interfacial electrochemical behaviors and optimization strategies in aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2022, 45: 618-646.

[95] Zhou W, Chen M, Quan Y, etc. Stabilizing zinc deposition through solvation sheath regulation and preferential adsorption by electrolyte additive of lithium difluoro(oxalato)borate [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141328.

[96] Wang M, Cheng Y, Zhao H, etc. A multifunctional organic electrolyte additive for aqueous zinc ion batteries based on polyaniline cathode [J]. Small, 2023, 19(29): 2302105.

[97] Liu Z, Wang R, Ma Q, etc. A dual-functional organic electrolyte additive with regulating suitable overpotential for building highly reversible aqueous zinc ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, n/a(n/a): 2214538.

[98] Zhang Q, Ma Y, Lu Y, etc. Halogenated Zn^{2+} solvation structure for reversible Zn metal batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(40): 18435-43.

[99] Chen L. Stabilization of Zn anodes via a butanediol additive [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28: 507-515.

[100] Hao J, Yuan L, Ye C, etc. Boosting zinc electrode reversibility in aqueous electrolytes by using low-cost antisolvents [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(13): 7366-75.

[101] Geng L, Meng J, Wang X, etc. Eutectic electrolyte with unique solvation structure

for high-performance zinc-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(31): e202206717.

[102] Cao J, Wang X, Zhang D, etc. Boosting Zn metal anode stability with a dimethylformamide additive [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 972: 172773.

[103] Wang K, Liu F, Li Q, etc. An electrolyte additive for interface regulations of both anode and cathode for aqueous zinc-vanadium oxide batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139577.

[104] Sun P, Ma L, Zhou W, etc. Simultaneous regulation on solvation shell and electrode interface for dendrite-free Zn ion batteries achieved by a low-cost glucose additive [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(33): 18247-55.

[105] Dai Z, Rajendran K, Cao J, etc. Low-cost electrolyte additive enables an ultra-stable and dendrite-free Zn anode [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(17): 13536-45.

[106] Zhang S-J, Hao J, Luo D, etc. Dual-function electrolyte additive for highly reversible Zn anode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(37): 2102010.

[107] Zhu C, Li P, Xu G, etc. Recent progress and challenges of Zn anode modification materials in aqueous Zn-ion batteries [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 485.

[108] Shin J, Choi J W. Opportunities and reality of aqueous rechargeable batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(28): 2001386.

[109] Wei X, Li W, Shi J A, etc. FeS@C on carbon cloth as flexible electrode for both lithium and sodium storage [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(50): 27804-27809.

[110] Huang M, Xu A, Duan H, etc. Enhanced pseudocapacitance contribution to outstanding Li-storage performance for a reduced graphene oxide-wrapped FeS composite anode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 7155-7161.

[111] Goodenough J-B, Park K-S. The Li-ion rechargeable battery: A Perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.

[112] Balakrishnan P-G, Ramesh R, Prem K. Safety mechanisms in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 401-414.

[113] Zhou X, Cao P, Wei A, etc. Driving the interfacial ion-transfer kinetics by

mesoporous TiO₂ spheres for high-performance aqueous Zn-ion batteries [J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(7): 8181-8190.

[114] Wang M, Meng Y, Li K, etc. Toward dendrite-free and anti-corrosion Zn anodes by regulating a bismuth-based energizer [J]. eScience, 2022, 2(5): 509-517.

[115] Liu C, Lu Q, Omar A, etc. A facile chemical method enabling uniform Zn deposition for improved aqueous Zn-ion batteries [J/OL]. Nanomaterials, 2021, 11(3): 764.

[116] Du W, Ang E H, Yang Y, etc. Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(10): 3330-3360.

[117] Qin R, Wang Y, Yao L, etc. Progress in interface structure and modification of zinc anode for aqueous batteries [J]. Nano Energy, 2022, 98: 107333.

[118] Li B, Zhang X, Wang T, etc. Interfacial engineering strategy for high-performance Zn metal anodes [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 14(1): 6.

[119] Xu K, Zheng X, Luo R, etc. A three-dimensional zincophilic nano-copper host enables dendrite-free and anode-free Zn batteries [J]. Materials Today Energy, 2023, 34: 101284.

[120] Wang G, Chen C, Chen Y, etc. Self-stabilized and strongly adhesive supramolecular polymer protective layer enables ultrahigh-rate and large-capacity lithium-metal anode [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(5): 2055-2060.

[121] An Y, Tian Y, Liu C, etc. Rational design of sulfur-doped three-dimensional Ti₃C₂T_x MXene/ZnS heterostructure as multifunctional protective layer for dendrite-free zinc-ion batteries [J]. ACS Nano, 2021, 15(9): 15259-15273.

[122] Chen Z, Kim G-T, Kim J-K, etc. Highly stable quasi-solid-state lithium metal batteries: reinforced Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃/Li interface by a protection interlayer [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(30): 2101339.

[123] Park S H, Byeon S Y, Park J-H, etc. Insight into the critical role of surface hydrophilicity for dendrite-free zinc metal anodes [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(9):

3078-3085.

[124] Xu S, Xu R, Yu T, etc. Decoupling of ion pairing and ion conduction in ultrahigh-concentration electrolytes enables wide-temperature solid-state batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(8): 3379-3387.

[125] Ma R, Cao L, Zhuo J, etc. Designed redox-electrolyte strategy boosted with electrode engineering for high-performance $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-based supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(34): 2301219.

[126] Shi P, Ma J, Liu M, etc. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(6): 602-610.

[127] Cao J, Zhang D, Gu C, etc. Modulating Zn deposition via ceramic-cellulose separator with interfacial polarization effect for durable zinc anode [J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106322.

[128] Li Y, Peng X, Li X, etc. Functional ultrathin separators proactively stabilizing zinc anodes for zinc-based energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(18): 2300019.

[129] Liang Y, Ma D, Zhao N, etc. Novel concept of separator design: efficient ions transport modulator enabled by dual-interface engineering toward ultra-stable Zn metal anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2112936.

[130] Gao Y, Wang M, Wang H, etc. Kinetic and thermodynamic synergy of organic small molecular additives enables constructed stable zinc anode [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 84: 62-72.

[131] Zhang Y, Huang Z, Wu K, etc. 2D anionic nanosheet additive for stable Zn metal anodes in aqueous electrolyte [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133042.

[132] Zheng H, Huang Y, Xiao J, etc. Multi-protection of zinc anode via employing a natural additive in aqueous zinc ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143834.

[133] Huang C, Zhao X, Liu S, etc. Stabilizing zinc anodes by regulating the electrical double layer with saccharin anions [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2100445.

- [134] Guan Z, Ullah Z, Zheng S, etc. Single iron atom anchored on ZIF-8 derived carbon framework to directionally regulate lithium deposition with minimum nucleation overpotential [J]. 2022, 9: 2201278.
- [135] Zhao L, Ning Y, Dong Q, etc. Longer cycle life and higher discharge voltage of a small molecular indanthrone resulting from the extended conjugated framework [J]. Journal of Power Sources, 2023, 556: 232518.
- [136] Yang Z, Zhu P, Ullah Z, etc. Synchronous light harvesting and energy storing organic cathode material 1,4-dihydroxyanthraquinone for lithium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143787.
- [137] Shi B, Pang X, Li S, etc. Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enables ultrahigh proton conductivity [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6666.
- [138] Peng H, Wang C, Wang D, etc. Dynamic Zn/electrolyte interphase and enhanced cation transfer of sol electrolyte for all-climate aqueous zinc metal batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(34): e202308068.
- [139] Shi M, Zhang J, Tang G, etc. Polyzwitterionic cross-linked double network hydrogel electrolyte enabling high-stable Zn anode [J]. Nano Research, 2024, 17(6): 5278-5287.
- [140] Yang M, Zhu J, Bi S, etc. A binary hydrate-melt electrolyte with acetate-oriented cross-linking solvation shells for stable zinc anodes [J]. Advanced Materials, 2022, 34(18): 2201744.
- [141] Zhang B-H, Wu Y, Hou Y-L, etc. Contributing to the revolution of electrolyte systems via in situ polymerization at different scales: A Review [J]. Small, 2024, 20(1): 2305322.
- [142] Li X, Wang D, Ran F. Key approaches and challenges in fabricating advanced flexible zinc-ion batteries with functional hydrogel electrolytes [J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 351-393.
- [143] Tran T, Aasen D, Zhalmuratova D, etc. Compositional effects of gel polymer electrolyte and battery design for zinc-air batteries [J]. Batteries & Supercaps, 2020, 3(9): 917-927.

- [144] Wang T, Li C, Xie X, etc. Anode materials for aqueous zinc ion batteries: mechanisms, properties, and perspectives [J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16321-16347.
- [145] Shin J, Lee J, Park Y, etc. Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes [J]. Chemical Science, 2020, 11(8): 2028-2044.
- [146] Li Q, Zhao Y, Mo F, etc. Dendrites issues and advances in Zn anode for aqueous rechargeable Zn-based batteries [J]. EcoMat, 2020, 2(3): e12035.
- [147] Li H, Ma L, Han C, etc. Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives [J]. Nano Energy, 2019, 62: 550-587.
- [148] Blanc L-E, Kundu D, Nazar L-F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries [J]. Joule, 2020, 4(4): 771-799.
- [149] Tang J-K, Zhu C-Y, Jiang T-W, etc. Anion exchange-induced single-molecule dispersion of cobalt porphyrins in a cationic porous organic polymer for enhanced electrochemical CO₂ reduction via secondary-coordination sphere interactions [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(36): 18677-18686.
- [150] Song Y, Ruan P, Mao C, etc. Metal–organic frameworks functionalized separators for robust aqueous zinc-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 218.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] 冷杨, 黄硕, 闫文其, 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/OL]. 储能科学与技术, 2025, DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.1132.(第一作者)
- [2] Yan W, Huang S, **Leng Y**, etc. Scalable and sustainable sulfonated cellulose separators toward practical Ah-level aqueous batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104150.
- [3] 黄硕, 冷杨, 张家瑞, 等. 三维 HPF-SA 水凝胶电解质提升锌离子电池性能研究[J]. 安徽工程大学学报(已录用).

致 谢

三年时光，转瞬即逝。在完成这篇大论文的过程中，我收获的不仅是知识的积累，更是成长的蜕变。回首过往，无数的温暖与帮助汇聚成光，照亮了我前行的道路。此刻，我怀着感恩之心，向那些给予我支持与鼓励的人们致以最诚挚的感谢。

首先，我要衷心感谢我的指导老师闫文其、周聪以及刘琪老师。在学术的道路上，导师犹如一盏明灯，为我指引方向。从论文的选题构思到研究方法的确定，从文献的收集整理到观点的论证阐述，导师都给予了我认真的指导。他们严谨的治学态度、渊博的学识和敏锐的学术洞察力，让我深受启发，也让我明白了学术研究的真正意义。在与导师的交流过程中，我不仅学到了专业知识，还学会了如何为人处世。在此，特别感谢安徽省高校自然科学研究项目（2023AH050920）、安徽省自然科学基金青年基金（2408085QE153）以及安徽工程大学人才启动基金（2022YQQ046）的支持，让我可以顺利完成科研实验。

其次，我要感谢我的父母。他们是我生命中最重要的人，一直以来，他们用无私的爱支持着我，无论是在生活上还是在学习上，都给予了我无微不至的关怀。在我遇到困难和挫折时，是他们鼓励我勇敢面对，给予我信心和力量。没有他们的支持，我不可能顺利完成学业，更不可能有今天的成绩。感恩父母，他们的爱是我永远的依靠。

我还要感谢我的同学和朋友们。在论文写作过程中，我们相互鼓励、相互支持，共同度过了许多难忘的时光。我们一起讨论学术问题，分享彼此的研究心得，互相帮助解决遇到的难题。正是这种团结协作的氛围，让我感受到了学术研究的乐趣，也让我更加坚定了追求学术理想的信念。感谢你们的陪伴，让我的大学生活充满了温暖和快乐。

最后，我要感谢我的学校和学院。这里优越的学习环境、丰富的学术资源和浓厚的学术氛围，为我的成长提供了良好的条件。感谢所有辛勤工作的老师们，你们的辛勤付出让我受益匪浅；感谢学校和学院为我提供的一切支持和帮助，让我能够顺利完成学业。

在论文完成之际，我深知自己还有很多不足之处，但我相信，这段经历将成为我人生中最宝贵的财富。在未来的学习和工作中，我将继续努力，不断追求卓越，以回报那些给予我帮助和支持的人们。

再次感谢所有关心、帮助和支持我的人！

冷杨

2025年5月1日