



双金属 MOF-74 阴极材料的制备及其在 Li-O₂ 电池中的应用

刘红红, 潘平安, 周宝成

(浙江理工大学化学与化工学院, 杭州 310018)

摘 要: 为解决不溶性放电产物 Li₂O₂ 在 Li-O₂ 电池(Lithium-oxygen batteries, LOBs)阴极表面的积累问题, 采用晶体工程技术制备集流体碳纸(Carbon paper, CP)与单金属 Cu-MOF-74/CP、Ni-MOF-74/CP 及双金属 Cu_xNi_y-MOF-74/CP 复合阴极材料。将所制备的材料作为 Li-O₂ 电池阴极并对其电化学性能测试。结果表明: 双金属 MOFs 阴极通过 Cu 和 Ni 之间的协同作用增加了反应活性位点, 显著提升了电子传输速率; Cu₁Ni₁-MOF-74/CP 阴极表现出最低的电荷转移电阻(121.3 Ω)和最高的放电比容量(6083.7 mAh/g), 并能在 500 mAh/g 截止比容量条件下稳定循环 35 次。该研究拓展了 MOFs 在电化学能源存储领域的应用, 也可为开发高性能 Li-O₂ 电池提供了一定的理论和实验支持。

关键词: Li-O₂ 电池; 金属有机框架材料; 阴极材料; 晶体工程; 协同作用; 比容量

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)05-0323-11

引文格式: 刘红红, 潘平安, 周宝成. 双金属 MOF-74 阴极材料的制备及其在 Li-O₂ 电池中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(3): 323-333.

Reference Format: LIU Honghong, PAN Ping'an, ZHOU Baocheng. Preparation of a bi-metal MOF-74 cathode material and its application in Li-O₂ batteries[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(3): 323-333.

Preparation of a bi-metal MOF-74 cathode material and its application in Li-O₂ batteries

LIU Honghong, PAN Ping'an, ZHOU Baocheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To solve the accumulation of the insoluble discharge product Li₂O₂ on the cathode surface of Li-O₂ batteries (lithium-oxygen batteries, LOBs), the composite cathode material of collecting fluid carbon paper (CP) and mono-metal Cu-MOF-74/CP, Ni-MOF-74/CP and bi-metal Cu_xNi_y-MOF-74/CP was prepared. The prepared material was used as the cathode of LOBs and tested for its electrochemical properties. The results show that the bi-metal MOFs's cathode increased the reaction active site through the synergistic interaction between Cu and Ni, and significantly increased the electron transport rate; the Cu₁Ni₁-MOF-74/CP cathode showed the lowest charge transfer resistance (121.3 Ω) and the highest discharge specific capacity (6083.7 mAh/g), and could stably circulate 35 times at 500 mAh/g cut-off ratio capacity. This research expands the application of MOFs in the field of electrochemical energy storage, and also provides some theoretical and experimental support for the development of high-performance LOBs.

Key words: lithium-oxygen batteries; metal-organic frameworks; cathode material; crystal engineering; synergistic reaction; specific capacity

0 引言

Li-O₂ 电池(Lithium-oxygen batteries, LOBs)理论能量密度高达 3505 Wh/kg,在储能领域展现出巨大的发展潜力^[1-3]。这类电池使用金属锂作为负极,空气中的氧气作为正极反应物,通过氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)与析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)实现多次充放电循环,其能量输出远超过传统商业化锂离子电池^[4-5]。尽管如此, Li-O₂ 电池在实际应用中仍存在电解质分解^[6-7]和阴极表面不溶性放电产物 Li₂O₂ 积累^[8-9]等问题,这在一定程度上限制了 Li-O₂ 电池的商业化应用。为了突破 Li-O₂ 电池的应用瓶颈,探索具有高比表面积、高孔隙率及良好 ORR/OER 性能的阴极材料显得尤为关键^[10-11]。截止当前,广泛应用研究的 Li-O₂ 电池阴极活性材料包括碳材料^[12-13]、金属氧化物^[14-15]和导电聚合物^[16-17],每种材料都有其独特的优点和局限性。碳材料因其低成本、良好的电导性和高比表面积而被广泛使用^[18],但化学稳定性较差,容易在电池循环过程中降解,而且与氧气反应后可能产生过氧化物,引发安全问题^[19-20]。金属氧化物如 RuO₂ 和 MnO₂ 具有出色的催化活性,能有效促进 ORR/OER 反应^[21-22],然而这些材料成本较高,而且可能因电池反复充放电导致结构不稳定而逐渐失活^[23]。导电聚合物虽能提供良好的电子和离子传输路径,但其电化学稳定性和机械强度通常不足以满足长期循环的要求^[24-25]。

金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs),特别是 MOF-74 系列,因其高比表面积、可设计的孔结构及优异的电催化性能,在解决传统阴极材料问题上展现出巨大潜力^[26-27]。MOF-74 通过 2,5-二羟基对苯二甲酸(H₄DHTA)与二价金属离子配位合成,形成六方品格结构,在高温和广泛的 pH 值条件下显示出良好的化学稳定性^[28-29],已在析氢反应^[30]、燃料电池^[31]以及传感器^[32]等领域得到应用。Cu-MOF-74 和 Ni-MOF-74 具有良好的电催化活性,已成为电化学研究领域的热点。Wu 等^[33]将 Cu-MOF-74 添加到聚氧化乙烯(PEO)基电解质中,有效地提高了 PEO 基电解质的离子电导率;Man 等^[34]制备 Ni-MOF-74@CNTF,并将其作为镍锌电池的阴极,表现出优异的电催化性能。Wan 等^[35]发现,在 CuNi-MOF 中,部分电子从 Ni²⁺ 转移到 Cu²⁺, Cu 的加入可以提高 Ni 的价态;Li

等^[36]发现,双/多金属 MOF-74 材料具有丰富的潜在路易斯酸活性位点,能提高电化学性能;Choi 等^[37]总结了一系列双金属 MOF-74 复合材料的电化学性能,发现双金属 MOF-74 在超级电容器中的性能优于单金属 MOF-74。在制备 Li-O₂ 电池阴极材料过程中,通常是使用黏结剂将 MOFs 粘在阴极材料表面,而黏结剂是电化学惰性材料,在 MOFs 的应用过程中添加绝缘黏结剂,会影响电池的性能和循环寿命,从而对整体性能造成额外的损害^[38]。另外,理想的 Li-O₂ 电池阴极材料还需要具有多孔、导电、较高的稳定性等特点,碳纸具有良好的导电性,并且机械强度高,是一种多功能电极材料,可以通过负载功能性材料以实现能源存储^[39]。因此,不使用黏结剂,而是在碳纸表面原位生长 MOFs 的方法可以促进电荷转移,提高电池性能。

本文在集流体碳纸(Carbon paper, CP)表面原位制备单金属 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 以及双金属 Cu_xNi_y-MOF-74/CP。采用 SEM、XRD 表征了单金属和双金属 MOFs 复合材料的形貌和晶体结构;通过充放电测试、倍率性能以及循环性能测试复合材料的电化学性能;最后对阴极充放电产物进行 XRD 测试,分析 Li-O₂ 电池充放电过程,为高性能 MOFs 阴极材料的制备和电化学性能研究提供了新思路。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司;乙醇(C₂H₆O, 99.7%)购自浙江高品精细化工有限公司;盐酸(HCl, 36%~38%)购自杭州双林化工试剂有限公司;双氧水(H₂O₂, 30%)购自上海凌峰化学试剂有限公司;四乙二醇二甲醚(TEGDME, 99%)与四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)购自上海阿拉丁试剂有限公司;一水合醋酸铜(Cu(CH₃COO)₂·H₂O)、四水合醋酸镍(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O)和 2,5-二羟基对苯二甲酸(H₄DHTA)购自上海泰坦科技股份有限公司;双(三氟甲基)磺酰亚胺锂(LiTFSI)购自默克化工技术有限公司;隔膜(Celgard 2400)和碳纸(Carbon paper)购自苏州晟尔诺科技有限公司;锂片(Li)购自天津中能锂业有限公司。

1.2 Cu₁Ni₁-CAT/CP 的制备

Cu₁Ni₁-CAT/CP 的合成路线及电池模型见图 1。碳纸经过羟基化处理后,有机配体

(H_4DHTA)和金属离子通过简单的溶剂热反应,可以直接在碳纸表面制备 MOF-74。该方法不使用黏

结剂,并且合成的复合材料可以直接作为 Li-O_2 电池的阴极。

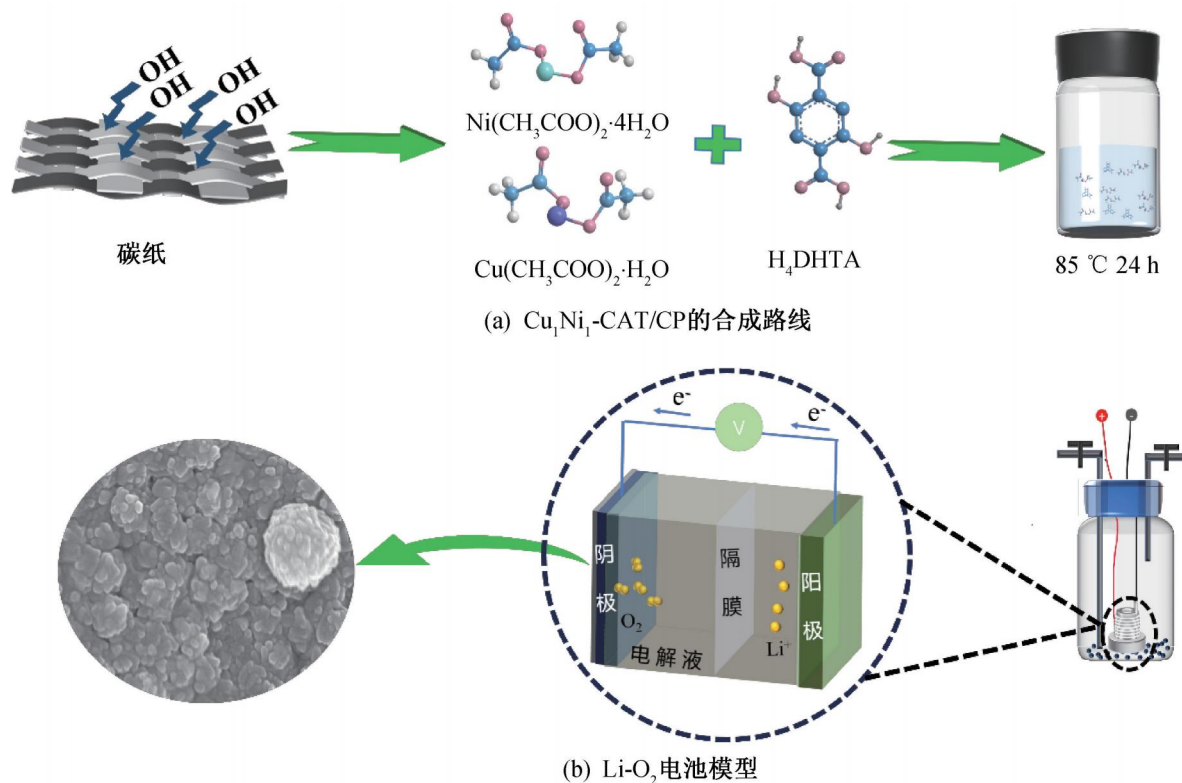


图 1 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-CAT/CP}$ 的合成路线及 Li-O_2 电池模型

1.2.1 碳纸的预处理

将碳纸裁剪成直径为 16 mm 的圆片,先在去离子水中浸泡 30 min,再在乙醇中浸泡 30 min,进行洗涤,之后在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。在烧杯中加入 100 mL 去离子水,用 0.1 mol/L 盐酸调节溶液 pH 值至 4。加入 1 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌至溶解,再将碳纸放入烧杯。在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下,以 50 mL/h 速率注入 $V_{30\% \text{ 双氧水}}:V_{\text{去离子水}}=1:3$ 的混合溶液,反应 2 h;用 0.1 mol/L 盐酸洗涤碳纸,以去除其表面残留的 Fe^{3+} ,去离子水继续洗涤至中性,并在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h。

1.2.2 M-MOF-74/CP 的制备

a) Cu-MOF-74/CP 的制备。在 20 mL 玻璃瓶中加入 19.97 mg $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)和 5 mL $V_{\text{DMF}}:V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=15:1:1$ 的混合溶液,超声波处理 10 min,待金属盐完全溶解后,在混合溶液中放入碳纸,静置 1 h,得到溶液 A;另取 20 mL 玻璃瓶,加入 9.9 mg H_4DHTA (0.05 mmol)和 5 mL $V_{\text{DMF}}:V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=15:1:1$ 的混合溶液,超声波处理 10 min,获得溶液 B;将溶液 B 倒入溶液 A 中,并置于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中反应 12 h,冷却至室温,将碳纸依次用 5 mL 的 DMF 和甲醇洗涤 6 次,然后在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h,获得 Cu-MOF-74/CP 。

b) Ni-MOF-74/CP 的制备。24.88 mg Ni

($\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol),其余制备方法与 Cu-MOF-74/CP 一致。

1.2.3 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 的制备

a) $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 的制备。在 20 mL 玻璃瓶中加入 14.97 mg $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.075 mmol)、18.66 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.075 mmol)和 5 mL $V_{\text{DMF}}:V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=15:1:1$ 的混合溶液,超声波处理 10 min,待金属盐完全溶解后,在混合溶液中放入碳纸,静置 1 h,形成溶液 A;另取 20 mL 玻璃瓶,加入 14.86 mg H_4DHTA (0.075 mmol)和 5 mL $V_{\text{DMF}}:V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=15:1:1$ 的混合溶液,超声 10 min,形成溶液 B;将溶液 B 倒入溶液 A 中,并置于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中反应 12 h。冷却至室温,将碳纸依次用 5 mL 的 DMF 和甲醇洗涤 6 次,最后在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h,得到 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 。

b) $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 的制备。7.49 mg $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.0375 mmol)、27.99 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1125 mmol),其余制备方法与 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 一致。

c) $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 的制备。22.46 mg $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.1125 mmol)、9.33 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0375 mmol),其余制备方法与 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 一致。

1.3 材料的物理化学性质表征

采用 SU8100 型场发射扫描电镜(SEM,日本日立有限公司)表征材料形貌结构,加速电压为 5~10 kV。采用 D8 Discover 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国布鲁克有限公司)表征材料晶体结构,放射源为铜 $K\alpha(\lambda=1.54178 \text{ \AA})$,管电压为 30 kV,管电流为 30 mA,仪器测量时间为 0.5 s,扫描速度为 $0.02(^{\circ})/\text{步}$,测试角度范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

1.4 Li-O₂ 电池的组装

在氩气氛围的手套箱(H_2O 质量浓度 $<0.1 \text{ mg/L}$, O_2 质量浓度 $<0.1 \text{ mg/L}$)中组装成 Swagelok 电池,金属锂片作为阳极,使用 Celgard 2400 型号的隔膜,制备的碳电极作为阴极,按照金属锂片、电解液、3 片隔膜、电解液、碳电极的顺序组装成电池,组装示意图见图 2。

1.5 电化学性能测试

将组装完成的电池在氧气氛围下静置 12 h,保持恒温 25°C 下,使用 CHI604E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试电池阻抗,频率范围设置为 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^5 \text{ Hz}$ 。采用蓝电系统测试充放电性能、倍率性能以及循环性能。在 50 mA/g 电流密度下,设置放电终止电压为 2 V,充电终止电压为 4.5 V,进行充放电性能测试。分别在 50、100 mA/g 和 200 mA/g 的电流密度下,设置放电终止电压为 2 V,进行倍率性能测试。在 50 mA/g 电流密度、 500 mAh/g 截止比容量下测试循环性能。

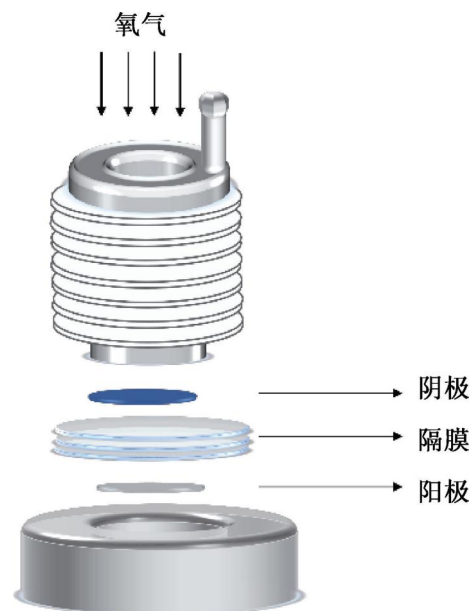


图 2 Li-O₂ 电池组装示意图

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

碳纸、Cu-MOF-74/CP、Ni-MOF-74/CP 和 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 形貌结构如图 3 所示。图 3(a)显示:碳纸由碳纤维组成,且呈网络交错分布,表面有凹槽,这有助于 MOFs 的生长;由图 3(b)—(c)可知,双金属 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 为棒状形貌,均匀分布在碳纤维上,部分棒状晶体聚集形成球形附着在碳纤维上;图 3(d)表明,元素 Cu、Ni 和 O 均匀分布在碳纤维表面。

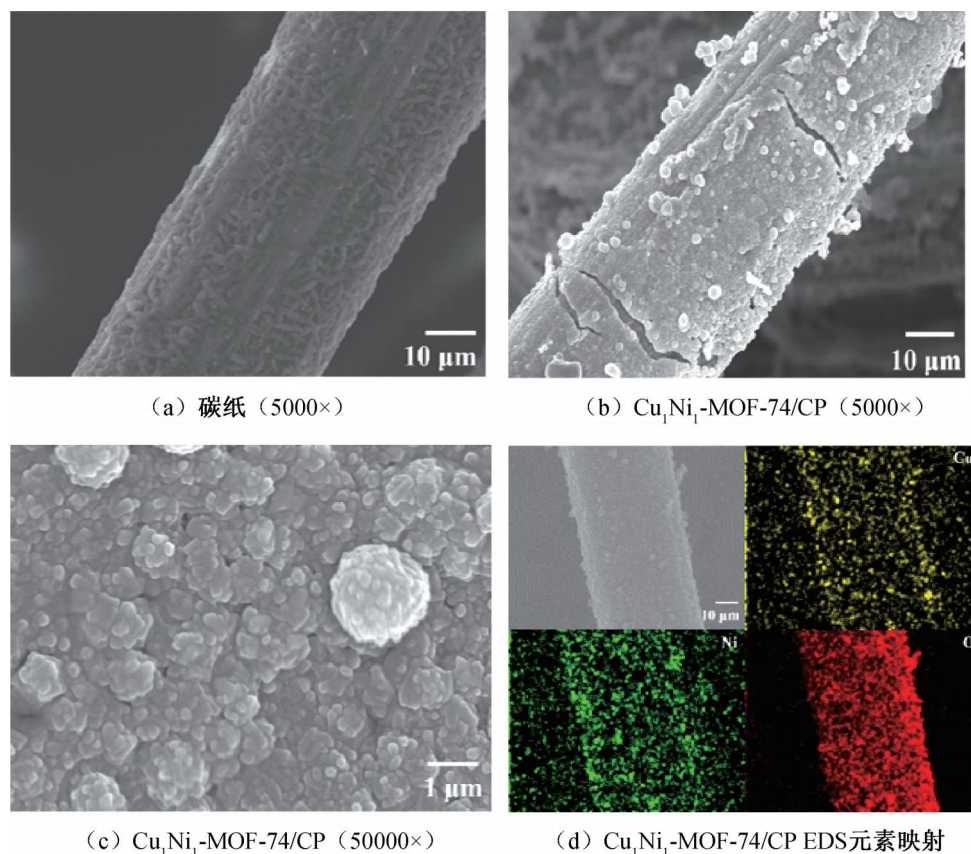


图 3 碳纸及 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 的 SEM 和 EDS 元素映射

单金属 MOFs 材料的 SEM 图如图 4 所示,从图中可以看出:Cu-MOF-74 呈棒状形貌,且均匀分

布在碳纤维上;Ni-MOF-74 呈棒状形貌,分布较稀疏,呈无序方向生长。

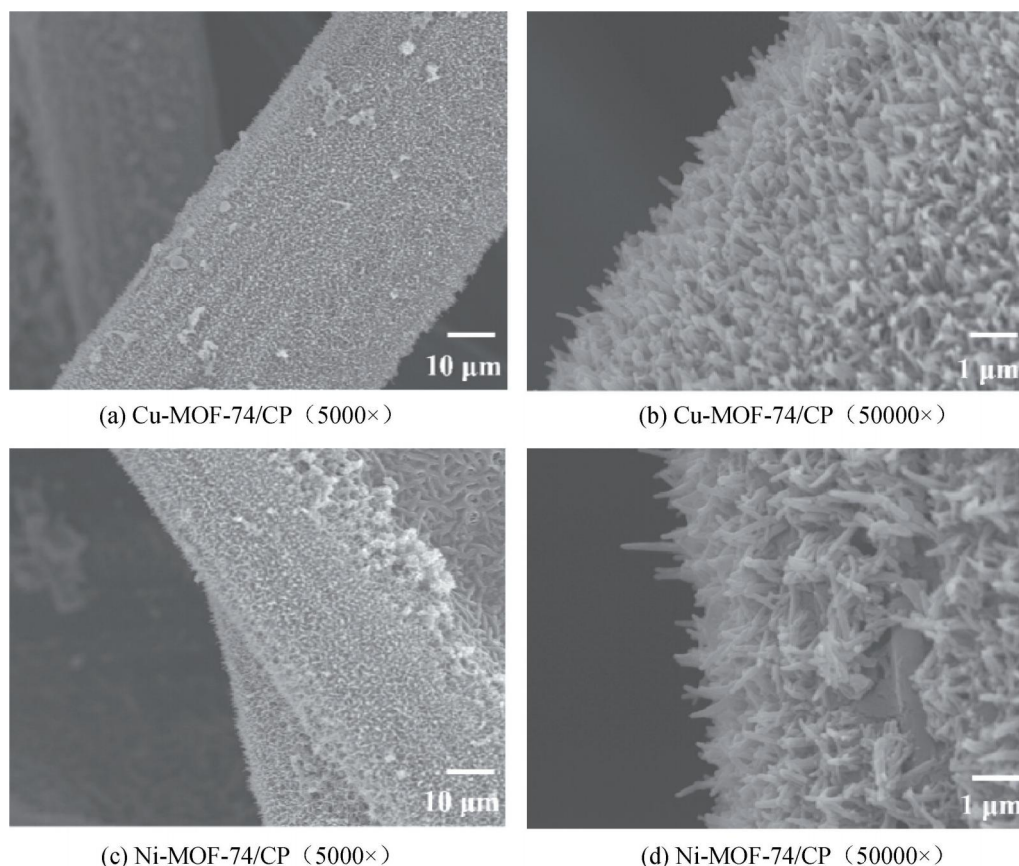


图 4 单金属 MOFs 材料的 SEM 图

2.2 晶体结构分析

通过 XRD 测试 Cu-MOF-74/CP、Ni-MOF-74/CP 以及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 的晶体结构,结果如图 5 所示。

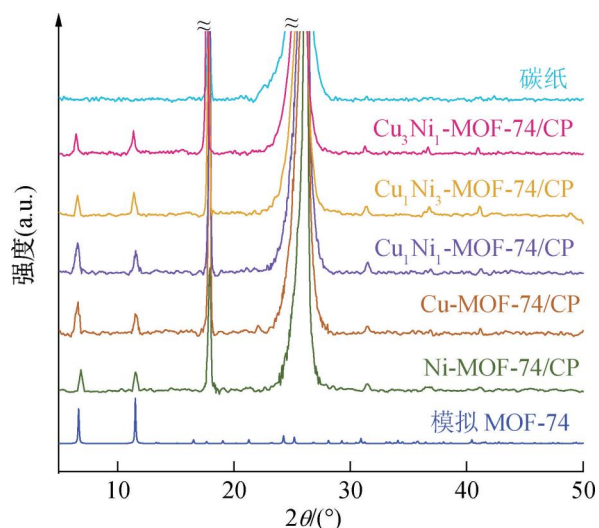


图 5 不同 MOFs 及碳纸的 XRD 谱图

从图 5 中可以看出:Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 均在 6.78° 、 11.58° 、 31.55° 和 41.2° 处有特征衍射峰,分别对应(110)、(300)、(103)以及(002)晶面,与文献[40]介绍的 MOF-74 晶体结构相似;Ni-MOF-74/CP 和 Cu-MOF-74/CP 有类似的衍射峰值,在 6.85° 、 11.55° 、 31.5° 和 41.15° 处有特

征衍射峰,对应(110)、(300)、(103)以及(002)晶面。XRD 谱图中, 17.8° 和 25° 是基底碳纸的衍射峰,对应(310)及(002)晶面^[41]; $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 在 6.44° 、 11.55° 、 31.7° 和 42.04° 处有明显的特征衍射峰,分别对应(110)、(300)、(103)以及(002)晶面,其结晶度好,无杂质峰出现,其中, $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 衍射峰相较于 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 略微发生偏移,主要是由于 Cu 和 Ni 之间的晶格收缩^[42]。以上结果表明,在碳纸表面成功合成 Cu-MOF-74/CP、Ni-MOF-74/CP 以及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 。

2.3 电化学阻抗分析

为分析离子迁移速率,对基于 Cu-MOF-74/CP、Ni-MOF-74/CP 以及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池进行阻抗测试,结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出:基于碳纸阴极的 Li-O_2 电池阻抗较大,而在碳电极表面生长 MOF-74 后,阻抗显著降低,基于 Ni-MOF-74/CP 和 Cu-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池的电荷转移电阻(R_{ct} 值)分别为 196.5Ω 和 183.2Ω 。引入元素 Cu 和 Ni 后,基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池的阻抗半圆半径最小,表明其电荷转移电阻最低, R_{ct}

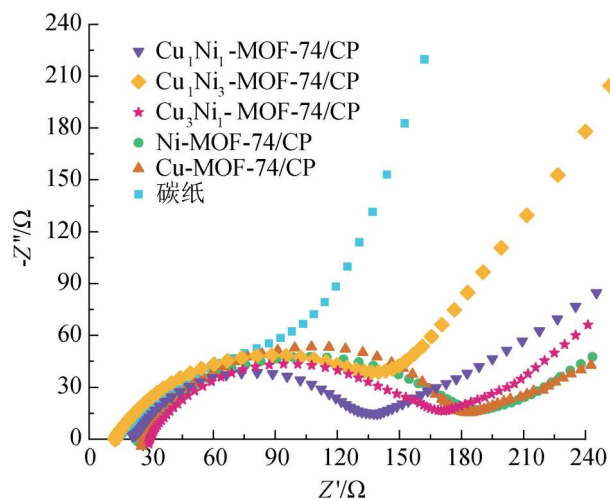


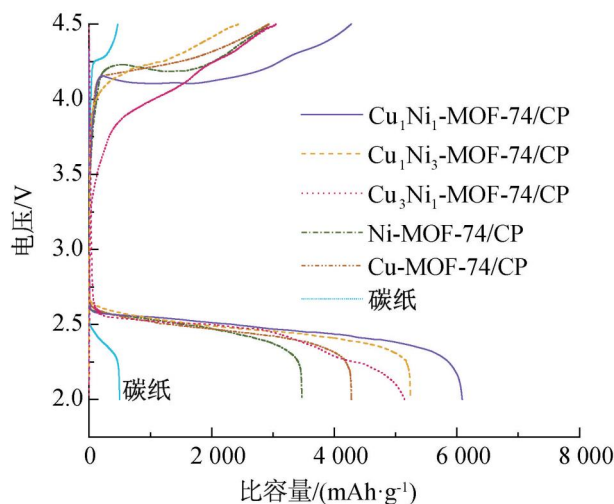
图6 不同 MOFs 和碳纸的 EIS 谱图

值为 121.3Ω ; 基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池的 R_{ct} 值分别为 155.7Ω 和 152.7Ω 。以上结果表明 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极在降低电荷转移电阻方面表现最为优异,这主要归因于双金属元素之间的协同作用,有效降低了电荷转移电阻,促进电子转移。

2.4 不同 MOF-74/CP 充放电性能分析

对基于碳纸、 Cu-MOF-74/CP 、 Ni-MOF-74/CP 以及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池进行充放电性能测试,结果如图 7 所示。

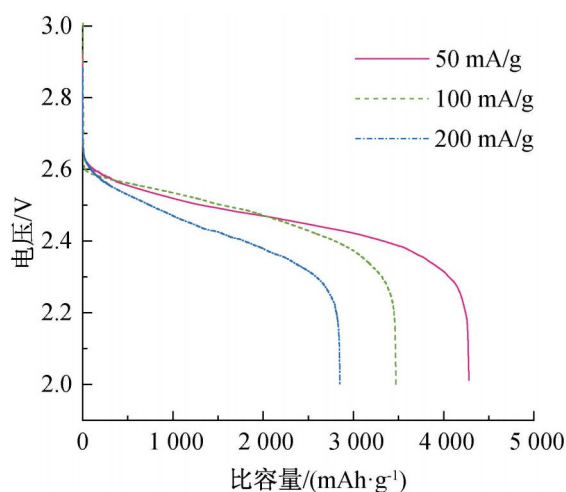
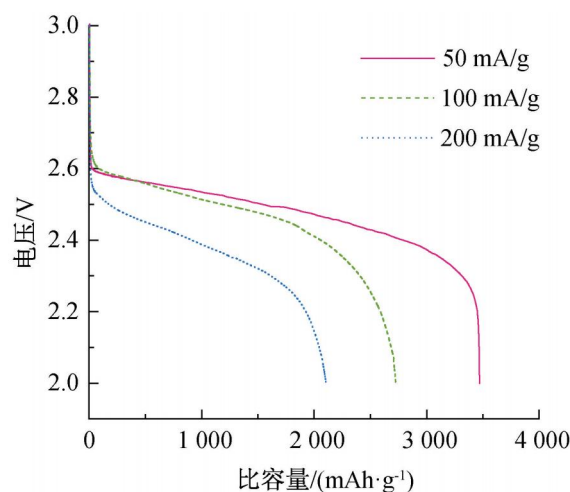
从图 7 中可以看出:基于碳纸阴极的 Li-O_2 电池放电比容量仅为 497 mAh/g ,而基于 Ni-MOF-74/CP 和 Cu-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池比放电比容量显著增加,分别达到了 4278.9 mAh/g 和 3470.3 mAh/g ;相比单金属 MOF-74/CP 阴极,基

图7 基于不同 MOFs 阴极的 Li-O_2 电池充放电曲线

于双金属 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池放电比容量大幅提升,这主要归因于 Cu 和 Ni 之间的协同作用,可以暴露更多活性位点,加速氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)过程,提高电催化性能^[43];基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池表现出最高的放比电容量,达到 6085.7 mAh/g ,基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池放电比容量分别为 5240.9 mAh/g 和 5146.5 mAh/g 。因此,双金属 MOF-74/CP 阴极在提高 Li-O_2 电池的放电比容量方面具有显著优势,特别是 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极在这方面的表现尤为突出。

2.5 单金属 MOF-74/CP 倍率性能与循环性能分析

对基于 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池分别进行倍率性能和循环性能测试,结果如图 8 和图 9 所示。

(a) Cu-MOF-74/CP 阴极放电曲线(b) Ni-MOF-74/CP 阴极放电曲线图8 基于不同单金属 MOFs 阴极的 Li-O_2 电池放电曲线

随着电流密度的增加, Li-O_2 电池的极化作用更加明显,导致放电过电位升高,放电电压略有下降,从而引起放电比容量的逐渐降低^[44]。从图 8(a)

可以看出:基于 Cu-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池在电流密度为 100 mA/g 和 200 mA/g 时,放电比容量分别为 3470.3 mAh/g 和 2850.2 mAh/g ,放

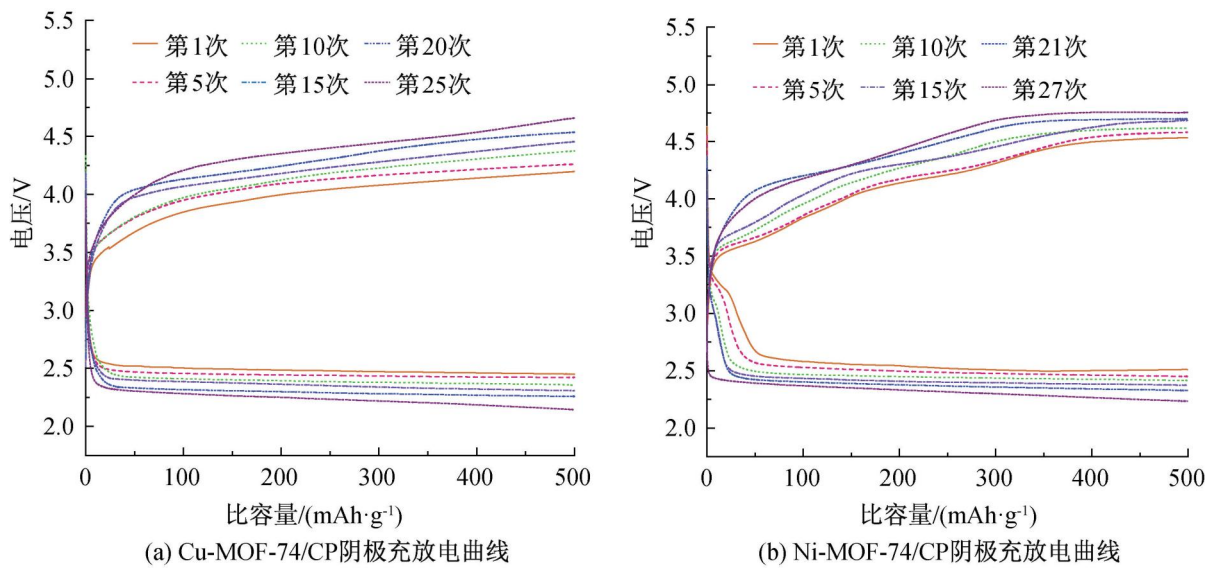


图 9 基于不同单金属 MOFs 阴极的 Li-O_2 电池循环次数曲线

电电压平台分别降至 2.48 V 和 2.42 V。相比之下,基于 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池在相同的高电流密度下,放电比容量分别为 2724.4 mAh/g 和 2105.2 mAh/g(见图 8(b))。此外。通过分析单金属 MOFs/CP 电极过电位和循环寿命研究 Li-O_2 电池的循环性能。从图 9 可以看出:首次充放电曲线中,Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极电池过电位分别为 1.67 V 和 1.69 V,较高的过电位不利于 Li_2O_2 的分解,导致副产物积累;基于 Cu-

MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池分别实现了 25 次和 27 次循环。随着充放电循环次数的增加,极化作用进一步显著,过电位上升,表明基于 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池循环寿命较低。

2.6 双金属 MOF-74/CP 倍率性能与循环性能分析

对基于 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池进行了倍率性能和循环性能测试,结果如图 10 和图 11 所示。

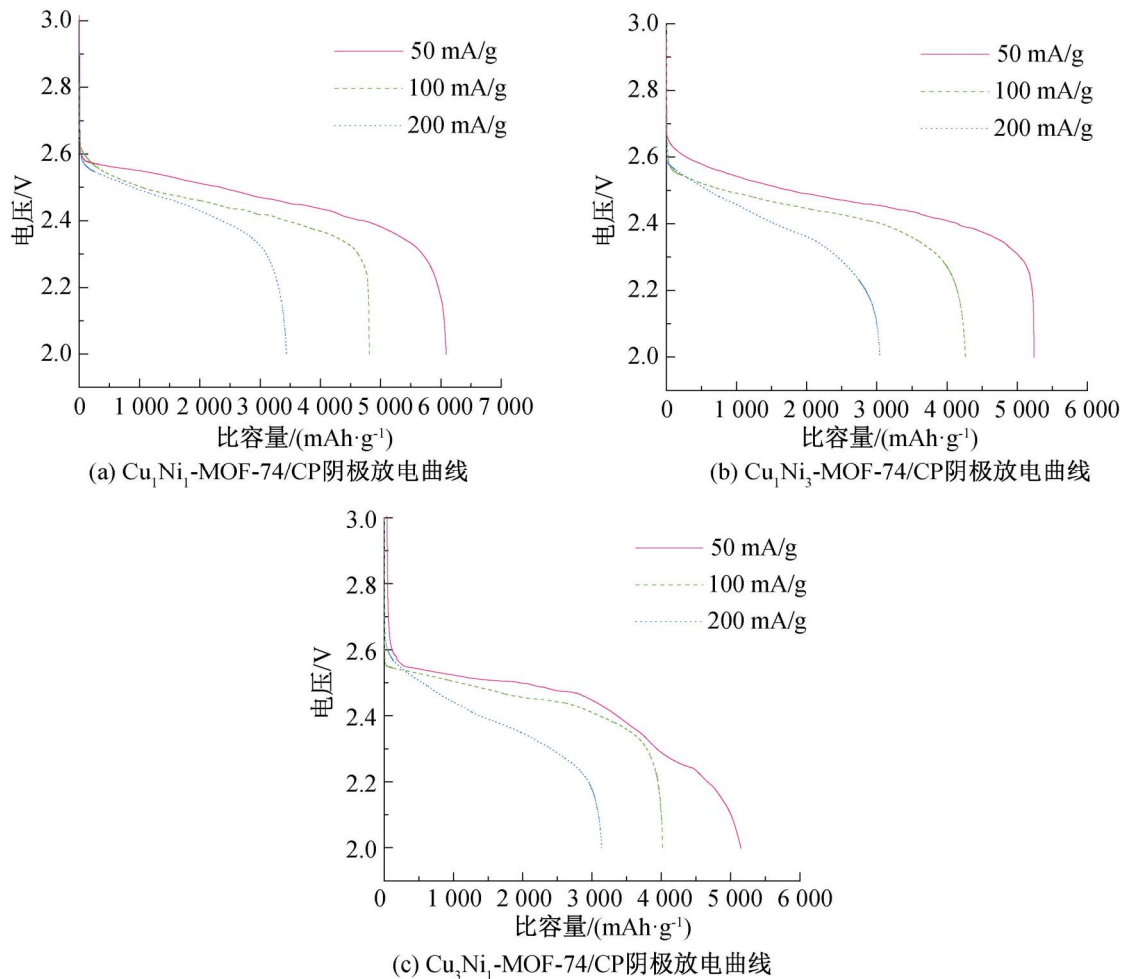


图 10 基于 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极放电曲线

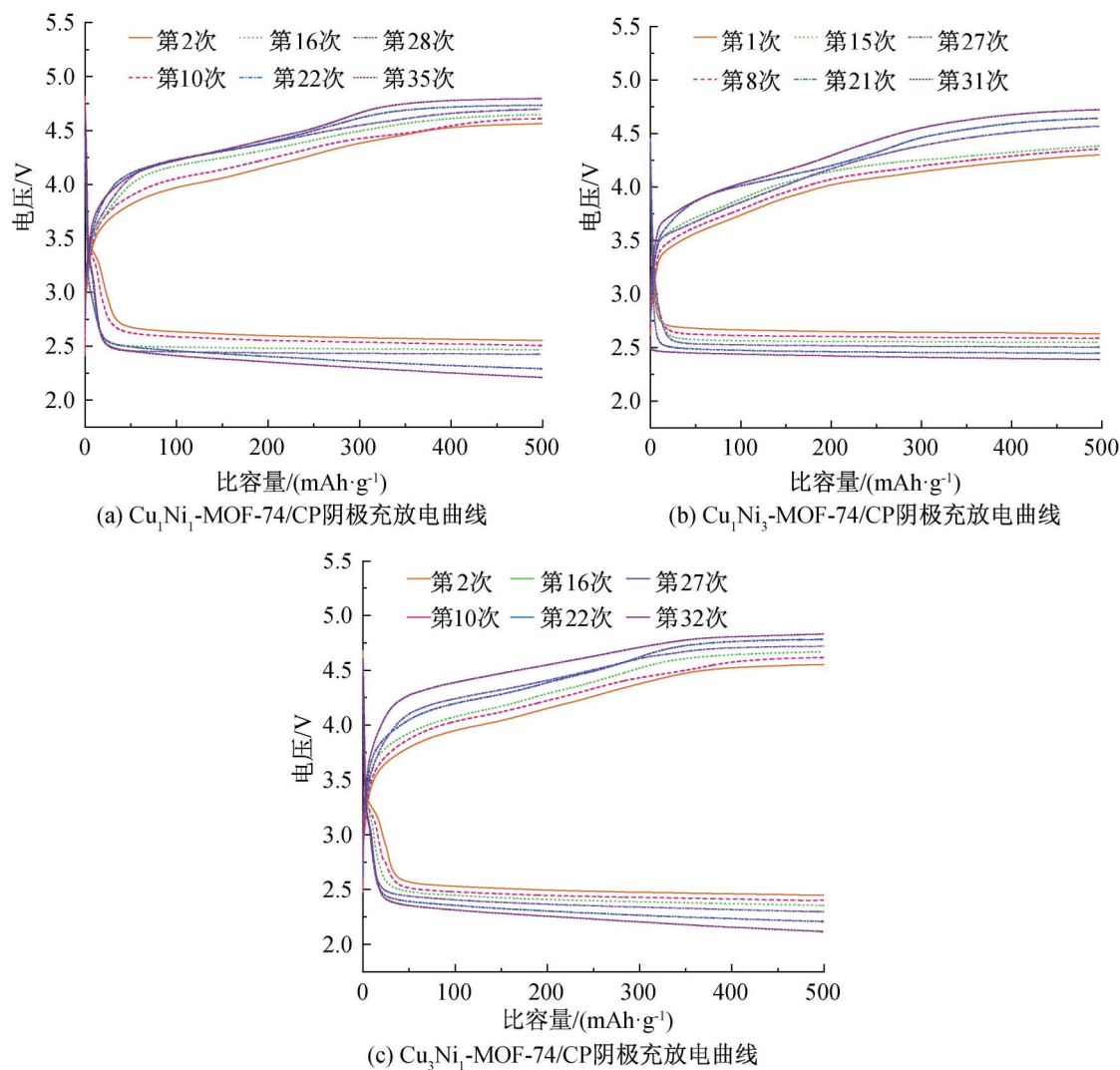


图 11 基于 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池循环次数曲线

从图 10(a)可以看出:基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池在电流密度为 200 mA/g 时,放电比容量达到 3437.8 mAh/g ,且表现出 2.44 V 的放电平台。从图 10(b)—(c)可以看出:基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池在相同电流密度下,放电比容量分别为 3043.7 mAh/g 和 3140.6 mAh/g ,表现出良好的倍率性能;与单一金属 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极电池相比,基于 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池在高倍率下仍保持较高的放电比容量和放电电压平台,这种优异性能主要归因于 Cu 和 Ni 两种金属的协同作用,提供了更多活性位点,加速了电池反应中的氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER),从而提高了电催化活性^[43]。图 11 进一步显示:基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池表现最佳,能够稳定循环 35 次,初始充放电时,该电池具有 2.52 V 的放电电压平台,其过电位为 1.61 V ,与单金属 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 电极相比,过电位有所降低,循环寿命有所提高;当循环次数达到 35 次时,放电电压平台

急剧下降,反应停止。这主要是因为随着反应次数的增加,放电产物不断积累,极化作用不断增强;基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池分别能稳定循环 31 次和 32 次过电位分别为 1.51 V 和 1.66 V ,同样表现出了较好的循环性能。以上结果表明了 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池在倍率性能和循环性能上均明显优于 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li-O_2 电池。

2.7 充放电过程分析

对 Cu-MOF-74/CP 、 Ni-MOF-74/CP 以及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极充放电后的产物进行 XRD 测试,结果如图 12 所示。由图 12 可以看出:放电后,XRD 谱图中出现了 Li_2O_2 的特征衍射峰(32.9° 、 35° 、 40.6° 、 49.01° 以及 58.7°),分别对应(100)、(101)、(102)、(103)和(110)晶面,说明主要放电产物为 Li_2O_2 ,这与文献[45]报道一致;当再次充电后,基于 Cu-MOF-74/CP 和 Ni-MOF-74/CP 阴极的 Li_2O_2 衍射峰基本消失,但在 32.9° 和 40.6° 处仍存在较弱的衍射峰,说明充电过程中只有部分

Li_2O_2 分解; 3 种 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li_2O_2 衍射峰全部消失,说明 Li_2O_2 已全部分解。

基于 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的 Li-O_2 电池具有较高的 OER 催化活性,能够促进 Li_2O_2 的分解。

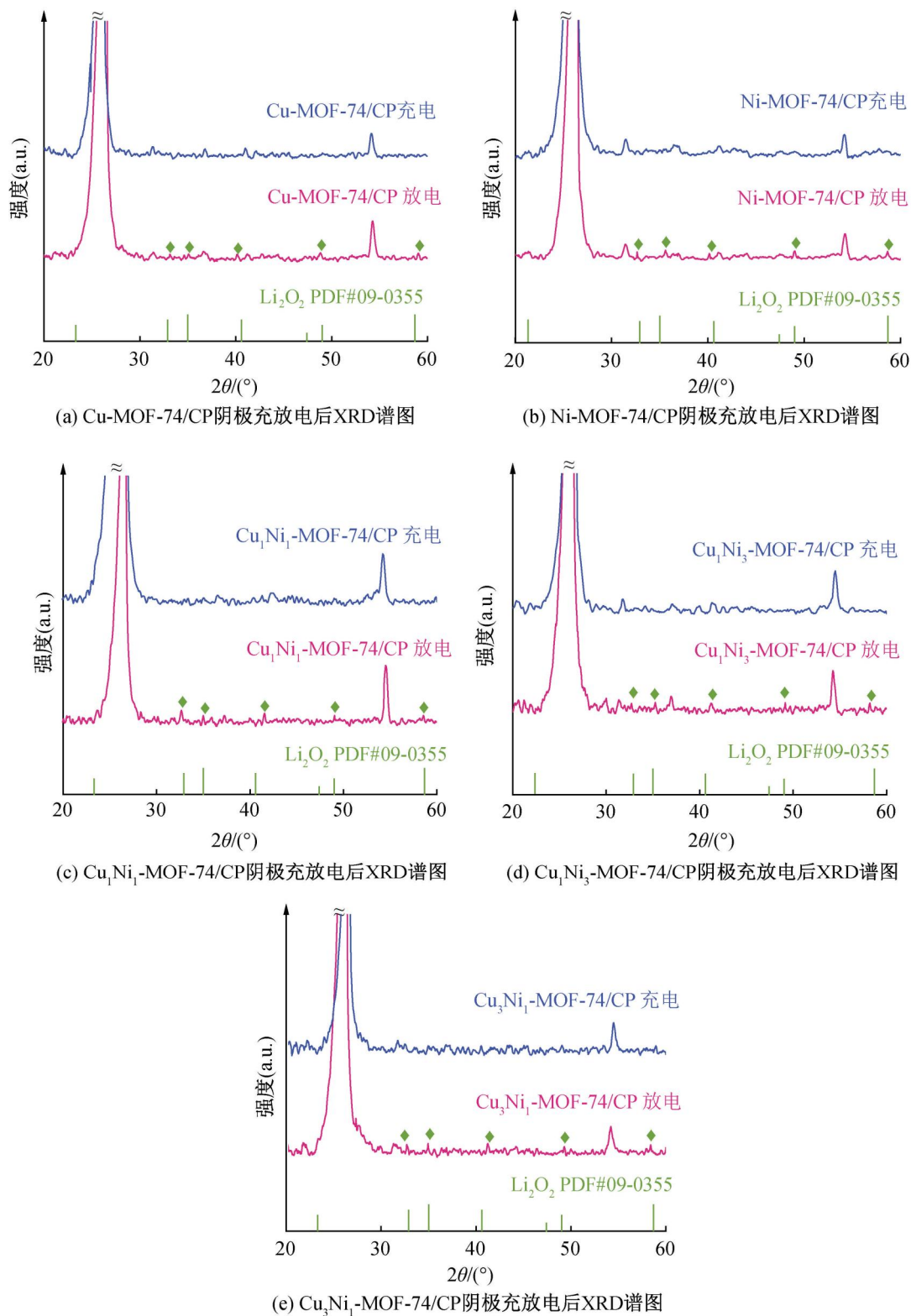


图 12 基于不同 MOFs 阴极的 Li-O_2 电池充放电后电极 XRD 谱图

3 结 论

本文通过晶体工程的方法在碳电极表面制备 Cu-MOF-74 和 Ni-MOF-74 , 并引入双金属元素制备 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{-MOF-74/CP}$, 实现对 MOFs 的功能化改性。将制备的单金属和双金属复合材料直接作为 Li-O_2 电池阴极, 分析其电化学性能, 得到主要结论如下:

- a) 在碳纸上生长 MOFs 的方法可以有效降低电荷转移电阻, 实现电子的快速传输, 从而显著提高 Li-O_2 电池放电比容量。在 50 mA/g 电流密度下, 基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的电池放电比容量最高, 达到 6083.7 mAh/g , 远高于单金属 MOFs 阴极电池。
- b) 在 200 mA/g 的高电流密度下, 基于 $\text{Cu}_1\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{-MOF-74/CP}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{-MOF-74/CP}$ 阴极的电池放电比容量均高于单金属 MOFs 阴极电池。

74/CP 阴极的 Li-O₂ 电池放电比容量分别为 3437.8、3043.7 mAh/g 和 3140.6 mAh/g。

c)在电流密度为 50 mA/g,截止比容量为 500 mAh/g 的条件下,基于 Cu₁Ni₁-MOF-74/CP、Cu₁Ni₃-MOF-74/CP 和 Cu₃Ni₁-MOF-74/CP 阴极的 Li-O₂ 电池仍能稳定循环 35、31 和 32 次,循环寿命优于基于单金属 MOFs 阴极电池。

在双金属 Cu_xNi_y-MOF-74/CP 中,Cu₁Ni₁-MOF-74/CP 通过 Cu 和 Ni 两种元素之间的协同作用能够暴露更多反应活性位点,提升电化学反应速率,进而提高 Li-O₂ 电池整体性能。通过引入双金属元素并在碳电极表面生长 MOFs,可以显著提升 Li-O₂ 电池的比容量和循环寿命,并且双金属 MOFs 阴极电池可以实现 Li₂O₂ 全部分解,为开发高性能 Li-O₂ 电池提供了一定的理论和实验支持。

参考文献:

- [1] Tan C, Cao D Q, Zheng L, et al. True reaction sites on discharge in Li-O₂ batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(2): 807-815.
- [2] Liu G H, Zhang Z Y, Liu W N, et al. Ultra-small carbon-supported FeRu alloy as a superior electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(7): 2672-2679.
- [3] Zhang K, Yan Z H, Chen J. Electrodeposition accelerates metal-based batteries[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 10-11.
- [4] Cong G T, Wang W W, Lai N C, et al. A high-rate and long-life organic-oxygen battery[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(4): 390-396.
- [5] Dong H Y, Wang Y W, Tang P P, et al. A novel strategy for improving performance of lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 246-252.
- [6] Liu T, Kim G, Jónsson E, et al. Understanding LiOH formation in a Li-O₂ battery with LiI and H₂O additives[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 66-77.
- [7] Thakur P, Alam K, Sen P, et al. Polysaccharide modified cathodes for high-capacity rechargeable nonaqueous Li-O₂ batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(2): 437-444.
- [8] Bi X X, Li M, Liu C, et al. Cation additive enabled rechargeable LiOH-based lithium-oxygen batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(51): 22978-22982.
- [9] Wang Y H, Hao L, Bai M L. Modeling the influence of water on the performance of non-aqueous Li-O₂ batteries[J]. *Applied Energy*, 2023, 330: 120356.
- [10] Cheng Y J, Dou Y Y, Kan D X, et al. Electrocatalysis in Li-O₂ battery over single-atom catalyst based on g-C₃N₄-substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610:155481.
- [11] Ding S Q, Wu L, Zhang F, et al. Modulating electronic structure with copper doping to promote the electrocatalytic performance of cobalt disulfide in Li-O₂ batteries[J]. *Small*, 2023, 19(27):e2300602.
- [12] 房彬, 徐富良, 江永明, 等. 纳米硫化锂/碳复合正极材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学)*, 2023, 40(1):43-49.
- [13] 黄红, 郑莹莹, 蒋仲庆. 氮掺杂中空石墨烯球负载 Pt 催化剂的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学)*, 2023, 40(1):59-68.
- [14] Neelakanta Reddy I, Akkinapally B, Bai C, et al. Highly stable battery-type supercapacitor based on Fe₃O₄-Bi₂O₃ nanostructures [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 154: 110954.
- [15] Tong H G, Chen S, Tu J W, et al. Bi₂O₃ particles embedded in carbon matrix as high-performance anode materials for potassium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 549:232140.
- [16] Balqis F, Eldona C, Laksono B T, et al. Conductive polymer frameworks in silicon anodes for advanced lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(7): 4933-4952.
- [17] Gao X G, Guo C Y, Ma Z, et al. Boosting Li-S battery performance using an in-cell electropolymerized conductive polymer [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(3): 974-984.
- [18] 马丹阳, 蔡周阳, 徐彦, 等. 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 492-498.
- [19] Park J-S, Yang S Y, Lee J-K, et al. A novel strategy for encapsulating metal sulfide nanoparticles inside hollow carbon nanosphere-aggregated microspheres for efficient potassium ion storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(31): 17790-17800.
- [20] Yu X F, Li W C, Hu Y R, et al. Sculpturing solid polymer spheres into internal gridded hollow carbon spheres under controlled pyrolysis micro-environment [J]. *Nano Research*, 2021, 14(5): 1565-1573.
- [21] Ren Y Q, Xiao X C, Ni J M, et al. RuO₂ incorporated Co₃O₄ nanosheets as carbon-free integrated cathodes for lithium-oxygen battery application[J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130631.
- [22] Yang K, Shan Z Q, Liu X S, et al. Effect of MnO₂ on expansion force inhibition and electrical properties of Li/CF_x battery[J]. *Materials Letters*, 2022, 309:131421.
- [23] Bi X X, Li J T, Dahbi M, et al. Understanding the role of lithium iodide in lithium-oxygen batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(1):e2106148.
- [24] 赵辉, 舒荣禄, 王伟, 等. 含二茂铁的席夫碱导电聚合物复合电极材料的制备与电化学性能[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 355-360.
- [25] Peng Q, Zhu Z X, Jiang T L, et al. Ultralow-temperature aqueous conductive polymer-hydrogen gas battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(1): 1021-1028.

- [26] 李崇伟, 李晓月, 蒋诗琪, 等. 金属有机框架衍生 FeS₂/NiS₂/C 空心球的制备及其储钠性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 39(6): 829-840.
- [27] Liu H X, Zhao L Y, Xing Y, et al. Enhancing the long cycle performance of Li-O₂ batteries at high temperatures using metal-organic framework-based electrolytes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(6): 7185-7191.
- [28] Fan Y Q, Li C X, Liu X N, et al. Honeycomb structured nano MOF for high-performance sodium-ion hybrid capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139585.
- [29] Guo S Q, Xu X L, Liu J B, et al. In situ growth of Ni-doped co-MOF-74 on Ni foam for high-performance electrochemical energy storage[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(2): 020539.
- [30] Li H, Yue F, Xie H T, et al. Hollow shell-in-shell Ni₃S₄@Co₉S₈ tubes derived from core-shell Ni-MOF-74@Co-MOF-74 as efficient faradaic electrodes[J]. CrystEngComm, 2018, 20(7): 889-895.
- [31] Song J J, He B, Wang X C, et al. Hollow porous nanocuboids cobalt-based metal-organic frameworks with coordination defects as anode for enhanced lithium storage[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(30): 17178-17190.
- [32] Sung S, Kim B H, Lee S, et al. Increasing sulfur utilization in lithium-sulfur batteries by a Co-MOF-74@MWCNT interlayer[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 60: 186-193.
- [33] Wu J X, Ma Y H, Zhang H C, et al. Regulating metal centers of MOF-74 promotes PEO-based electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(13): 16351-16362.
- [34] Man P, He B, Zhang Q C, et al. A one-dimensional channel self-standing MOF cathode for ultrahigh-energy-density flexible Ni-Zn batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(48): 27217-27224.
- [35] Wan J, Li J F, Xiao Z H, et al. Transition bimetal based MOF nanosheets for robust aqueous Zn battery[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7:194.
- [36] Li L, Luo Y H, Wang Y N, et al. Rational design of a well-aligned metal-organic framework nanopillar array for superior lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140043.
- [37] Choi K M, Jeong H M, Park J H, et al. Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 7451-7451.
- [38] Guo D H, Yuan M W, Zheng X Z, et al. Ultralong cycle life enabled by in situ growth of CoMoI-P/Mo heterostructure for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 73: 5-12.
- [39] Zhou J, Lu F, Wu Z W. Effects of plasma on electrochemical performance of carbon cloth-based supercapacitor [J]. Materials Research Express, 2023, 10(6):065602.
- [40] Wong-Ng W, Kaduk J A, Wu H, et al. Synchrotron X-ray studies of metal-organic framework M₂ (2, 5-dihydroxyterephthalate), M=(Mn, Co, Ni, Zn) (MOF74) [J]. Powder Diffraction, 2012, 27(4): 256-262.
- [41] Wang S, Huang F Y, Zhang Z F, et al. Conductive metal-organic frameworks promoting polysulfides transformation in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 63: 336-343.
- [42] Wu D H, Hua T, Han S P, et al. Two-dimensional manganese-iron bimetallic MOF-74 for electro-Fenton degradation of sulfamethoxazole [J]. Chemosphere, 2023, 327:138514.
- [43] Putri Y M T A, Chamberlain T W, Degirmenci V, et al. Crystallization of NiCo MOF-74 on a porous NiO film as an anode for the urca/H₂O₂ fuel cell[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(4): 2497-2507.
- [44] Li D D, Zhang Q, Shen Z C, et al. 3D hexapod-shaped Co-ZIFs-S derived co nanoparticles embedded into nitrogen and sulfur co-doped carbon decorated with ruthenium nanoparticles as efficient catalyst for rechargeable lithium oxygen battery[J]. Nano Energy, 2022, 91:106644.
- [45] Liu C J, Younesi R, Tai C W, et al. 3-D binder-free graphene foam as a cathode for high capacity Li-O₂ batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(25): 9767-9773.

(责任编辑:张会巍)