

# 功能化石墨烯复合多金属氧酸盐电极材料的制备及其电化学性能研究

钟丽蓉<sup>1</sup>, 夏 铭<sup>2</sup>, 李彦君<sup>1,3</sup>, 刘媛媛<sup>1</sup>

(1.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005; 2.南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211816;  
3.烟台先进材料与绿色制造山东省实验室 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院, 山东 烟台 264005)

**摘要:**水系锌离子电池由于其低成本、高丰度和高理论比容量等优势,在后锂电时代的新型储能体系中脱颖而出,受到学界的广泛关注。开发稳定高效的储锌正极材料,是锌离子电池发展的重点和难点。多金属氧酸盐(简称多酸),具有较强的氧化还原活性和多电子转移特性,被视为极具潜力的电极材料,但多酸易溶解、易团聚和导电性较差等问题,阻碍了其在储能领域的应用。为解决上述问题,采用氧化石墨烯(GO)为基底材料,在其表面原位生长聚苯胺(PANI),通过静电相互作用固载 Keggin 型多酸  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,得到了 rGO-PANI- $PMo_{12}(GPM)$  复合材料,利用石墨烯及其表面功能基团,提高多酸的抗流失性、分散性和导电性。通过 XRD、FTIR、SEM、TEM、XPS 以及电化学性能测试等方法,探究了 GO 和苯胺单体(ANI)的比例对 GPM 材料的形貌、结构和电化学性能的影响规律。结果表明:当 GO 和 ANI 在质量比为 1:20 时,所制备的 GPM 材料融合多酸和石墨烯的优点,兼具较强的氧化还原活性和高导电性,表现出优异的电化学性能,在 0.2 A/g 下,放电比容量高达 258 mAh/g,且在 2 A/g 的条件下,循环 1000 圈容量保持率为 82.2%。此外,反应动力学研究结果表明,GPM 电极的电化学反应过程为扩散和电容共同控制,表现出较快的  $Zn^{2+}$  扩散速率和电荷转移速率。

**关键词:**水系锌离子电池;正极材料;多金属氧酸盐;氧化石墨烯;苯胺

中图分类号:TQ152 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2025)02-0151-10

## Preparation and electrochemical properties of functionalized graphene composite polyoxometalate electrode materials

ZHONG Lirong<sup>1</sup>, XIA Ming<sup>2</sup>, LI Yanjun<sup>1,3</sup>, LIU Yuanyuan<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 211816, China; 3. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai; Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Yantai, 264006, China)

**Abstract:** In recent years, water-zinc ion batteries have been widely concerned in the new energy storage system in the post-lithium era due to their advantages of low cost, abundant resources, and high theoretical capacity of the zinc negative electrode. However, finding suitable cathode materials is the key and challenge in the development of zinc-ion batteries. Polyoxomethanate (abbreviated as polyacids) are considered to be a highly promising electrode material due to their high redox activity and multi-electron transfer characteristics. However, issues such as easy dissolution, easy agglomeration, and poor conductivity of polyacids have hindered their application in the energy storage field. In order to solve these problems, polyaniline (PANI) was in-situ grown on the surface of graphene oxide (GO) as the substrate, and Keggin-type polyacid  $H_3PMo_{12}O_{40}$  was supported by electrostatic interaction. Finally, the rGO-PANI- $PMo_{12}$  (GPM) composite materials were prepared. The intention of this work was to utilize graphene and its surface

收稿日期:2024-11-20;策划编辑:白娅娜;责任编辑:李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24112002

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME177);烟台先进材料与绿色制造山东省实验室科学基金资助项目(AMGM2024A08)

作者简介:钟丽蓉(2000—),女,山东聊城人,硕士研究生。E-mail: zlrlo25@163.com

通讯作者:刘媛媛(1984—),女,山东烟台人,讲师,博士。E-mail: liuyuanyuan@ytu.edu.cn

引用格式:钟丽蓉,夏铭,李彦君,等.功能化石墨烯复合多金属氧酸盐电极材料的制备及其电化学性能研究[J].洁净煤技术,2025,31(2):151-160.

ZHONG Lirong, XIA Ming, LI Yanjun, et al. Preparation and electrochemical properties of functionalized graphene composite polyoxometalate electrode materials[J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 151-160.



functional groups to improve the immobilization, dispersibility, and conductivity of polyacids. The characterizations of XRD, FTIR, SEM, TEM, XPS, and electrochemical performance tests were used to explore the influence of the ratio of GO and ANI on their morphology, structure, and electrochemical performance. The results showed that when the mass ratio of GO to ANI was 1 : 20, the prepared GPM material exhibited both high redox activity of polyacids and high conductivity of graphene, having a high discharge specific capacity of 258 mAh/g at 0.2 A/g, and a capacity retention rate of 82.2% after 1 000 cycles at 2 A/g, demonstrating good cycle stability. In addition, the results of reaction kinetics studies indicate that the electrochemical reaction process of the GPM electrode is controlled by both diffusion and capacitance, thus exhibiting a faster  $Zn^{2+}$  diffusion rate and charge transfer rate.

**Key words:** water zinc-ion battery; positive electrode material; polyoxometalate; graphene oxide; aniline

## 0 引言

在“双碳”战略目标的推动下,发展以新能源为主体的新型储能技术,已成为能源转型的重要趋势<sup>[1]</sup>。过去几十年里,锂离子电池凭其长循环寿命和高能量密度等优势,得到了广泛应用<sup>[2-3]</sup>。然而,锂资源短缺和安全性问题制约了锂离子电池的进一步发展<sup>[4]</sup>。

作为一种新兴的、环保的储能体系,水系锌离子电池(ZIBs)近年来备受关注,它以安全性强、功率密度高、成本低和绿色环保等特性<sup>[5-8]</sup>,在电子产品、航天航空等领域表现出广阔的发展前景<sup>[9-11]</sup>。

目前,常见的ZIBs正极材料主要有锰基化合物<sup>[12-15]</sup>、钒基化合物<sup>[16-21]</sup>、普鲁士蓝类似物<sup>[22-25]</sup>和聚阴离子化合物<sup>[26-28]</sup>等。然而,由于 $Zn^{2+}$ 大的静电斥力和水合离子半径(4.3 Å),导致正极材料存在 $Zn^{2+}$ 界面扩散受阻、易发生相变或结构破坏等问题<sup>[7-8]</sup>。因此,寻找比容量高、结构稳定性好和离子脱嵌通道充足的正极材料,是提高ZIBs电化学性能的关键。

多金属氧酸盐(POMs),简称多酸,是由抗衡阳离子和聚阴离子组成的金属氧簇化合物,具有氧化还原活性高,结构尺寸调节性强,热稳定性和化学稳定性优异,以及在氧化还原过程中可进行多电子转移的优点,在储能领域受到广泛关注<sup>[29-32]</sup>。近年来,宋宇飞<sup>[33]</sup>、董全峰<sup>[34]</sup>和周百斌<sup>[35]</sup>等课题组,对多酸在电池和超级电容器等领域的应用进行了大量的探索。马建民等<sup>[35]</sup>发现 $K_2Zn_2V_{10}O_{28}$ 作为ZIBs正极,在0.1 A/g电流密度下具有223.4 mAh/g高放电比容量,这与目前广泛使用的锰基正极材料相当。然而,多酸材料在应用中面临易溶于水系电解质、易团聚以及导电性不佳等问题,导致循环寿命不理想(2 A/g时容量为71.1 mAh/g,且仅能稳定循环800圈)。

为了解决这些问题,研究者们进行了大量的探索研究。结果表明,将POMs与较大抗衡阳离子复合,可有效降低其在水系电解质中的溶解性<sup>[36-39]</sup>。此外,为了进一步提升多酸的电化学性能,研究者

们尝试将POMs负载到导电性优良、稳定性高以及比表面积大的基底材料表面(如石墨烯、碳纳米管<sup>[40-43]</sup>等碳材料<sup>[44-46]</sup>),以提高其导电性和分散性。在此基础上,已有研究报道利用聚苯胺<sup>[47]</sup>、聚吡咯<sup>[48]</sup>等功能化的石墨烯固载多酸阴离子,在催化、储能和吸附领域均显示出优异的性能。这些研究成果为多酸材料在ZIBs中的应用提供了新的思路。

基于此,笔者选用氧化石墨烯(GO)为基底,在其表面原位生长聚苯胺(PANI),制备聚苯胺功能化的还原氧化石墨烯(rGO-PANI)。随后通过静电相互作用,将Keggin型多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 与rGO-PANI复合,最终得到了聚苯胺功能化石墨烯负载的多金属氧酸盐(rGO-PANI- $PMo_{12}$ ,简称为GPM)。通过表征分析和电化学性能测试,研究了GO和ANI的比例对GPM材料的形貌、结构和电化学性能的影响规律。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 GO的制备

采用改良的Hummer法制备GO<sup>[49-50]</sup>,具体方法如下:将装有0.7 g  $NaNO_3$ 与1 g高纯石墨的圆底烧瓶置于冰浴中,加入40 mL  $H_2SO_4$ ,搅拌1 h;将4 g  $KMnO_4$ 缓慢加入烧瓶中,35 °C搅拌2 h以上;逐滴加入60 mL  $H_2O$ ,于90 °C搅拌4 h以上;最后加入100 mL  $H_2O$ 和3 mL  $H_2O_2$ ,静置12 h后离心至上清液pH值为4~5,冷冻干燥后得到GO材料。

### 1.2 GPM复合材料的制备

首先,将GO置于100 mL  $H_2O$ 中超声0.5 h至其完全分散,记为溶液A;随后,在100 mL 2 mol/L的HCL溶液中加入一定量的苯胺单体(ANI),记为溶液B;最后,将溶液B缓慢倒入溶液A中,并将混合溶液置于30 °C水浴中搅拌0.5 h,再加入3 mL  $H_2O_2$ 反应24 h后离心洗涤干燥,得rGO-PANI。

取0.3 g rGO-PANI分散于0.1 mol/L的HCL溶液中,超声0.5 h使其均匀分散,后称取1 g Keggin型多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 加入上述溶液,室温下搅拌48 h,离心、干燥,得到复合材料rGO-PANI- $PMo_{12}$ ,

记为 GPM。

通过调节 GO 和 ANI 的质量比 (1:10、1:20 和 1:30) 制备得到了一系列 GPM 复合材料, 分别命名为 GPM-1、GPM-2、GPM-3。

### 1.3 材料表征

X 射线衍射仪 (XRD, TD-3 500) 采用 Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 扫描速率为  $20^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ , 用来对样品进行晶相表征。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) IRAffinity-1S, 在  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  范围内对样品的表面基团进行检测。采用热重分析仪 TGA5500 在  $30 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$  内, 空气环境中对样品进行热重分析 (TGA)。采用 JEOL JSM-7900 F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL JEM-1400 Plus 透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌和微观结构。用能量色散 X 射线能谱仪 (EDS) 记录元素映射。用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) 分析了样品在的化学组成和表面元素价态。

### 1.4 电化学表征

使用 CR2016 纽扣型电池测试材料的电化学性能。将乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 7:2:1 的比例分散于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 再将充分搅拌的浆液涂覆在不锈钢网上,  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥制备正极片。正极活性材料质量载荷约为  $2.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。以锌片为负极、GPM 为正极材料, Whatman GF/D 玻璃微纤维过滤器为分离器, 电解液为  $2 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{ZnSO}_4$  水溶液, 在空气中组装 CR2016 纽扣电池。

所有电化学试验均在室温下进行。在 Neware 电池测试系统 (BTS-4 000) 上进行了 GCD、循环性

能的测量, 截止电压窗口为  $0.2 \sim 1.9 \text{ V}$ 。利用 LAND-CT2001A 电池测试仪, 采用恒流间歇滴定技术 (GITT) 测定反应和扩散动力学, 得到  $\text{Zn}^{2+}$  离子扩散系数。循环伏安法 (CV) 在  $0.2 \sim 1.9 \text{ V vs Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电压范围内进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和结构分析

样品的 XRD 谱图如图 1a 所示。样品 GO 在  $2\theta=10^\circ$  左右出现了较强的衍射峰, 对应于其 (001) 晶面, 表明采用改良的 Hummer 法可成功的将石墨氧化为氧化石墨烯 (GO) 材料。多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  的 XRD 衍射峰与 PDF#43-0316 匹配良好。将 GO 材料与 PANI 复合后, 得到的 rGO-PANI 材料, 其 XRD 谱图在  $2\theta=14.5^\circ$ 、 $20.3^\circ$  和  $25.2^\circ$  处出现了三个衍射峰, 分别对应于聚苯胺 (PANI) 的 (010)、(100) 和 (110) 晶面<sup>[51]</sup>。该结果表明在 HCL 溶液中, 苯胺会被氧化形成阳离子自由基, 而自由基会发生耦合反应, 随着反应的进行, 在 GO 的表面逐步形成聚苯胺。同时, rGO-PANI 样品在  $10^\circ$  左右的强衍射峰消失, 说明苯胺被氧化为聚苯胺时会失去电子, 这些电子转移到氧化石墨烯的表面, 使氧化石墨烯表面的含氧官能团如羧基等, 接受电子而被还原为还原氧化石墨烯 (rGO)<sup>[52-57]</sup>。随后将多酸负载到 rGO-PANI 表面, 得到了不同比例的 GPM 样品后该衍射峰消失, 表明多酸分散较为均匀。而不同比例的 GPM 样品其 XRD 谱图出峰位置相近, 在  $25.5^\circ$  均出现了 PANI 的特征峰, 说明 rGO 和 PANI 比例对所制备样品的晶体结构无明显影响。

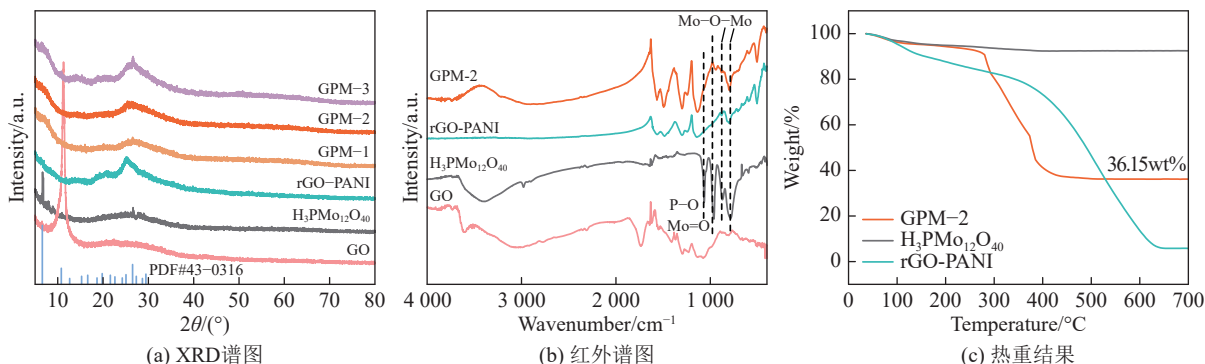


图 1 样品的结构分析

Fig. 1 Structural analysis of these samples

图 1b 为样品的红外谱图 (FTIR)。样品 GO 在  $3596 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1731 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1622 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1407 \text{ cm}^{-1}$  和  $1068 \text{ cm}^{-1}$  处出现的伸缩振动峰, 分别对应于 GO 中  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  等官能团。而与苯胺聚合后得到的 rGO-PANI 材料, 其 FTIR 谱

图中未检测到 GO 的特征峰, 证明 ANI 将 GO 还原为 rGO, 该结论与 XRD 的表征结果相一致。同时, rGO-PANI 样品在  $1571 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1485 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1297 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1238 \text{ cm}^{-1}$ 、 $800 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新的特征吸收峰。其中,  $1571 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1485 \text{ cm}^{-1}$ 、 $800 \text{ cm}^{-1}$  对

应于 C-C、C=C、C-H 的伸缩振动，而  $1297\text{ cm}^{-1}$  和  $1238\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则归因于 C-N 和 C=N 拉伸振动，表明 PANI 成功的聚合在 GO 表面。将多酸负载到在 rGO-PANI 表面后，可以明显观察到 GO 的 C=O、C-O、C-N 和 C=N 官能团的振动和  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  的特征峰 ( $1068\text{ cm}^{-1}$ 、 $872\text{ cm}^{-1}$ 、 $787\text{ cm}^{-1}$ 、 $944\text{ cm}^{-1}$ ，分别对应于  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  的 P-O、Mo-O-Mo 以及 Mo=O 的伸缩振动)，证明多酸成功负载到 rGO-PANI 载体表面，且保持了完整的多酸结构。

样品的热重测试结果 (TG) 见图 1c，通过测试表明，多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  具有优异的热稳定性，在空气气氛下  $700\text{ }^\circ\text{C}$  仍然保持结构的完整性。而复合材料 GPM-2 和 rGO-PANI 在高温下发生分解。通过计算 GPM-2 和 rGO-PANI 的质量变化，得出 GPM-2 样品中，多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  的负载量为  $36.15\text{ wt}\%$ 。

为分析复合材料 GPM 的元素组成和化学价态，笔者对 GPM-2 样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征。图 2a 为 GPM-2 的 XPS 全谱图，由图可知材料中存在 C、N、O、P、Mo 5 种元素。图 2b 的 C 1s 谱图中  $284.7\text{ eV}$  的特征峰归属于 C=C 键， $285.4\text{ eV}$  的特征峰对应于 C-N 键、 $287.9\text{ eV}$  的峰则对应于 C=O 键，而  $286.5\text{ eV}$  处的特征峰对应于 rGO-PANI 中 -CO-NH- 的键，该 XPS 检测结果证明了 ANI 和 GO 成功复合。高分辨率 N 1s 谱图 (图 2c) 中位于  $399.1\text{ eV}$ 、 $400.1\text{ eV}$ 、 $400.8\text{ eV}$  的 3 个特征峰分别对应于 GPM-2 样品的 C-N 键、N-H 键以及 -NH<sup>+</sup>- 键。图 2eP 2p 谱图中  $134.2\text{ eV}$  的特征峰对应于多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  中 P 2p 的吸收峰。与此同时，Mo 3d 谱图 (图 2f) 中， $236.2\text{ eV}$  和  $233.1\text{ eV}$  处出现了两个峰，分别对应于  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  中的 Mo 3d 3/2 和 Mo 3d 5/2 的特征峰。以上结果均证明了多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  与 rGO-PANI 载体的成功复合。

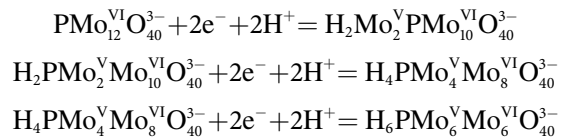
为进一步探究不同 GO 和 ANI 比例对 GPM 形貌的影响，笔者对所制备的 GPM 样品进行了 SEM 表征，结果见图 3。图 3a 中 GPM-1 样品的 SEM 图表明其表面较为光滑，几乎观察不到聚苯胺 (PANI) 阵列的生成，随着苯胺含量的增加，GPM-2 (图 3b) 样品表面粗糙度明显增加，颗粒物附着明显，这是由于 ANI 在 GO 表面发生了原位聚合，形成了密集 PANI 阵列，且在酸性条件下，PANI 呈双醌式状态，带正电，在加入  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  多酸后，会与多酸阴离子结合形成多酸的铵盐，形成复合材料所致。进一步增加苯胺含量后，在 GPM-3 样品的 SEM 图中 (图 3c)，虽能明显观察

到聚苯胺阵列，但材料出现了严重的团聚现象。

图 4a—图 4b 为 GPM-2 样品的 TEM 图，从图中可以清晰的看到 rGO 基底上 PANI 阵列的均匀附着，其次在 Mapping 图 (图 4c) 中也可以清晰的看到 C、N、O、P、Mo 5 种元素的分布均匀，证明 GPM 复合材料的成功合成。

## 2.2 电化学性能测试

为了评估 GPM 材料作为 ZIBs 正极的电化学性能，笔者在  $1.0\text{ mV/s}$  的扫描速率下， $0.2\sim 1.9\text{ V}$  范围内对 GPM-2 样品进行了 CV 测试，前三次测试结果如图 5 所示。样品的 CV 曲线，在  $0.8/0.58\text{ V}$ 、 $0.97/0.81\text{ V}$  及  $1.24/1.11\text{ V}$  附近出现了三对氧化还原峰，这是因为多金属酸盐在氧化还原过程中可以进行多电子转移，在原始多酸中，钼原子通常处于 +6 价氧化态。在氧化还原反应中，钼原子接受电子，化合价降低。CV 图中 3 对氧化还原峰可能分别归因于  $\text{PMo}_{12}$  阴离子中  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Mo}^{5+}$  离子之间的多步氧化还原反应，具体如下<sup>[47, 58-66]</sup>：



在第二次循环过程中，氧化还原峰的出峰位置基本不变，证实了  $\text{PMo}_{12}$  优异的电化学可逆性。为对比不同 ANI 含量对电池电化学性能的影响，笔者将所制备的三种 GPM 材料组装为电池，于  $0.5\text{ A/g}$  的电流密度下进行充放电测试。由图 5b 可以看出，所有样品的充放电曲线均有 3 对电压平台，表明该材料在充放电过程中可能涉及三步氧化还原反应，这与 CV 测试结果相对应。此外，样品 GPM-1、GPM-2 和 GPM-3 均表现出了优异的电化学性能，其放电比容量分别为  $154.8$ 、 $190.1$ 、 $148.6\text{ mAh/g}$ 。这主要是因为材料中 PANI 中的含氮官能团作为较大抗衡阳离子，能够对  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  进行了固载，降低其溶解性，为证明这一点，我们对循环 100 次后的 GPM-2 样品进行了热重测试，测得材料中多酸的质量分数为  $35.11\%$ ，可见，材料中的多酸含量在循环前后流失量较小。因此，对于极易溶于水的多酸来讲，将其与 PANI 和 rGO 基底进行复合，极大的提升了多酸的稳定性，改善了其在水系电解质中的溶解流失问题。此外，rGO 的存在也使材料的导电性和分散性有了明显提升。其中，GPM-2 样品具有最高的放电比容量。这是因为过少苯胺含量会导致材料表面可固载多酸阴离子的活性位点少，多酸含量少，容量低；而过高的苯胺含量则会使材料出现严重的团聚，影响材料的电化学性能。

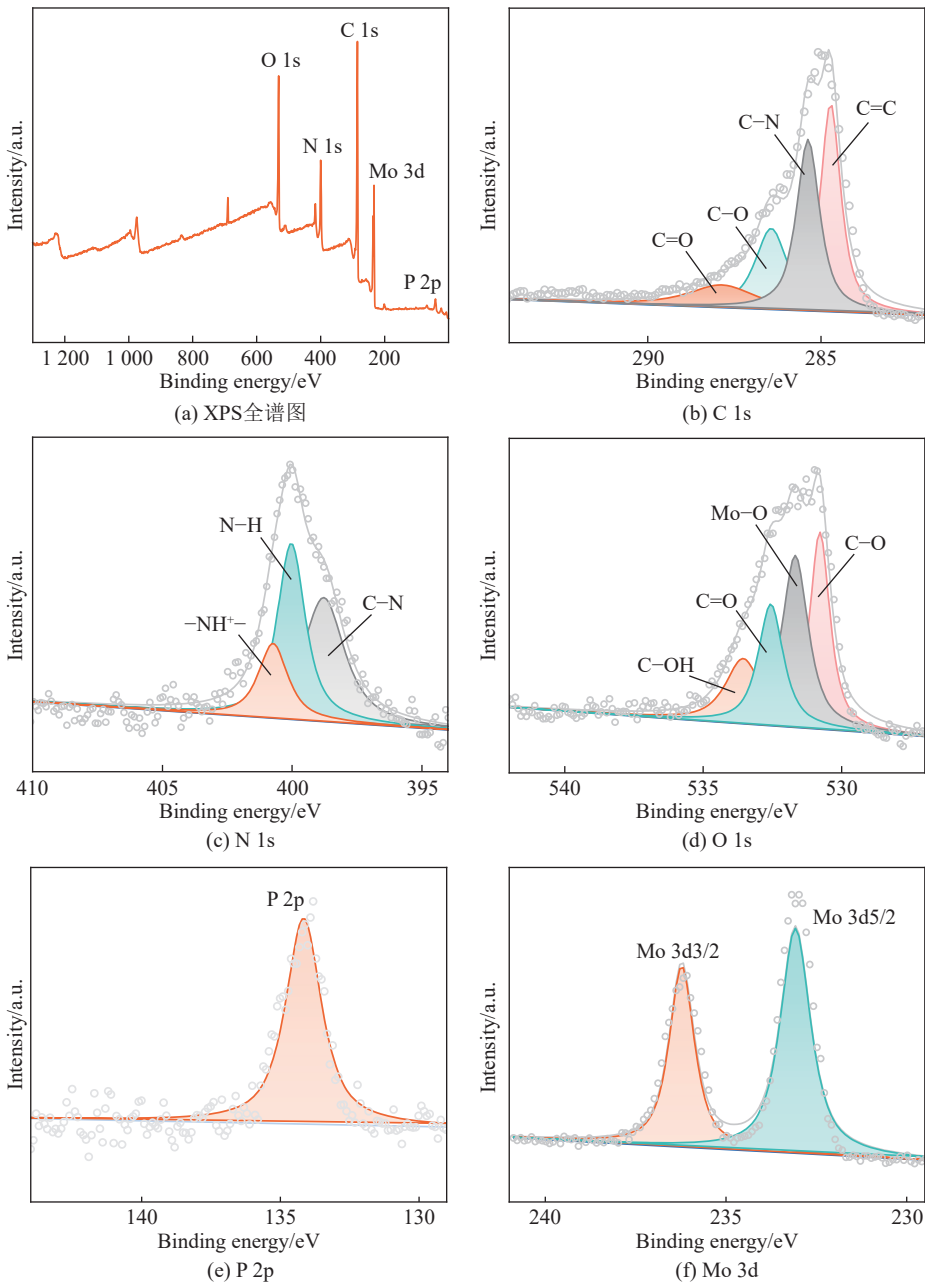


图2 GPM-2的XPS测试结果

Fig. 2 XPS test results of GPM-2

图5c给出了GPM-1、GPM-2、GPM-3样品在不同电流密度下的放电比容量。相较于其它样品，GPM-2电极的倍率性能最为优异，在0.2 A/g电流密度下表现出248.1 mAh/g的高比容量。随着电流密度的增加，GPM-2材料在0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 A/g的电流密度下，分别可以达到191.4、151.4、116.3、79.2、58.4 mAh/g的高放电比容量，均显著高于其他样品。且当电流密度重回0.2 A/g时，其放电比容量仍能达到244.3 mAh/g，表明GPM-2电极具有优异的电化学可逆性。

图6为在不同电流密度下GPM电极的长循环性能测试，在0.5 A/g的电流密度下，样品循环100

0圈后，GPM-2的放电比容量仍显著高于其他样品。而在2 A/g的条件下，GPM-1、GPM-2、GPM-3样品在循环1000圈后容量保持率分别为69.6%、82.2%、58.6%。可见，GPM-2的电化学性能更为优异，表现出更高的放电比容量和更稳定的循环性能。

### 2.3 反应动力学研究

为了揭示GPM电极的锌离子储存机理，笔者对电化学性能最优的GPM-2样品，进行了电化学反应动力学分析。图7(a)为样品分别在0.2、0.4、0.6、0.8和1.0 mV/s扫速下的CV曲线，可知在不同扫速下的CV曲线，其形状基本可以得到保持，均具有三对明显的氧化还原峰，说明样品具有良好

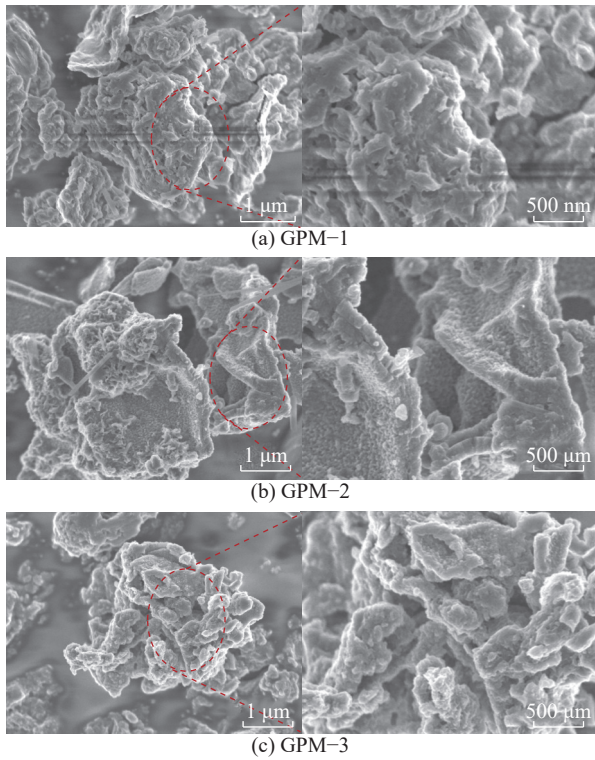


图3 样品的SEM结果

Fig. 3 SEM results of these samples

的氧化还原可逆性。根据文献报道<sup>[67, 68]</sup>, 电极反应动力学可根据峰值电流 ( $i$ ) 和扫描速率 ( $\nu$ ) 间的公式

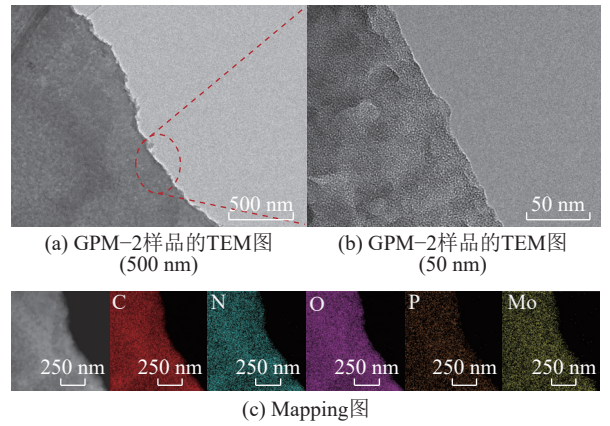


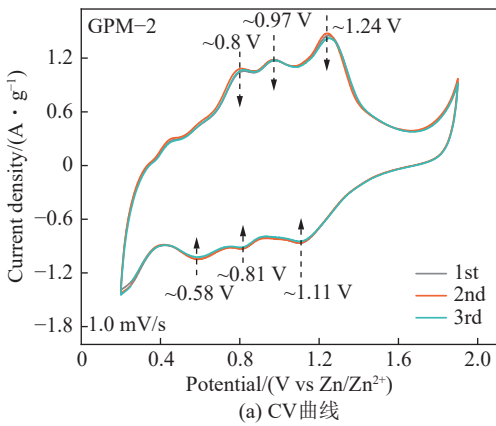
图4 GPM-2的微观形貌分析

Fig. 4 Microstructure analysis of GPM-2

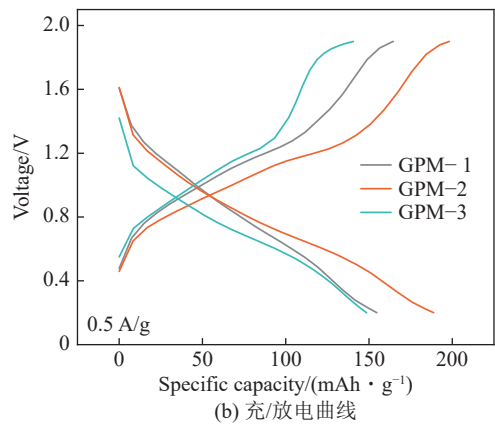
进行评估:

$$i = av^b$$

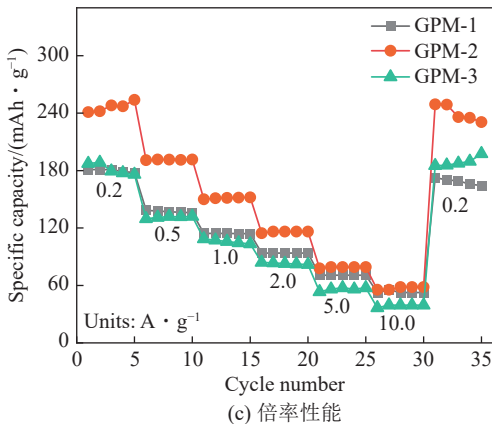
其中,  $a$  和  $b$  均为常数。参数  $b$  的数值通常在 0.5 ~ 1.0 之间,  $b = 0.5$  对应扩散控制过程,  $b = 1$  则对应电容控制过程。通过计算得到峰 1、峰 3 和峰 5 三个氧化峰的  $b$  值分别为 0.7、0.75 和 0.78, 峰 2、峰 4 和峰 6 三个还原峰的  $b$  值分别为 0.68、0.67 和 0.62, 见图 7b。该结果表明, GPM 电极的电化学反应过程为扩散和电容共同控制的过程。此外, 总容量的电容贡献率可以用以下公式来定量



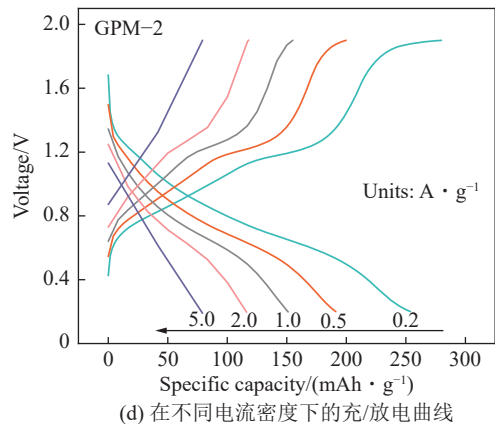
(a) CV曲线



(b) 充/放电曲线



(c) 倍率性能



(d) 在不同电流密度下的充/放电曲线

图5 样品的电化学性能图

Fig. 5 Electrochemical performance diagram of these samples

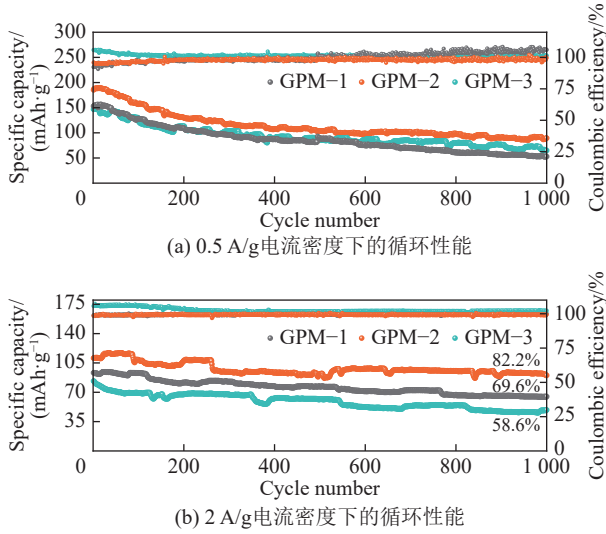


图6 样品的长循环测试结果

Fig. 6 Long cycle test results of these samples

计算:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

其中,  $k_1 v$  对应电容控制效应,  $k_2 v^{1/2}$  对应扩散控制效应。如图 7c 所示, 随着扫描速率的增加, 电极的电容贡献率也逐渐增加, 在 0.1 mV/s 的扫速下, 电容对总容量的贡献为 33.7%, 当扫速增加至 1.0 mV/s 时, 电极的电容贡献率为 69.4%。由此可以看出, 在较低的扫描速率下,  $Zn^{2+}$  存储过程主要受扩散过程控制, 而在较大的扫描速率下,  $Zn^{2+}$  存储过程中电容的贡献比例增大。此时, 电极反应主要受电容

控制,  $Zn^{2+}$  可以实现快速嵌入/脱出, 因而电池具有较优的倍率性能。图 7d 为电极在 0.6 mV/s 的扫速下所拟合的电容贡献示意图。

为了进一步研究  $Zn^{2+}$  扩散的电化学反应动力学, 笔者采用了恒电流间歇滴定 (GITT) 法<sup>[69, 70]</sup> 测定了 GPM 电极中  $Zn^{2+}$  的扩散系数 ( $D_{Zn^{2+}}$ ), 计算公式为

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left( \frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

其中,  $\tau$  为脉冲时间;  $n_m$  是材料的摩尔数, mol;  $V_m$  为电极材料的摩尔体积,  $cm^3/mol$ ;  $S$  为电极与电解液接触的有效表面积,  $cm^2$ ;  $\Delta E_s$  为脉冲引起的电压变化;  $\Delta E_t$  为充放电过程中电池电压的变化。在 0.1 A/g 的电流密度下, 电极的电压-时间曲线如图 7e 所示, 根据公式计算得到电极的  $D_{Zn^{2+}}$  如图 7f 所示,  $Zn^{2+}$  在电池体系中的扩散速率约为  $10^{-12}$ - $10^{-11} cm^2/s$ , 高于文献报道的  $\alpha-MnO_2$  ( $10^{-16}$ - $10^{-17} cm^2/s$ ) 和层状  $MnO_2$  ( $10^{-12}$ - $10^{-14} cm^2/s$ ) 的扩散速率<sup>[71, 72]</sup>。反应动力学研究结果表明, GPM 电极具有较大的  $Zn^{2+}$  扩散系数和较好的电荷传递动力学。这主要是得益于多酸材料高的氧化还原活性, 石墨烯的高导电性, 以及 PANI 阵列的紧密排列, 使得  $H_3PMo_{12}O_{40}$  可以均匀的分散, 有利于离子的扩散和传输。与此同时, 高扩散速率也能使材料在较大电流密度下具有优异的倍率性能。

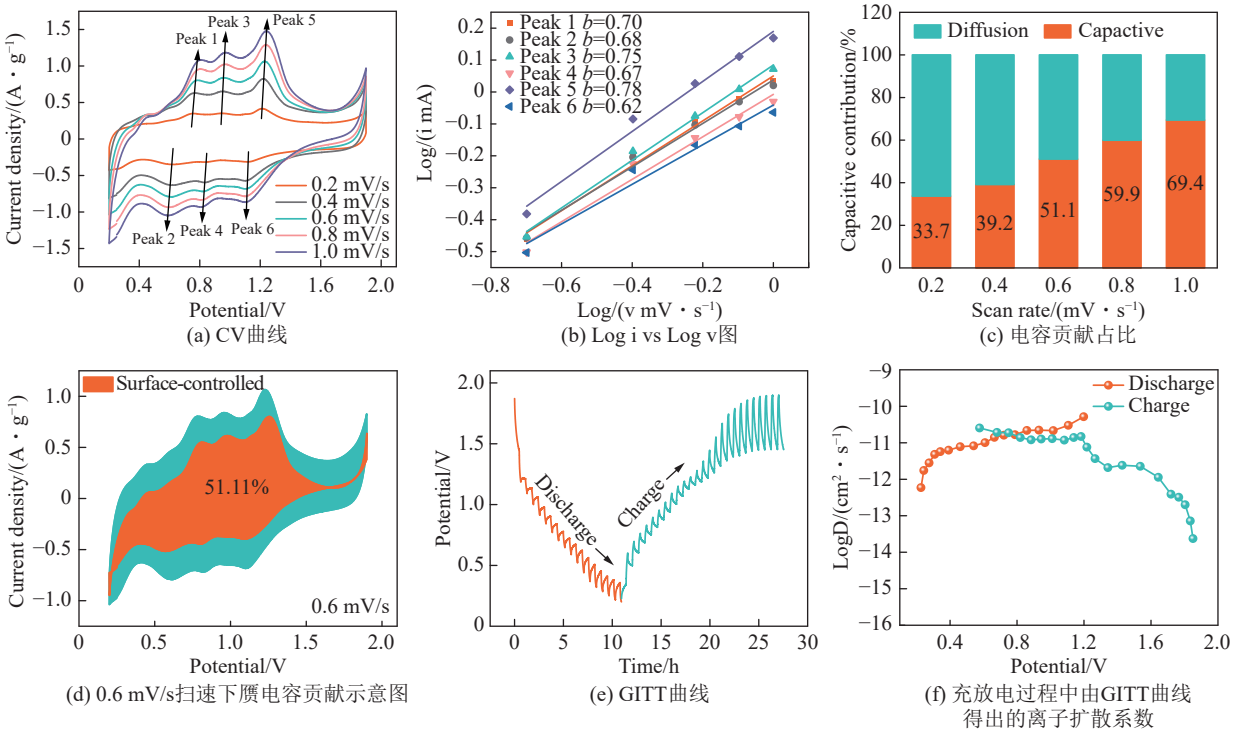


图7 GPM-2 的反应动力学分析

Fig. 7 Reaction kinetics analysis of GPM-2

### 3 结 论

1) 以 GO 为基底材料, 采用逐步修饰法成功制备了 ZIBs 正极用 GPM 复合材料。采用 XRD、FTIR、TG、SEM、TEM、EDS 等测试方法, 探究了 GO 与 ANI 比例对 GPM 材料形貌和结构的影响规律。结果表明, 当 GO 和 ANI 的质量比为 20 时, GPM 材料表面的 PANI 较为均匀, 继而能够固载多酸阴离子, 避免多酸溶于水系电解质, 还可提高多酸的导电性和分散性。

2) 采用 CV、GCD、GITT 等测试方法研究了 GPM 材料的电化学性能和电化学动力学, 结果表明, GPM-2 表现出优异的电化学性能。在 0.2 A/g 下, 具有 258 mAh/g 的高放电比容量, 且在 2 A/g 的电流密度下, 循环 1 000 圈容量保持率为 82.2%, 循环稳定性能优异。

3) 电化学行为探究结果表明, GPM-2 电极的电化学反应为扩散和电容共同控制的过程, 且具有较大的  $Zn^{2+}$  扩散系数和较好的电荷转移动力学。

本研究可以为新型储锌正极材料的设计和制备提供理论基础和新的研究方向。

### 参考文献 (References):

- [1] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577–3613.
- [2] REDDY M V, MAUGER A, JULIEN C M, et al. Brief history of early lithium-battery development[J]. *Materials*, 2020, 13(8): 1884.
- [3] ZHANG X, YANG Y A, ZHOU Z. Towards practical lithium-metal anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(10): 3040–3071.
- [4] ZHANG S S. Problem, status, and possible solutions for lithium metal anode of rechargeable batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(3): 910–920.
- [5] LI X M, WANG X Y, MA L T, et al. Solvation structures in aqueous metal-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(37): 2202068.
- [6] LI Y, WANG Z H, CAI Y, et al. Designing advanced aqueous zinc-ion batteries: Principles, strategies, and perspectives[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(3): 823–851.
- [7] SHANG Y, DIPAN K D. Aqueous Zn-ion batteries: Cathode materials and analysis[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 33: 100954.
- [8] ZHOU T, ZHU L M, XIE L L, et al. Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 828–850.
- [9] JIA X X, LIU C F, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795–7866.
- [10] LI X Y, WANG L, FU Y H, et al. Optimization strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries: From facing key issues to viable solutions[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108858.
- [11] CAO M Y, LI M Q. Review: Development status and improvement measures of electrode materials for aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2024, 171(5): 050543.
- [12] WEI C G, XU C J, LI B H, et al. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(12): 1487–1491.
- [13] ALFARUQI M H, MATHEW V, GIM J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a  $\gamma$ - $MnO_2$  cathode of a high capacity zinc-ion battery system[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3609–3620.
- [14] GUO X, ZHOU J, BAI C L, et al. Zn/ $MnO_2$  battery chemistry with dissolution-deposition mechanism[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 100396.
- [15] JIAO Y D, KANG L Q, BERRY-GAIR J, et al. Enabling stable  $MnO_2$  matrix for aqueous zinc-ion battery cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(42): 22075–22082.
- [16] GUO S, FANG G Z, LIANG S Q, et al. Structural perspective on revealing energy storage behaviors of silver vanadate cathodes in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Acta Materialia*, 2019, 180: 51–59.
- [17] WAN F, NIU Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(46): 16358–16367.
- [18] LIU S D, KANG L, KIM J M, et al. Recent advances in vanadium-based aqueous rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(25): 2000477.
- [19] LIU Y, HU P, LIU H, et al. Tetragonal  $VO_2$  hollow nanospheres as robust cathode material for aqueous zinc ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 17: 100431.
- [20] ZHANG G Q, WU T, ZHOU H, et al. Rich alkali ions preintercalated vanadium oxides for durable and fast zinc-ion storage[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(6): 2111–2120.
- [21] CHEN M, ZHANG S C, ZOU Z G, et al. Review of vanadium-based oxide cathodes as aqueous zinc-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(9): 2868–2905.
- [22] TRÓCOLI R, LA MANTIA F. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 481–485.
- [23] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18263.
- [24] LIU Z, PULLETIKURTHI G, ENDRES F. A Prussian blue/zinc secondary battery with a bio-ionic liquid-water mixture as electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12158–12164.
- [25] YANG Q, MO F N, LIU Z X, et al. Activating C-coordinated iron of iron hexacyanoferrate for Zn hybrid-ion batteries with 10 000-



- cycle lifespan and superior rate capability[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): e1901521.
- [26] DAWUT G, LU Y, MIAO L C, et al. High-performance rechargeable aqueous Zn-ion batteries with a poly(benzoquinonyl sulfide) cathode[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(6): 1391–1396.
- [27] GUO Z W, MA Y Y, DONG X L, et al. An environmentally friendly and flexible aqueous zinc battery using an organic cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(36): 11737–11741.
- [28] KUNDU D P, OBERHOLZER P, GLAROS C, et al. Organic cathode for aqueous Zn-ion batteries: Taming a unique phase evolution toward stable electrochemical cycling[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3874–3881.
- [29] WANG D, LIU L L, JIANG J, et al. Polyoxometalate-based composite materials in electrochemistry: State-of-the-art progress and future outlook[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(10): 5705–5718.
- [30] YANG L, LEI J, FAN J M, et al. The intrinsic charge carrier behaviors and applications of polyoxometalate clusters based materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(50): e2005019.
- [31] CHEN Y, LI F B, LI S B, et al. A review of application and prospect for polyoxometalate-based composites in electrochemical sensor[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 135: 109084.
- [32] DASHTIAN K, SHAHSAVARIFAR S, USMAN M, et al. A comprehensive review on advances in polyoxometalate based materials for electrochemical water splitting[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 504: 215644.
- [33] WANG J X, LIU Y B, SHA Q, et al. Electronic structure reconfiguration of self-supported polyoxometalate-based lithium-ion battery anodes for efficient lithium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1169–1176.
- [34] LEI J, FAN X X, LIU T, et al. Single-dispersed polyoxometalate clusters embedded on multilayer graphene as a bifunctional electrocatalyst for efficient Li-S batteries[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 202.
- [35] LIANG Y, DI S, WANG C M, et al. Synthesis of  $\{P_2W_{18}\}$ -based coated structured nano materials with supercapacitors and  $H_2O_2$  sensing[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105991.
- [36] CUENTAS-GALLEGOS A K, MARTÍNEZ-ROSALES R, RINCÓN M E, et al. Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates[J]. *Optical Materials*, 2006, 29(1): 126–133.
- [37] CUENTAS-GALLEGOS A K, MARTÍNEZ-ROSALES R, BAIBARAC M, et al. Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 2088–2092.
- [38] MBOMEKALLÉ I M, LÓPEZ X, POBLET J M, et al. Influence of the heteroatom size on the redox potentials of selected polyoxoanions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(15): 7001–7006.
- [39] PRADEEP C P, LONG D L, CRONIN L. Cations in control: Crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(40): 9443–9457.
- [40] SALAVATI H, TANGESTANINEJAD S, MOGHADAM M, et al. Sonocatalytic epoxidation of alkenes by vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on multi-wall carbon nanotubes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(2): 453–459.
- [41] CHEN H Y, AL-OWEINI R, FRIEDL J, et al. A novel SWCNT-polyoxometalate nanohybrid material as an electrode for electrochemical supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 7934–7941.
- [42] HUO Y, ZHANG D, WU J H, et al. Oxidation of phthalate acid esters using hydrogen peroxide and polyoxometalate/graphene hybrids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126867.
- [43] ZHAI X R, LI Q, ZHAO X, et al. Electrochemical sensing of bisphenol A based on carboxylated multiwalled carbon nanotubes-ferrocene- $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  with chitosan for signal amplification[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 142: 110841.
- [44] 肖雪, 李佳纯, 孟祥桐, 等. 硫掺杂针状焦基多孔碳的制备及其储钠性能 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(9): 162–170.
- XIAO Xue, LI Jiachun, MENG Xiangtong, et al. Preparation of sulfur-doped needle coke-based porous carbon for robust sodium-ion storage[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(9): 162–170.
- [45] DU Y D, MENG X T, WANG Z, et al. Graphene-based catalysts for  $CO_2$  electroreduction[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2022, 38(2): 2101009.
- [46] XIAO X, LI J C, MENG X T, et al. Sulfur-doped carbon-coated  $Fe_{0.95}S_{1.05}$  nanospheres as anodes for high-performance sodium storage[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(6): 2307006.
- [47] CUI Z M, GUO C X, YUAN W Y, et al. *In situ* synthesized heteropoly acid/polyaniline/graphene nanocomposites to simultaneously boost both double layer- and pseudo-capacitance for supercapacitors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 12823–12828.
- [48] DUBAL D P, BALLESTEROS B, MOHITE A A, et al. Functionalization of polypyrrole nanopipes with redox-active polyoxometalates for high energy density supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(4): 731–737.
- [49] SUÁREZ-GUEVARA J, RUIZ V, GÓMEZ-ROMERO P. Stable graphene-polyoxometalate nanomaterials for application in hybrid supercapacitors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(38): 20411–20414.
- [50] DUBAL D P, SUAREZ-GUEVARA J, TONTI D, et al. A high voltage solid state symmetric supercapacitor based on graphene-polyoxometalate hybrid electrodes with a hydroquinone doped hybrid gel-electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23483–23492.
- [51] SANCHES E A, SOARES J C, MAFUD A C, et al. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1036: 121–126.
- [52] XU L Q, LIU Y L, NEOH K G, et al. Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(8): 684–688.
- [53] LI X L, ZHONG Q N, ZHANG X L, et al. *In-situ* polymerization of

- polyaniline on the surface of graphene oxide for high electrochemical capacitance[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 348–352.
- [54] Shruthi, VIGHNESHA K M, Sandhya, et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide- polyaniline composite for supercapacitor applications[J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2018, 54(4): 359–366.
- [55] BHARADIYA P, JAIN R, CHAUDHARI V, et al. Graphene oxide-wrapped polyaniline nanorods for supercapacitor applications[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2): E1716–E1724.
- [56] TENGKU Nur Atiqah Bt Tengku Ab Mutalib, TAN S J, FOO K L, et al. Properties of polyaniline/graphene oxide (PANI/GO) composites: Effect of GO loading[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(9): 4835–4847.
- [57] ZHENG Y, MAN Z M, ZHANG Y, et al. High-performance stretchable supercapacitors based on centrifugal electrospinning-directed hetero-structured graphene-polyaniline hierarchical fabric[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(5): 1759–1772.
- [58] SKUNIK M, CHOJAK M, RUTKOWSKA I A, et al. Improved capacitance characteristics during electrochemical charging of carbon nanotubes modified with polyoxometalate monolayers[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(11): 3862–3869.
- [59] AKTER T, HU K W, LIAN K. Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 4966–4971.
- [60] RUIZ V, SUÁREZ-GUEVARA J, GOMEZ-ROMERO P. Hybrid electrodes based on polyoxometalate-carbon materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 24: 35–38.
- [61] YANG H X, SONG T, LIU L, et al. Polyaniline/polyoxometalate hybrid nanofibers as cathode for lithium ion batteries with improved lithium storage capacity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(34): 17376–17381.
- [62] CHEN Y Y, HAN M, TANG Y J, et al. Polypyrrole-polyoxometalate/reduced graphene oxide ternary nanohybrids for flexible, all-solid-state supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(62): 12377–12380.
- [63] GENOVESE M, FOONG Y W, LIAN K. Designing polyoxometalate based layer-by-layer thin films on carbon nanomaterials for pseudocapacitive electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(5): A5041–A5046.
- [64] GENOVESE M, LIAN K. Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(8): 3939–3947.
- [65] YANG X Y, WEI T, LI J S, et al. Polyoxometalate-incorporated metallapillararene/metallacalixarene metal-organic frameworks as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(14): 8311–8318.
- [66] ZHANG M, WEI T, ZHANG A M, et al. Polyoxomolybdate-polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite as high-capacity electrodes for lithium storage[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(9): 5684–5690.
- [67] SHI H Y, JIANG Q W, WU W L, et al. Assisting Zn storage in layered vanadyl phosphate cathode by interactions with oligoaniline pillars for rechargeable aqueous zinc batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140323.
- [68] SHUAI H L, LIU R Z, LI W X, et al. A three-dimensional interconnected molybdenum disulfide/multi-walled carbon nanotubes cathode with enlarged interlayer spacing for aqueous zinc-ion storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 639: 292–301.
- [69] HUANG R, WANG W W, ZHANG C, et al. A bi-component polyoxometalate-derivative cathode material showed impressive electrochemical performance for the aqueous zinc-ion batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(8): 3955–3960.
- [70] ZHOU T, ZHU L M, XIE L L, et al. New insight on  $K_2Zn_2V_{10}O_{28}$  as an advanced cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Small*, 2022, 18(12): 2107102.
- [71] LEE B, LEE H R, KIM H, et al. Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into  $\alpha$ - $MnO_2$  for rechargeable zinc batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 9265–9268.
- [72] HUANG J H, WANG Z, HOU M Y, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2906.