

纳米结构 Co-Nd-MOF/GO 电极材料的制备及电化学性能

王德龙¹, 邢世禄¹, 李春丽^{1,2}, 周楠¹, 郝亚玲¹, 霍蓉¹, 李秀华¹, 刘惠锋¹

(1. 内蒙古工业大学资源与环境工程学院,

2. 环境污染控制与修复自治区高等学校重点实验室, 呼和浩特 010000)

摘要 钒氧化还原液流电池(VRFB)被认为是最具有前景的大规模储能体系之一, 但电极材料在高电流密度下能量效率低制约了 VRFB 的发展, 对电极材料进行修饰改性可提高其能量效率和稳定性. 本文以钕基金属有机框架(Nd-MOF)为前驱体, 引入过渡金属钴进行掺杂; 并采用水热法使 Co-Nd-MOF 与具有高导电性的氧化石墨烯(GO)通过 GO 的含氧官能团键合, 制备出具有优异电化学性能的 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料, 并将其作为修饰空白碳毡(CF)的电极材料应用于 VRFB 负极. 电化学测试结果表明, Co-Nd-MOF/GO-2 对 V^{2+}/V^{3+} 的氧化还原反应具有优异的电催化作用, 可以提高 VRFBs 的电压效率(VE)和能量效率(EE). 在 50 mA/cm² 电流密度下, Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极相较于 CF 过电位降低了 259.7 mV, 放电容量提高了 263 mA·h; 在 140 mA/cm² 电流密度下, 该修饰电极相较于 CF 的 VE 和 EE 分别提高了 9.2% 和 10.0%, 循环之后电流密度调回 50 mA/cm², VE 和 EE 几乎无衰减, 表现出良好的循环稳定性. 研究表明, Co 的掺杂提供了额外的金属节点和自由空穴, 而 GO 的复合降低了 MOF 的团聚程度并为 V^{2+}/V^{3+} 反应提供了更多活性位点, 从而促进了电荷转移和离子传递. 上述效应加上 GO 与 Co-Nd-MOF 之间的协同作用, 共同显著提升了复合电极材料的导电性能. 该研究为推进 VRFB 的进一步应用提供了一种可行的方法.

关键词 金属有机框架; Co 掺杂; 氧化石墨烯; 钒氧化还原液流电池; 电催化活性

中图分类号 O646; TQ232

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20250191

Synthesis and Electrochemical Performance of Nanostructured Co-Nd-MOF/GO Electrode Materials

WANG Delong¹, XING Shilu¹, LI Chunli^{1,2*}, ZHOU Nan¹, HAO Yaling¹,

HUO Rong¹, LI Xiuhua¹, LIU Huifeng¹

(1. Resource and Environmental Engineering College,

2. Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Restoration of Colleges and

Universities in Autonomous Region, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010000, China)

Abstract Vanadium redox flow batteries (VRFB) are considered to be one of the most promising technologies for large-scale energy storage, and the low energy efficiency of electrode materials at high current densities is one of the main constraints to the development of VRFB. However, modification and modification of the electrode materials can improve their energy efficiency and stability. In this study, neodymium-based metal-organic framework (Nd-MOF) was used as a precursor and transition metal cobalt was introduced for doping. Meanwhile, Co-Nd-MOF was made to bond with graphene oxide (GO) with high electrical conductivity through its oxygen-containing functional groups,

收稿日期: 2025-07-07. 网络首发日期: 2025-09-17.

联系人简介: 李春丽, 女, 博士, 副教授, 主要从事新能源方面的研究. E-mail: lichunli16@163.com

基金项目: 内蒙古自然科学基金(批准号: 2023LHMS05020)和自治区直属高校基本科研业务费项目(批准号: JY20220042)资助.

Supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China(No.2023LHMS05020) and the Basic Scientific Research Operating Expenses Project of Universities Directly Affiliated to the Autonomous Region, China(No.JY20220042).

and then a Co-Nd-MOF/GO-2 composite with excellent electrochemical performance was prepared by hydrothermal method and applied as an electrode material for modifying the blank carbon felts (CF) in the anode of VRFBs. The electrochemical test results demonstrated that Co-Nd-MOF/GO-2 had excellent electrocatalytic effect on the redox reaction of V^{2+}/V^{3+} , which could improve the voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of VRFBs. At 50 mA/cm², the Co-Nd-MOF/GO-2 composite-modified electrode decreased the overpotential by 259.7 mV and increased the discharge capacity by 263 mA·h compared with CF, and increased the VE and EE by 9.2% and 10%, respectively, compared with CF at 140 mA/cm². After cycling, the current density was tuned back to 50 mA/cm², and the VE and EE almost had no attenuation. It was demonstrated that the doping of Co provided additional metal nodes and free holes, the composite of GO reduced the degree of agglomeration of MOF and provided more active sites for V^{2+}/V^{3+} , which facilitated charge transfer and ionic transfer, and the synergistic effect between GO and Co-Nd-MOF further led to the enhancement of the electrical conductivity of composite electrode materials. This study provides a practical approach to advance the further application of VRFB.

Keywords Metal-organic framework; Co-doping; Graphene oxide; Vanadium redox flow battery; Electrocatalytic activity

随着化石燃料过度使用引发的环境问题日益加剧,可再生能源应用规模持续扩大,但其间歇性特征导致所发电能无法直接并网,需通过储能系统实现电能调控.作为已实现商业化应用的成熟储能技术,全钒液流电池(VRFB)利用正负极均为钒电解液的特点,有效缓解了交叉污染问题.同时,它兼具长时储能、运行安全、环境友好和维护成本低等核心优势,已成为当前大规模储能领域的重要解决方案^[1-3].但高电流密度下的极化问题导致VRFB的有效电压降低,进而造成其能量效率低、容量衰减快等问题^[4,5].电极材料作为VRFB的核心部件,为钒离子发生氧化还原反应提供了活性位点.碳毡(CF)因其优异的导电性、柔韧性和耐腐蚀性被广泛应用于VRFB,然而碳纤维的氧化还原活性位点少,限制了钒离子在电极表面快速反应,因此改善CF电极的各项性能是减缓VRFB容量衰减、提高能量效率的关键^[6].

金属有机骨架(MOF)是一类由无机金属中心(金属离子或金属簇)和有机配体组成的多孔晶体化合物^[7].由于MOF具有化学稳定性良好、孔隙率高、比表面积大等特点,已被应用于气体吸附与分离和电化学传感器等领域^[8,9].稀土离子具有独特的4f电子构型、自旋轨道间的强耦合和大磁矩,使其具有独特的电学、磁学和光学性质^[10].目前,稀土基MOF主要应用在发光、传感、能量存储和催化等领域^[11-13].近年来,一些学者将稀土基MOF应用在电催化领域并取得了一些进展.例如,Dai等^[14]通过在沸石咪唑酯骨架(ZIF)衍生的碳纤维上原位复合钕基金属有机框架(Nd-cMOF)制备了Nd-cMOF/ZIF-CFs并将其用作钠离子电池负极材料,Nd-cMOF为钠离子的存储和释放提供了丰富的活性位点,加快了钠离子在电极材料中的嵌入和脱出.Bakhshi等^[15]通过新颖的超声辅助辐照法合成了具有1649 m²/g高比表面积的Nd-MOF纳米结构,其可作为一种新型的电催化活性材料.研究表明,过渡金属掺杂的MOF通过引入额外的金属节点和自由空穴,并利用双金属间的协同作用,显著提升了材料的电化学性能,使其成为极具前景的电极材料.Zhao等^[16]的研究表明,Ni/Co-MOF-0.25在1 A/g电流密度时比电容高达1067 F/g,远高于Ni-MOF的;循环2500次后,Ni/Co-MOF-0.25仍保留68.4%的原始电容,循环性能优异.他们认为,Co掺杂取代部分Ni²⁺增加了材料中的空穴浓度,降低了电荷转移电阻,掺杂Co后材料表面形成更小的纳米孔,增大了与电解质的接触面积,促进了离子扩散,从而提升了材料的电化学性能.Raissa等^[17]研究了Co的掺杂量对NiCo-MOF性能的影响,发现在Ni/Co比为10:1时材料表现出优异的性能.适量Co的掺杂增加了材料中未成对电子的浓度,可以使晶格体积减小,缩短金属-氧键长,增强结构稳定性.研究人员还对MOF复合GO进行了广泛的研究.MOF可提供高比表面积和稳定的三维多孔框架,而GO具有高导电性和亲水性,不仅能优化电荷传输路径,还可作为MOF的分散基底抑制团聚,通过结合MOF的结构特性、GO的功能优势以及二者之间的协同效应,可构建高性能储能电极材料^[18].Siddiqui等^[19]通过水热法制备了Nd-MOFs/GO超级电容器电极材料,在电流密度为

0.3 A/g时,基于Nd-MOFs/GO复合材料的电极比电容达到633.5 F/g,显著高于Nd-MOFs电极(比电容11.3 F/g). Hong等^[18]制备了具有高离子扩散速率、低电阻的三维栗子状纳米结构Ni-Co-MOF/GO复合材料.在最佳复合配比下,Ni-Co-MOF/GO复合电极在1 A/g的电流密度下电容为447.2 F/g,经300次循环后电容保持率达99.6%,远高于Ni-Co-MOF.

在以往的研究中,关于稀土基MOF作为电极材料的研究较少.而对于用过渡金属Co掺杂Nd-MOF并复合GO制备电极材料的研究尚未见报道.本文采用水热法合成了Co-Nd-MOF/GO三元复合材料:以具有4f电子轨道特性的Nd-MOF为前驱体,其高比表面多孔框架为电解液离子迁移提供了快速通道;在此基础上,Co掺杂通过优化晶体结构并引入额外活性位点,显著提升了Nd-MOF的本征电化学活性;同时,GO作为三维支撑基底,通过 π - π 堆叠与金属节点配位双重作用锚定Co-Nd-MOF,其表面丰富的含氧官能团与高导电性协同构建了三维电子传导网络,最终制备出性能优异的电极材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

325目天然鳞片石墨(44 μ m),青岛华泰润滑密封科技有限责任公司;浓硫酸(质量分数98%)、磷酸(H_3PO_4)、高锰酸钾(KMnO_4)、30%双氧水(H_2O_2)、六水合硝酸钕 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、对苯二甲酸(PTA)、六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、三乙胺(TEA)、无水乙醇、导电炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;泡沫镍,苏州国泓泰环保科技有限公司;空白碳毡(CF)和Nafion115膜,武汉之升新能源有限公司;去离子水(电导率为0.56 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

HITACHI-SU8220型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;ESCALAB-250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS, Al/Mg双阳极靶),美国Thermo-Fisher公司;IRTRACER-100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),日本岛津公司;XRDynamic-500型X射线衍射仪(XRD, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, Cu $K\alpha$ 辐射),奥地利安东帕公司;CHI650E型电化学工作站,上海辰华公司;SLAN-CT2001A型蓝电测试系统,武汉胜蓝电子科技有限公司.

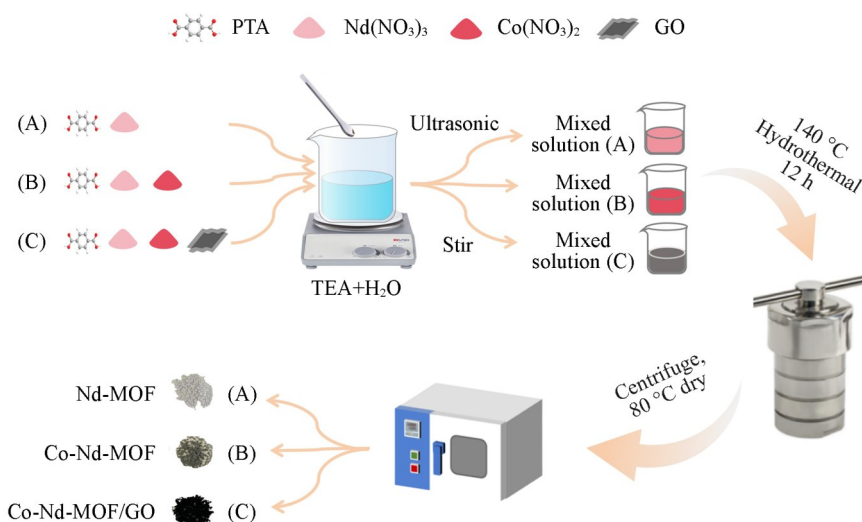
1.2 实验过程

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备 参照前文^[20,21]报道的改进Hummers法制备GO,以 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 体积比为8:2的混合酸作为插层剂,制得氧化程度高、基面完整的GO.

1.2.2 Nd-MOF的制备 在60 mL水和2 mL TEA的混合物中,加入0.438 g(1 mmol) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,使其完全溶解,再加入0.166 g(1 mmol) PTA,搅拌3 h后再超声0.5 h,使固体全部溶解后置于聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中,在140 $^\circ\text{C}$ 下反应12 h,然后将混合物用无水乙醇离心(8000 r/min, 10 min)洗涤3次,在80 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥,得到浅紫色粉末.合成过程如Scheme 1(A)所示.

1.2.3 Co-Nd-MOF的制备 将0.438 g(1 mmol) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.012 g(0.04 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解在60 mL去离子水和2 mL TEA的混合溶液中,再加入0.166 g(1 mmol) PTA,搅拌3 h后再超声0.5 h,待固体全部溶解后置于聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中,在140 $^\circ\text{C}$ 下反应12 h,然后将混合物用无水乙醇离心(8000 r/min, 10 min)洗涤3次,在80 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥,得到浅褐色粉末.合成过程如Scheme 1(B)所示.

1.2.4 Co-Nd-MOF/GO的制备 分别将0.068 g(10%, 质量分数)、0.084 g(12%, 质量分数)、0.100 g(14%, 质量分数) GO研磨至粉末状后,加入0.438 g(1 mmol) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.012 g(0.04 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并将其超声溶解于60 mL去离子水和2 mL TEA的混合溶液中,再加入0.166 g(1 mmol) PTA,搅拌3 h后再超声0.5 h,待固体全部溶解后置于带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于140 $^\circ\text{C}$ 反应12 h后将混合物用无水乙醇离心(8000 r/min, 10 min)洗涤3次,于80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,得到黑色粉末.样品根据GO的质量分数依次记为Co-Nd-MOF/GO-1、Co-Nd-MOF/GO-2和Co-Nd-MOF/GO-3.合成过程如Scheme 1(C)所示.通过循环伏安(CV)测试和交流阻抗谱(EIS)筛选出Co-Nd-MOF/GO-2为电化学性能最优的复合比例,并对其进行形貌结构的表征分析.



Scheme 1 Schematic diagram of the synthesis process of Nd-MOF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO materials

1.2.5 电化学性能测试 将制备的电极材料置于泡沫镍(1 cm×1 cm)上,用压片机在10 MPa下压30 s后用作工作电极,以饱和甘汞电极为参比电极,铂网为辅助电极,电解液为2 mol/L KOH溶液,通过电化学工作站采用三电极系统对材料进行CV和EIS测试,其中CV测试的电压范围为-0.20~0.55 V,扫描速率为20 mV/s, EIS测试的频率范围为0.01~100000 Hz.

为了进一步探究电极材料的电化学性能,搭建了VRFB单电池系统(Scheme S1,见本文支持信息).将负载电极材料的CF电极作为VRFB的负极,CF为正极,质子交换膜选用Nafion115,电解液由1.7 mol/L的 V^{3+}/V^{4+} (摩尔比1:1)溶于4.7 mol/L H_2SO_4 中组成,使用蓝电测试系统在1.0~1.6 V电压范围进行各项充放电循环测试.电极的具体制备过程为:以炭黑为导电添加剂,PVDF为黏合剂,将70%的电极材料(Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-2)、20%的导电添加剂和10%的黏合剂分散于NMP溶液中,研磨1 h形成浆料.将浆料均匀涂覆在CF上,单侧负载量为2 mg/cm²,在60 °C烘箱中干燥6 h,得到改性电极.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌与结构分析

图1为GO, Nd-MOF, Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2的SEM照片.由图1(A)可见,GO具有明显的褶皱薄片层状结构.由图1(B)可以看出,Nd-MOF呈纳米棒状结构,尺寸在600~900 nm范围内,与文献[22]中样品形貌一致.图1(C)展示了掺杂Co后的Co-Nd-MOF的形貌,与前驱体Nd-MOF相比,未见显著变化,仍然保持棒状结构,尺寸有所缩小^[23],在500~700 nm范围内.由图1(D)可见,不同尺寸的Co-Nd-MOF纳米棒嵌入在GO片层之间,GO的片层结构对Co-Nd-MOF纳米棒形成物理分隔.这种分隔作用能够阻止Co-Nd-MOF纳米棒之间的过度聚集,减少团聚现象,即为GO的屏蔽作用.同时也揭示了Co-Nd-MOF在GO表面生长过程中,Co-Nd-MOF中的金属离子(Nd^{3+} , Co^{2+})与GO表面的含氧官能团(如羟基、羧基等)发生金属-氧键合.这种化学界面耦合作用为异质结构的稳定奠定了基础^[19].

为了进一步研究Co-Nd-MOF/GO-2复合材料的微观形貌,对其进行TEM测试(图2).从图2(A)可以看出,Co-Nd-MOF/GO-2主要呈纳米棒状结构,同时也可以观察到GO薄层的存在.图2(B)更加清楚地显示了纳米棒状结构Co-Nd-MOF嵌入在GO的薄层当中,与SEM照片[图1(D)]形成对应.图2(C)展示了纳米棒状结构的具体形态和GO的褶皱片层结构.图2(D)中晶格间距为0.31 nm的点阵条纹对应于Co-Nd-MOF/GO-2的(101)晶面^[22].

通过XPS对Nd-MOF、Co-Nd-MOF及Co-Nd-MOF/GO-2的元素组成和化学结构进行了研究.从XPS全谱可见,在Nd-MOF、Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2的表面均存在C, O和Nd元素[图3(A)].同

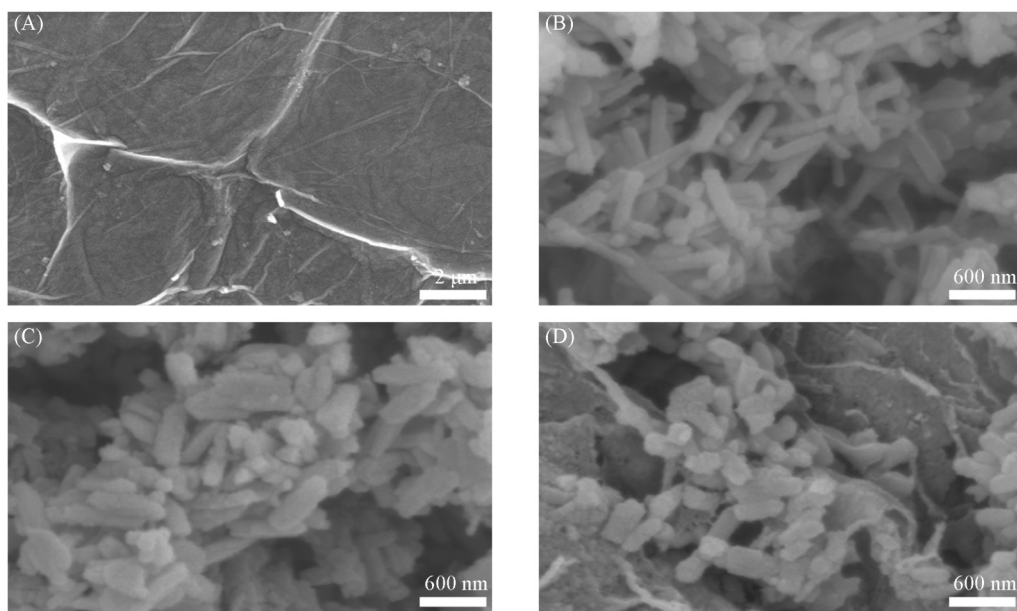


Fig. 1 SEM images of GO(A), Nd-MOF(B), Co-Nd-MOF(C) and Co-Nd-MOF/GO-2(D)

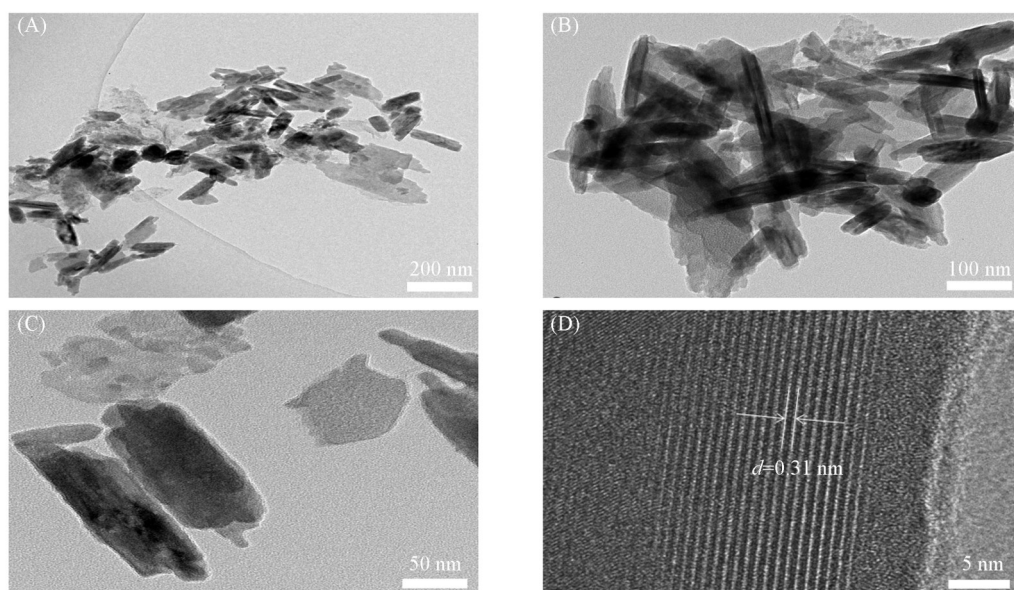


Fig. 2 TEM images(A, B, C) and HRTEM image(D) of Co-Nd-MOF/GO-2

时, 由于Co的掺杂量相对较低, 在Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2中仅观察到了较弱的 Co_{2p} XPS峰. 掺杂Co后, $\text{Nd}_{3d_{5/2}}$ XPS特征峰强度减弱, 这表明在Co-Nd-MOF中部分 Nd^{3+} 被 Co^{2+} 所取代, 导致自由空穴增加, 因此提升了Nd-MOF的导电性^[24]. 对Co-Nd-MOF/GO-2复合材料的XPS谱进行分峰拟合, C_{1s} 精细XPS谱[图3(B)]在284.63 eV处存在代表PTA配体中苯环 $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 的特征峰以及289.18 eV处代表羧基的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的特征峰, 在286.28 eV处存在 $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰^[25]. 在Co-Nd-MOF/GO-2的 Co_{2p} 轨道精细XPS谱图[图3(C)]中, 在781.70和797.20 eV附近存在两个主峰, 分别对应于Co的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 两峰之间15.50 eV的结合能宽度对应于 Co^{2+} 的氧化态, 并且在786.90和802.40 eV处存在Co的卫星峰^[26,27]. 对于Nd的 $3d$ 轨道的精细XPS谱图[图3(D)], 两个主要峰的中心分别位于982.94和1005.15 eV处, 分别为 $\text{Nd}_{3d_{5/2}}$ 和 $\text{Nd}_{3d_{3/2}}$ 的峰, 在978.27 eV处的峰为Nd的卫星峰, 这与文献^[28]的典型值一致. Nd-MOF的 O_{1s} 精细XPS谱图[图3(E)]可拟合成3个峰, 分别在529.48, 531.48和532.53 eV

处, 代表 $\text{Nd}=\text{O}/\text{Nd}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的特征峰^[22]. Co-Nd-MOF 的 O_{1s} 精细 XPS 谱图[图 3(F)] 与 Nd-MOF 相比在 530.02 eV 处存在 $\text{Co}-\text{O}$ 的特征峰, 表明 Co 有效掺杂在 Nd-MOF 中^[28]. 以上分析证实了 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料的成功制备.

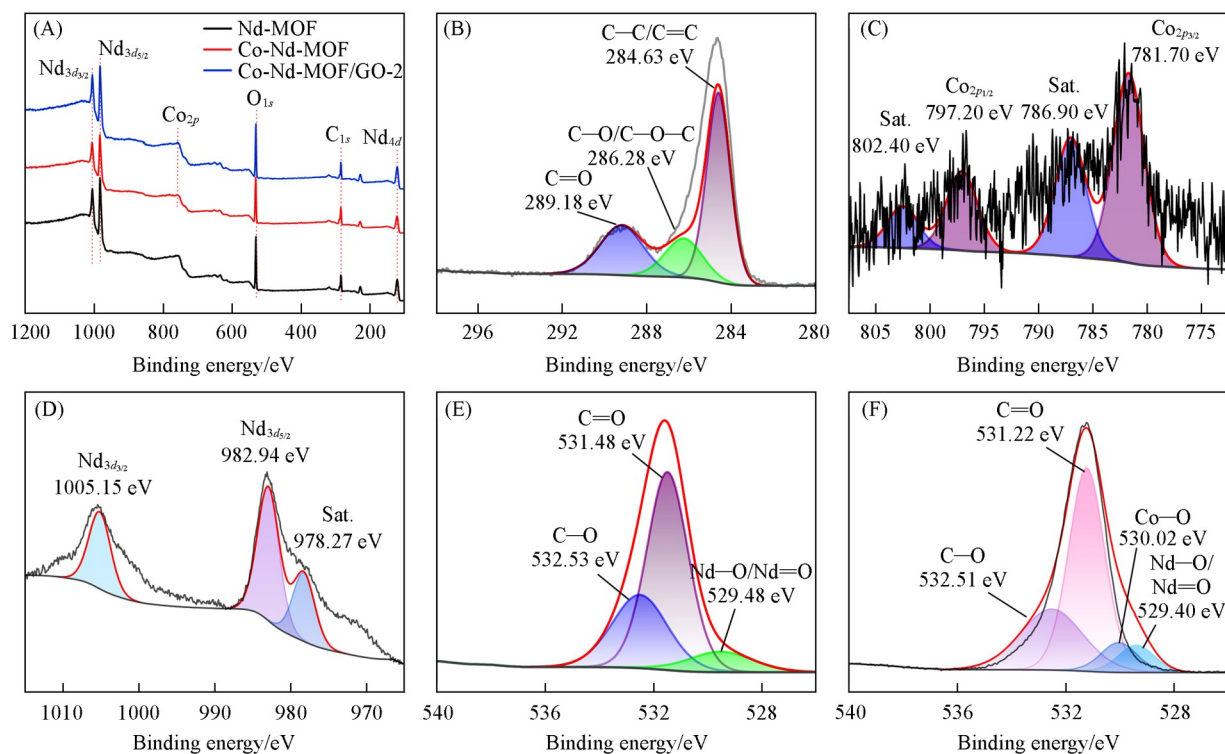


Fig. 3 Survey XPS spectra of Nd-MOF , Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2 (A), C_{1s} (B), Co_{2p} (C) and Nd_{3d} (D) high-resolution XPS spectra of Co-Nd-MOF/GO-2 , O_{1s} high-resolution XPS spectra of Nd-MOF (E) and Co-Nd-MOF (F)

为了探究 Nd-MOF , Co-Nd-MOF 及 Co-Nd-MOF/GO-2 的表面性质, 在 $3800\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 范围内对材料进行了 FTIR 光谱测试(图 4). 在 GO 的 FTIR 光谱中, 3443.5 , 1647.0 , 1626.8 , 1118.6 和 1021.6 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于石墨碳层上水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动、羰基和羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动、石墨碳环结构中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动、羟基或羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸振动及环氧基中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的弯曲振动^[29,30]. 在 Nd-MOF 的 FTIR 光谱中, 3476.1 和 3609.7 cm^{-1} 处出现了 Nd-MOF 中未结合 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动特征峰, 表明生成的 Nd-MOF 材料中还存在未参与反应的水分子^[31]; 1560.1 和 1410.4 cm^{-1} 处的特征峰归属于与 Nd^{3+} 结合的 $\text{C}-\text{O}$ 的不对称和对称伸缩振动, 1510 cm^{-1} 处的特征峰可归因于苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, $752.2\sim 1140.2\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰归属于 $\text{C}-\text{H}$ 键的平面内弯曲振动和平面外伸缩振动^[32,33], 在 $600.7\sim 679.8\text{ cm}^{-1}$ 范围内还出现了 $\text{Nd}-\text{O}$ 伸缩振动的特征峰. 以上结果可以证明 Nd^{3+} 与 PTA 配位^[34,35]. 与 Nd-MOF 相比, Co-Nd-MOF 的特征峰位置没有明显变化. 在 595.8 cm^{-1} 处新增了 $\text{Co}-\text{O}$ 的伸缩振动特征峰^[36], 峰的强度较弱是由于材料制备过程中 Co 的掺杂量较少; $1419.4\sim 1523.1\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰强度有所减弱, 这与 Co 和 Nd-MOF 之间的相互作用有关; $2920.8\sim 3606.7\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰相较 Nd-MOF 有所减弱, 归因于 Co-Nd-MOF 材料中未参与反应的水分子减少^[37]. 在 Co-Nd-MOF/GO-2 的 FTIR 光谱中, 3360.4 cm^{-1} 处出现的特征峰归属为 GO 的石墨碳层上水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动, 表明 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料中 GO 的存在. 与 Nd-MOF 相比, Co-Nd-MOF/GO-2 的 $\text{C}-\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰存在明显的位移, 从 1560.1 和 1410.4 cm^{-1} 处分别移动到 1647.0 和 1386.5 cm^{-1} , 这是由于 PTA 中的苯环结构与 GO 发生了分子间偶极-偶极相互作用^[38]. 其余峰位置与 Co-Nd-MOF 基本保持一致. 上述分析证实了 Co-Nd-MOF/GO-2 的成功制备.

利用 XRD 分析了 Nd-MOF , Co-Nd-MOF 及 Co-Nd-MOF/GO-2 的晶体结构(图 5). 插图为 GO 的 XRD

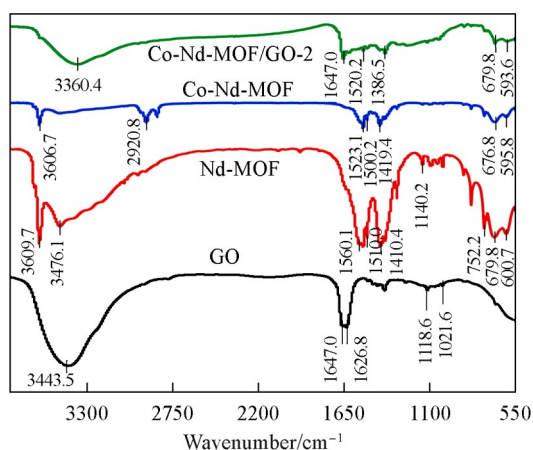


Fig. 4 FTIR spectra of GO, Nd-MOF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2

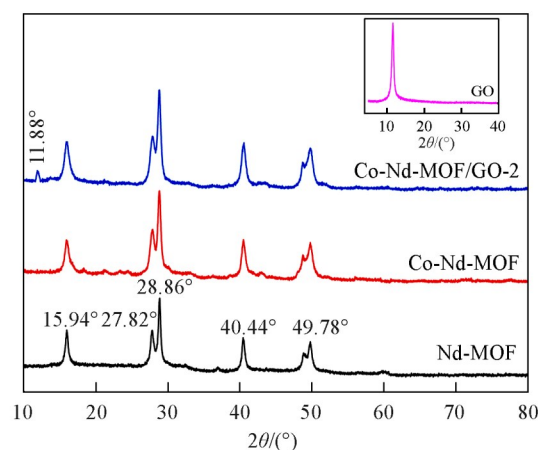


Fig. 5 XRD spectra of GO (inset), Nd-MOF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2

谱图, 其在 $2\theta=11.56^\circ$ 出现一个代表 GO (001) 晶面的衍射峰, 经布拉格方程计算得到 GO 层间距为 0.764 nm, 大于标准石墨的层间距 (0.335 nm), 表明石墨结构被破坏, 层间距扩大. Nd-MOF 在 $2\theta=15.94^\circ$, 27.82° , 28.86° , 40.4° 和 49.78° 处存在明显且尖锐的衍射峰, 分别对应 Nd-MOF 相的 (001), (110), (101), (111) 和 (035) 晶面, 表明所制备的 Nd-MOF 晶体结构有序, 晶格间排列规整, 且结晶质量高, 这与文献结果一致^[15,19,22]. 在 Co-Nd-MOF 中没有检测到杂质峰, 且其与 Nd-MOF 保持相似的晶体结构, 这意味着 Co 掺杂并没有改变原始的 Nd-MOF 结构^[16], 与其 SEM 照片 [图 1(C)] 对应. Co-Nd-MOF/GO-2 的 XRD 谱图在 $2\theta=11.88^\circ$ 处存在一个新的衍射峰, 为 GO 的特征衍射峰, 同时, Co-Nd-MOF/GO-2 的所有衍射峰位置均与 Co-Nd-MOF 的高度一致, 表明主体结构未发生改变. 此外, Co-Nd-MOF/GO-2 的衍射峰强度有所增强, 反映其结晶度和刚性相较于 Nd-MOF 和 Co-Nd-MOF 有所提升. 这证实了 GO 对 Co-Nd-MOF 的成功改性^[19,39].

2.2 电化学性能

为探究 Co 掺杂和进一步复合 GO 对 Nd-MOF 导电性能的提高作用, 通过三电极系统对所制备的 Nd-MOF, Co-Nd-MOF 和 Co-Nd-MOF/GO 复合材料的电化学性能进行测试. 图 6 为 5 种材料的 CV 曲线. 可见, 所有样品均呈现一对明显的氧化还原峰, 表示均为可逆反应, 同时 CV 曲线重叠良好, 表明 Co-Nd-MOF 和 Co-Nd-MOF/GO 保持了与 Nd-MOF 前驱体相似的电化学特性, 循环稳定性较高^[40]. 如表 1 所示, Nd-MOF 显示出较低的峰值电流差 (ΔI_p), 峰值电流比 (I_{pa}/I_{pc}) 也远大于 1, 这些数据表明 Nd-MOF 存在导电性差, 可逆性不足的问题, 同时较大的 ΔE_p 也显示其能斯特反应体系的极化程度较严重. Co-Nd-MOF 的 ΔI_p (4.00 mA) 约为 Nd-MOF (2.65 mA) 的 1.5 倍, 这表明 Co 掺杂有效调控了 Nd-MOF 的电子结构, Co^{2+} 和 Nd^{3+} 电子结构的差异使两者在电子传递中形成互补路径, 减少电子的传输阻力, 为电荷转移提供更高效率的通道; 另外, Co^{2+} 的掺杂使 Nd^{3+} 和 Co^{2+} 与有机配体形成协同配位, 通过 M—O 键 (M=Nd, Co) 的共同作用增强框架的稳定性, Co^{2+} 也可以作为氧化还原反应活性中心, 增加了氧化还原反应活性点数量, 促进了氧化还原反应的动力学过程, 从而显著提升了材料的导电性及电荷存储与传输能力^[16,18]. Co-Nd-MOF 的 ΔE_p 和 I_{pa}/I_{pc} 相比于 Nd-MOF 也得到明显改善, 说明 Co 的掺杂使得 Nd-MOF 材料的可逆性增强, 极化程度减弱. 图 6 中 Co-Nd-MOF/GO 显示出更大的积分面积, 表明其比电容更

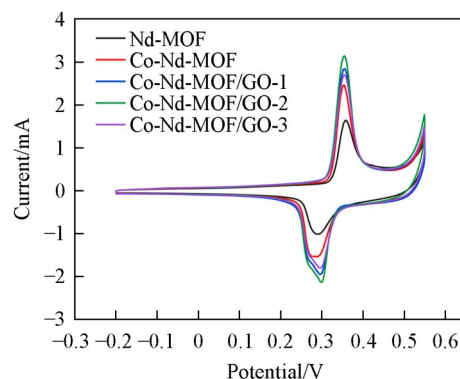


Fig. 6 CV curves of Nd-MOF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-1, Co-Nd-MOF/GO-2 and Co-Nd-MOF/GO-3

Table 1 CV parameters of Nd-MOF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-1, Co-Nd-MOF/GO-2 and Co-Nd-MOF/GO-3

Sample	$\Delta I_p/\text{mA}$	$\Delta E_p/\text{V}$	I_{pa}/I_{pc}
Nd-MOF	2.65	0.068	1.62
Co-Nd-MOF	4.00	0.064	1.59
Co-Nd-MOF/GO-1	4.79	0.072	1.48
Co-Nd-MOF/GO-2	5.27	0.056	1.47
Co-Nd-MOF/GO-3	4.50	0.059	1.50

高, 存储电子的能力更强^[41]. 由表1还可见, 复合不同比例GO的Co-Nd-MOF材料的 ΔI_p 均高于Nd-MOF和Co-Nd-MOF, 且 I_{pa}/I_{pc} 均更接近1, 这些结果共同表明, GO的复合有效提升了Co-Nd-MOF材料的导电性和电荷转移可逆性. 这归因于GO本身具有较高的导电性, GO的引入使Co-Nd-MOF团聚程度降低, 比表面积变大, 拥有更多的反应活性位点, GO与Co-Nd-MOF复合产生的协同效应也加速了电荷和离子的传输, 导电性能得到较大提升. 其中, 当投入GO的质量分数为12%时, Co-Nd-MOF/GO-2的 ΔI_p 最高, 较Nd-MOF提升2.62 mA, 约为Nd-MOF的2倍, 导电性最强, 同时, 其 ΔE_p 为0.056 V(较Nd-MOF降低了12 mA)、 I_{pa}/I_{pc} 为1.47, 均低于其它材料, 表明GO比例下的该复合材料具有最低的极化程度和最优异的可逆性^[18].

通过EIS进一步分析材料的电化学性能, 图7为所有样品的Nyquist图和EIS谱的等效电路图. 所有样品均呈现高频区的半圆形和低频区的斜线, 高频区的半圆与实轴的截距为内阻(R_s), 半圆的直径为电荷转移电阻(R_{ct}), R_{ct} 反映了氧化还原反应进行时电荷穿过电极和电解质两相界面的转移过程的阻力, 低频区的斜线斜率代表Warburg阻抗(W), 即电解液离子在电极材料界面扩散过程的电阻^[42]. 通过等效电路进行模拟得到的结果列于表2. 可见, Nd-MOF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-1, Co-Nd-MOF/GO-2和Co-Nd-MOF/GO-3的 R_{ct} 分别为0.616, 0.582, 0.525, 0.397和0.416 Ω . Co-Nd-MOF在高频区的半圆直径小于Nd-MOF, 说明Co掺杂后, Co^{2+} 取代部分 Nd^{3+} , 增加了材料的未成对电子浓度, 这些未成对电子通过促进离子吸附和氧化还原反应, 增强电荷存储能力, 降低了电荷转移电阻, 使Co-Nd-MOF电荷传输速率增大^[17]. 复合GO后, Co-Nd-MOF-GO复合材料相比于Co-Nd-MOF呈现出更小的半圆直径, 其中Co-Nd-MOF/GO-2的半圆直径最小, 表明其具有最低的 R_{ct} (相较于Nd-MOF降低35.5%), 同时, 低频区斜线斜率较其它样品更大, 表示活性物质扩散过程更快, Warburg阻抗更小, 表现出最优异的电化学性能, 这与CV曲线得到的结果一致. 这归因于GO具有高比表面积和含氧官能团, 能为Co-Nd-MOF提供活性位点, 促进氧

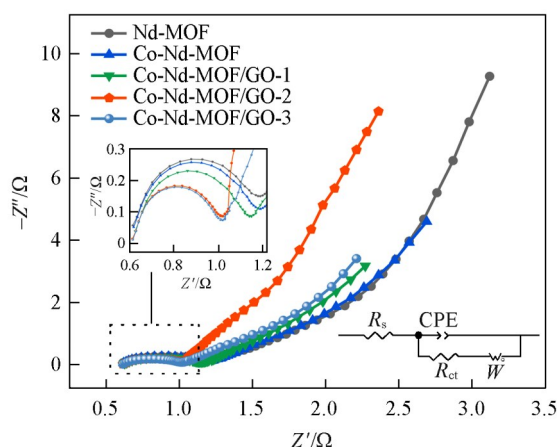


Fig. 7 EIS curves of GO, Nd-MOF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-1, Co-Nd-MOF/GO-2 and Co-Nd-MOF/GO-3

Inset: the equivalent circuit diagram.

Table 2 EIS fitting parameters of Nd-MOF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-1, Co-Nd-MOF/GO-2 and Co-Nd-MOF/GO-3 composite materials

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
Nd-MOF	0.614	0.616
Co-Nd-MOF	0.618	0.582
Co-Nd-MOF/GO-1	0.625	0.525
Co-Nd-MOF/GO-2	0.613	0.397
Co-Nd-MOF/GO-3	0.614	0.416

化还原反应的发生,同时GO还能增强电极材料在电解液中的润湿性,使电解液充分与电极接触,加快传质过程,进一步提高复合材料的电化学性能^[43].基于CV和EIS分析筛选出了电化学性能最佳的Co-Nd-MOF/GO-2,并选取该材料进行液流电池测试.

2.3 液流电池测试分析

为深入评估所制备电极材料的电化学性能及对VRFB中 V^{2+}/V^{3+} 氧化还原电对的催化活性,分别将Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2复合材料涂覆于CF表面作为负极材料,以CF为正极材料,组装了VRFB,并评估其性能.

图8(A)示出了在 50 mA/cm^2 电流密度下,基于CF,Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2电极电池的恒流充放电(GCD)曲线.可见,放电时间顺序为Co-Nd-MOF/GO-2>Co-Nd-MOF>CF,表明在同等条件下,改性电极(Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2)的比容量均优于未改性CF电极,Co-Nd-MOF/GO-2电极的充放电时长约为CF的4.5倍,且展现出最高的比容量^[44].这主要归因于Co-Nd-MOF存在不饱和金属配位点,这些位点为 V^{2+}/V^{3+} 氧化还原电对提供了稳定的活性位点^[45],而GO本身具有良好的导电性,复合GO后,Co-Nd-MOF/GO-2能够增强棒状Co-Nd-MOF结构的导电性,促进电荷传输,使改性后的Co-Nd-MOF/GO-2电极在相同的条件下释放更多的电能^[19].Co-Nd-MOF/GO-2的充放电时间随电流密度的减小而增大[图8(B)],即VRFB的电池容量随之增大.在较大的电流密度下,电极表面的反应速率加快,导致电极材料内部的电化学活性位点不能充分利用,浓差极化和电化学极化都会加强,这使得VRFB的充放电效率降低,充放电时间减少.在 140 mA/cm^2 电流密度下,Co-Nd-MOF/GO-2电池的充放电时间仍然约为 50 mA/cm^2 电流密度下CF的2.2倍,表现出优异的电容量,这反映了改性后的电极极化现象得到了改善.从微观层面上分析,Co和Nd的电子耦合效应可提升 V^{2+}/V^{3+} 的电化学活性,适量GO的复合增加了电极的表面积和孔隙体积,促进了电荷转移,提升了材料存储和释放电荷的能力,从而改善了电极的电化学性能^[19].

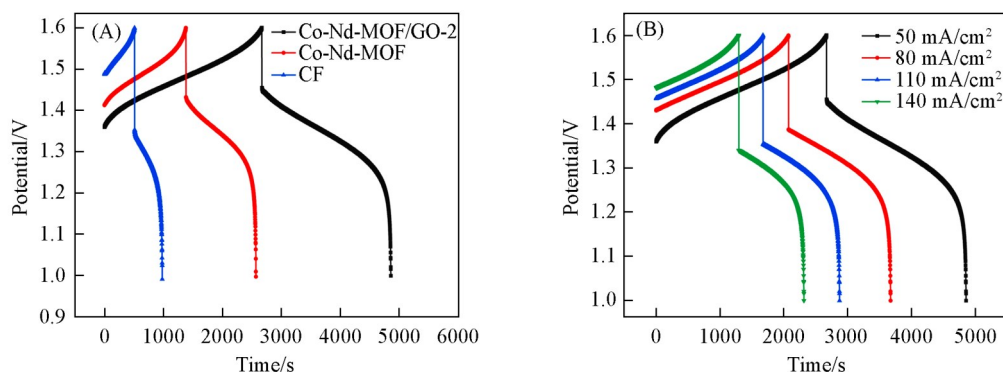


Fig. 8 GCD curves of CF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2 at 50 mA/cm^2 (A) and Co-Nd-MOF/GO-2 at different current densities(B)

图9(A)~(C)分别示出了CF,Co-Nd-MOF,Co-Nd-MOF/GO-2复合材料修饰的电极在 $50\sim 140\text{ mA/cm}^2$ 电流密度时的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE).各项效率分别由式(1),式(2)和式(3)计算得出.可见,在所有电流密度下,Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2复合材料修饰电极电池的CE,VE和EE均优于CF电池,电极改性后的VRFB表现出优异的电化学性能.CF和改性后电极的CE随着电流密度的增加而增大,这主要归因于随着电流密度的增加,充放电时间缩短,快速充放电过程使得自放电等副反应难以充分进行^[46].在电流密度为 50 mA/cm^2 时,CF及两种修饰电极的VE和EE均处于最大值,随着电流密度的增加,VE和EE逐渐降低,这归因于电流密度增加使极化现象更严重,极化的加重使电极反应的活化能升高;另一方面,电流密度的增加使电池内部的欧姆电阻产生的压降也增大,最终使得充电电压升高,放电电压降低,VE和EE降低.在电流密度为 50 mA/cm^2 时,Co-Nd-MOF和Co-Nd-MOF/GO-2修饰电极的VE相较于CF电极分别提高了2.2%和4.4%,EE分别提

高了 2.9% 和 6.2%，Co-Nd-MOF/GO-2 改性电极表现出最优的 VE 和 EE。在电流密度为 140 mA/cm² 时，Co-Nd-MOF/GO-2 改性电极的电化学性能优势更加明显，相比于 CF 电极，VE 和 EE 分别提高了 9.2% 和 10.0% (具体值分别为 84% 和 78.1%，仍处较高水平)；相比于 Co-Nd-MOF 修饰的电极，VE 和 EE 分别提高了 4.2% 和 4.6%。在 140 mA/cm² 下测试完成后，随后恢复至 50 mA/cm² 电流密度进行测试，Co-Nd-MOF/GO-2 的 VE 和 EE 分别为 91.0% 和 81.3%，与初始值相比基本保持不变，表明由 Co-Nd-MOF/GO-2 改性电极组装的 VRFB 的电化学储能性能和循环稳定性均有明显提升。

$$CE = \frac{\text{Discharge capacity}}{\text{Charge capacity}} \times 100\% \quad (1)$$

$$VE = \frac{\text{Average discharge voltage}}{\text{Average charge voltage}} \times 100\% \quad (2)$$

$$EE = CE \times VE \quad (3)$$

图 9(D) 为 VRFB 平均充放电电压拟合曲线。可见，随着电流密度的增加，CF 和 Co-Nd-MOF、Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极的 VRFB 的充电电压逐渐增加，放电电压逐渐降低，过电位逐渐增大，其中，Co-Nd-MOF/GO-2 修饰电极表现出最低过电位，这归因于更多的电化学活性位点加速了 V²⁺/V³⁺ 氧化还原反应。平均充放电电压拟合曲线的斜率分别为充电电阻和放电电阻，斜率的倒数即为充放电过程的电导，具体数据列于表 3。Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极在充放电过程中拥有最小内阻，同时，其充电电导提升至 1.59 S，放电电导提升至 1.22 S，显著高于 CF 电极 (0.8 S 左右)。

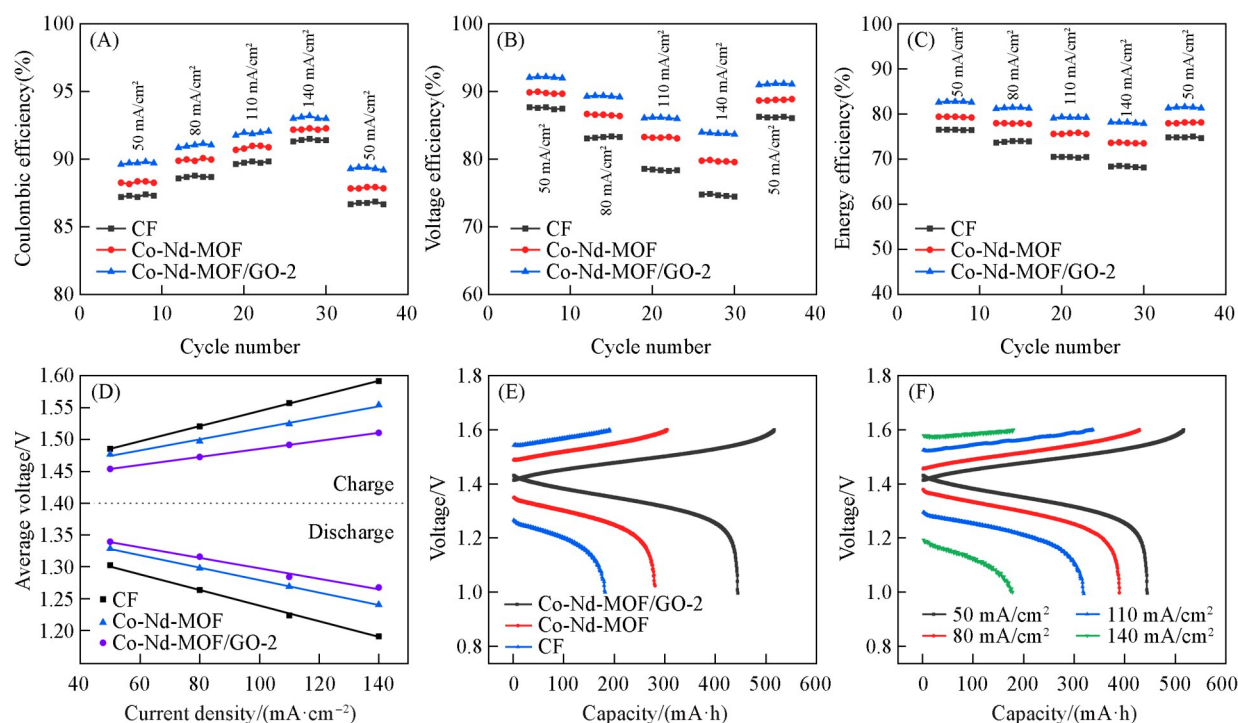


Fig. 9 CE(A), VE(B), EE(C), average charge-discharge voltage(D) of CF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2 at different current densities, charge-discharge curves of CF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2 at 50 mA/cm²(E), charge-discharge curves of Co-Nd-MOF/GO-2 under different current densities(F)

在电流密度 50 mA/cm² 下 CF, Co-Nd-MOF, Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极的 VRFB 的充放电曲线和不同电流密度下 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极的 VRFB 的充放电曲线分别如图 9(E) 和 (F) 所示。可见，在相同电流密度下，Co-Nd-MOF/GO-2 修饰电极的充电电压最低，放电电压最高，其充电电压相比于 Co-Nd-MOF 和 CF 分别降低了 74.4 和 128.2 mV，放电电压分别提高了 64.8 和 147.2 mV，过电位分别降低了 123.5 和 259.7 mV，放电容量分别提高了 164 和 263 mA·h。随着电流密度的增大，Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极的充电电压升高，放电电压降低，放电容量降低，但在

110 mA/cm²下的放电容量仍然高于 50 mA/cm²下 Co-Nd-MOF 和 CF 的放电容量, 表明 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料修饰电极具有更高的能量密度, 是一种优异的 VRFB 电极改性材料^[37].

Table 3 Charge-discharge internal resistance and conductivity of CF, Co-Nd-MOF and Co-Nd-MOF/GO-2 electrodes

Sample	Charging resistance/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Conductance/S	Discharging resistance/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Conductance/S
CF	1.19	0.84	1.22	0.82
Co-Nd-MOF	0.87	1.15	0.98	1.02
Co-Nd-MOF/GO-2	0.63	1.59	0.82	1.22

为了进一步探究 Co-Nd-MOF/GO-2 复合材料的循环稳定性, 在电流密度 80 mA/cm²下, 通过 100 次循环, 对 Co-Nd-MOF/GO-2 修饰电极的 VRFB 循环稳定性展开研究. 两种 VRFB 的循环测试结果如图 10 所示. 空白 VRFB (CF 作为电极材料) 的平均 EE 为 71.34%, EE 衰减率为 2.3%; 而 Co-Nd-MOF/GO-2 基 VRFB 的平均 EE 为 80.23%, EE 衰减率为 1.15%. 循环 200 次后, 空白 VRFB 的 EE 显著下降, Co-Nd-MOF/GO-2 基 VRFB 的 EE 则基本保持稳定. 上述结果表明, Co-Nd-MOF/GO-2 基 VRFB 具备更优异的循环稳定性.

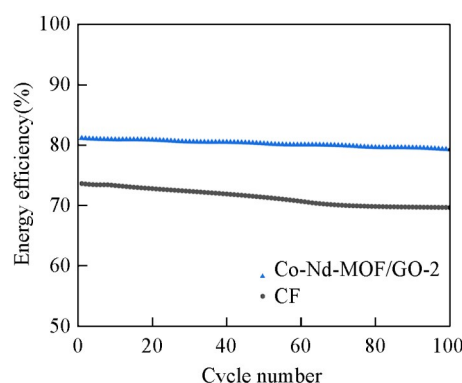


Fig. 10 EE for VRFB with CF and Co-Nd-MOF/GO-2 at 80 mA/cm² for 100 cycles

3 结 论

以不同比例 GO 与掺杂 Co 的 Nd-MOF 复合, 经水热法制备 Co-Nd-MOF/GO 复合电极材料. 电化学性能测试结果显示, Co-Nd-MOF 和 Co-Nd-MOF/GO 的性能均优于 Nd-MOF 前驱体, 其中, Co-Nd-MOF/GO-2 表现最佳: ΔI_p 较 Nd-MOF 提升 2.62 mA, ΔE_p 降低 12 mV, R_{ct} 降低 35.5%. VRFB 循环测试中, 该材料修饰电极在 50 mA/cm² 下充放电时长约为 CF 的 4.5 倍; 在 140 mA/cm² 电流密度下, VE, EE 分别达 84% 和 78.1%, 仍处较高水平. 其优异的电催化活性源于 3 个方面: (1) Nd 的多氧化态提供额外电荷储存位点, 大半径 Nd 离子与 PTA 形成强配位键, 构建了稳定的 MOF 结构, 并与 Co 协同提升性能; (2) Co 掺杂引入了额外的氧化还原活性中心, 形成导电通道, 且 Co 与 PTA 的强配位键加固了 MOF 骨架, 增强了循环稳定性; (3) GO 的高导电性与二维结构提供了高效的电子传输通道, 减少了 Co-Nd-MOF 的团聚, 其亲水性增大了材料与电解液的接触面积, GO 与 Co-Nd-MOF 协同促进 V²⁺/V³⁺ 吸附扩散, 提升离子电导率, 进而提升材料整体的电化学性能. Co-Nd-MOF/GO-2 修饰 VRFB 电极在提升 VRFB 性能上具有应用前景. 该研究为 VRFB 电极材料的优化设计提供了新思路, 也为推动液流电池在大规模储能等领域的实用化进程创造了条件.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250191>.

参 考 文 献

- [1] Huangyang X., Wang H., Zhou W., Deng Q., Liu Z., Zeng X. X., Wu X., Ling W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(25), 32189–32197
- [2] Liu L., Zhang X., Zhang D., Zhang K., Hou S., Wang S., Zhang Y., Peng H., Liu J., Yan C., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *473*, 145454
- [3] Zhang X., Liu L., Zhang K., Zhang D., Hou S., Zhao J., He H., Wu X., Liu J., Yan C., *Energy Storage Mater.*, **2024**, *69*, 103442
- [4] Jeong K. I., Jeong J. M., Oh J., Lim J. W., Kim S. S., *Compos. B: Eng.*, **2022**, *233*, 109657
- [5] Wang Y. P., Mu A., Wang W. Y., Yang B., Wang J. H., *ChemSusChem*, **2024**, *17*(14), e202301787

- [6] Ji J., Noh C., Shin M., Shin M., Oh S., Chung Y., Kwon Y., Kim D. H., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *611*, 155665
- [7] Wang R., Wang Z., Yin Q., Liu H., Liu T., Cao R., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 964—969
- [8] Zhong K., Lin J., Zheng L., Huang X., Qian X., *Ind. Crops Prod.*, **2024**, *216*, 118802
- [9] Li Y., Shan Y., Pang H., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*(9), 2280—2286
- [10] Huo R., Yang Z., Xing S., Cheng J., Wang D. L., Hao Y., Zhou N., Li X., Liu H., Li C., *J. Rare Earths*, **2025**, doi: 10.1016/j.jre.2025.07.020
- [11] Sangeetha S., Krishnamurthy G., *Bull. Mater. Sci.*, **2020**, *43*(1), 269
- [12] Dileep N. P., Patel J., Pushkar Y., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*(18), 8050—8058
- [13] Zhou R., Liu L. Z., Pang Y. H., Shen X. F., *Microchem. J.*, **2024**, *197*, 109862
- [14] Dai H., Xu Y., Han Y., Han Y., Sun S., Zhang X., Xiong F., Huang C., Fang C., Hang J., Chu P. K., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(24), 29170—29177
- [15] Bakhshi A., Saravani H., Sargazi G., Shahbakhsh M., *J. Appl. Electrochem.*, **2021**, *51*, 399—410
- [16] Zhao S., Zeng L., Cheng G., Yu L., Zeng H., *Chin. Chem. Lett.*, **2019**, *30*(3), 605—609
- [17] Raissa, Septiani N. L. W., Wustoni S., Failamani F., Wehbe N., Eguchi M., Nara H., Inal S., Suendo V., Yulianto B., *J. Power Sources*, **2024**, *603*, 234423
- [18] Hong J., Park S. J., Kim S., *Electrochim. Acta*, **2019**, *311*, 62—71
- [19] Siddiqui R., Rani M., Shah A. A., Razaq A., Iqbal R., Neffati R., Arshad M., *Mater. Sci. Eng. B*, **2023**, *295*, 116530
- [20] Wang J. R., Li C. L., Cheng J. H., Hao Y. L., Zhou N., Yang P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230410(王佳瑞, 李春丽, 程佳豪, 郝亚玲, 周楠, 杨鹏. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230410)
- [21] Zhang H. Y., Li C. L., Xu B., Li X. H., Tong L., Qiu G. M., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2023**, *42*(5), 2606—2615(张浩月, 李春丽, 徐博, 李筱贺, 仝玲, 邱广明. 化工进展, **2023**, *42*(5), 2606—2615)
- [22] Qian X., Zhao S., Hao Q., Jin L., Zhang K., Li B., *Dalton Trans.*, **2024**, *53*(28), 11938—11951
- [23] Jin X., Liu D., Hou S., Ge Q., Zhao Z., Zhang Z., Zhu Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, *672*, 160841
- [24] Wang J., Zhong Q., Xiong Y., Cheng D., Zeng Y., Bu Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *483*, 1158—1165
- [25] Li X., Zhang L., Ding Z., He Y., *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, *799*, 617—624
- [26] Du W., Bai Y. L., Yang Z., Li R., Zhang D., Ma Z., Yuan A., Xu J., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*(9), 2309—2313
- [27] Si X., Huang Y., Han M., Luo L., *Molecules*, **2025**, *30*(1), 180
- [28] Liang H., Wang S., Lu S., Xu W., Zhou M., *Materials*, **2023**, *16*(4), 1694
- [29] Amirabad T. N., Ensaifi A. A., Mousaabadi K. Z., Rezaei B., Demir M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, *48*(76), 29471—29484
- [30] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N. M., Alemzadeh I., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *326*, 1145—1158
- [31] Mirsoleimani-Azizi S. M., Setoodeh P., Zeinali S., Rahimpour M. R., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, *6*(5), 6118—6130
- [32] Oh H. J., Kim S., *Carbon Lett.*, **2022**, *32*(1), 273—283
- [33] Bouider B., Haffad S., Bouakaz B. S., Berd M., Ouhnia S., Habi A., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2023**, *33*(12), 4001—4011
- [34] Feng S., Ding W., Zhang Y., Wu J., Zou Z., Wu T., Tang Q., *J. Solid State Chem.*, **2021**, *303*, 122508
- [35] Munawar T., Bashir A., Nadeem M. S., Mukhtar F., Manzoor S., Ashiq M. N., Khan S. A., Koc M., Iqbal F., *Fuel*, **2024**, *355*, 129485
- [36] Radhakrishnan S., Selvaraj S. C., Kim B. S., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *605*, 154691
- [37] Zhou N., Cheng J., Li C., Yang Z., Li X., Liu H., *Ionics*, **2025**, doi: 10.1007/s11581-025-06173-9
- [38] He S., Li Z., Ma L., Wang J., Yang S., *New J. Chem.*, **2017**, *41*(23), 14209—14216
- [39] Chen L., Yu Z., Yin D., Cao K., Xie C., Zhu L., Jiang Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, *139*(5), 51571
- [40] Lai W., Li X., Li B., Mei J., Zhang X., Guo W., Peng G., Li H., Li X., Yuan J., *J. Solid State Electrochem.*, **2021**, *25*, 1175—1181
- [41] Chavan H. S., Hou B., Ahmed A. T. A., Jo Y., Cho S., Kim J., Pawar S. M., Cha S. N., Inamdar A. I., Im H., Kim H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, *185*, 166—173
- [42] Zhong Y., Cao X., Liu Y., Cui L., Barrow C., Yang W., Liu J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, *561*, 265—274
- [43] Wei L., Li J., Chen R., Wu Q., Li J., *J. Nanopart. Res.*, **2022**, *24*(11), 230
- [44] Wang J. W., Meng T. L., Ma Y. X., Lei L., Li J., Ran F., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2023**, *34*(28), 1920
- [45] Naresh R., Satchidhanandam K., Ilancheran K. R., Ambrose B., Kathiresan M., Ragupathy P., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*(24), 14669—14678
- [46] Hao Y. L., Li C. L., Zhou N., Cheng J. H., Wang J. R., Huo R., Wang D. L., Yang P., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2025**, *44*(9), 5150—5160(郝亚玲, 李春丽, 周楠, 程佳豪, 王佳瑞, 霍蓉, 王德龙, 杨鹏. 化工进展, **2025**, *44*(9), 5150—5160)

(Ed.: Y, K, M)