

一种高容量 π -共轭有机聚合物的制备及在二次水系锌电池正极中的应用

林子睿^{1,2}, 邢耀文^{1,2}, 宋义昊^{1,2}, 桂夏辉^{1,2}

(1. 中国矿业大学炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室,
2. 煤加工与洁净化工程技术研究中心, 徐州 221116)

摘要 π -共轭聚合物由活性有机小分子聚合而成, 具有扩展共轭结构, 能够用于克服活性小分子易溶解、导电性差的缺陷。在可充电水系锌电池(RAZBs)领域, π -共轭聚合物因具有高理论容量而备受瞩目。本文设计合成了一种具有丰富吡嗪基与羰基活性位点的 π -共轭聚合物——聚(5,8-二氮杂-1,4萘醌)[Poly(5,8-diaza-1,4-naphthoquinone), PANQ], 并将其用作 RAZBs 正极活性材料。研究表明, PANQ 具有高放电容量、优良倍率性能与循环稳定性。在 0.2 A/g 电流密度下表现出 443.4 mA·h/g 可逆容量, 对应于 90.5% 的高理论容量利用率; 在 5 A/g 电流密度下循环 1000 次后, 容量保持率为 65%。本文提供了一种具有较大储能潜力的 π -共轭聚合物材料, 为开发高性能 RAZBs 及其它储能元件提供了备选与参考。

关键词 π -共轭聚合物; 水系锌电池; 有机正极; 储能机理; 高容量

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250306

Preparation of a High-capacity π -Conjugated Polymer and Its Application in Rechargeable Aqueous Zinc Battery Cathode

LIN Zirui^{1,2*}, XING Yaowen^{1,2}, SONG Yihao^{1,2}, GUI Xiahui^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, 2. Chinese National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract π -Conjugated polymers constructed from active small molecules exhibit extended conjugated structures, overcoming the solubility and conductivity challenges of small molecules. Along with their high theoretical capacities, such materials have attracted increasing attention as cathodes for rechargeable aqueous zinc batteries (RAZBs). Herein, we designed and synthesized an active-site-rich π -conjugated polymer, poly(5,8-diaza-1,4-naphthoquinone) (PANQ), as a high-performance RAZBs cathode material. The PANQ cathode delivers high discharge capacities, rate capability and cycling stability, achieving a reversible capacity of 443.4 mA·h/g at 0.2 A/g, corresponding to 90.5% of its theoretical capacity, and retaining 65% of its capacity after 1000 discharge-charge cycles. This work demonstrates a promising π -conjugated polymer with efficient energy-storage capability, offering a potential cathode candidate for developing high-performance RAZBs and other energy-storage systems.

Keywords π -Conjugated polymer; Aqueous zinc battery; Organic cathode; Energy storage mechanism; High-capacity

收稿日期: 2025-10-21. 网络首发日期: 2025-12-08.

联系人简介: 林子睿, 男, 博士, 副教授, 主要从事水系电化学储能、电化学离子提取等方面的研究. E-mail: linzrys@cumt.edu.cn

桂夏辉, 男, 博士, 研究员, 主要从事矿物加工、关键金属分离与提取等方面的研究. E-mail: guixiahui1985@163.com

基金项目: 徐州市省市联合基础研究专项资金(批准号: KC25022)、国家自然科学基金(批准号: 52504319)和国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFC2902600, 2023YFE0100600)资助.

Supported by the Xuzhou Provincial-City Joint Basic Research Special Fund, China(No.KC25022), the National Natural Science Foundation of China(No.52504319) and the National Key Research and Development Program of China(Nos.2021YFC2902600, 2023YFE0100600).

近年来,用于平稳风能、太阳能等不稳定能源的大型电化学储能电站得到了快速发展与建设,推动了清洁能源的并网利用^[1,2]。然而,以锂离子电池组为储能元件的储能电站由于锂离子电池热失控问题严重、安全性低等缺陷,导致事故频发,引起人们对于大型储能电站安全性、环保性和经济性的质疑与担忧^[3,4]。可充电水系锌电池(Rechargeable aqueous zinc batteries, RAZBs)利用水系电解液和金属锌负极,具有安全性高、快速充放电能力强、成本低廉等优势,适合作为大型电化学储能电站的储能元件,解决目前储能电站安全性差等问题^[5]。发展 RAZBs 有利于助力电化学储能电站的大规模布设,进一步利用清洁能源,缓解目前世界所面对的环境与能源危机。

锌金属具有在水系电解液中稳定性良好、安全性高、法拉第容量大和氧化还原电位低等优势,是构建 RAZBs 的优选负极材料,开发与之配对的优良正极材料成为提升 RAZBs 性能的关键^[6,7]。以往正极材料的研究主要聚焦于金属氧化物、聚阴离子盐等无机材料,对有机类电极材料的研究相对较少。电化学活性有机化合物具有分子结构可编辑性,能够利用分子工程学设计有效解决在应用中遇到的诸如放电电位低、易溶于电解液、倍率性能差等问题^[8-11]。其中,醌类小分子具有氧化还原可逆性良好、比容量高、合成工艺简单、环境友好等优点,适用于 RAZBs 正极活性材料^[12-15]。Zhao 等^[16]将 4 个苯醌分子相连合成了杯[4]醌正极材料,其具有 335 mA·h/g 的高容量。Kundu 等^[12]利用四氯苯醌分子中氯原子的吸电子作用,将羰基的放电电位由对 Zn²⁺/Zn 1.0 V 提升到 1.1 V。Xia 等^[14]利用茈-4,5,9,10-四酮作为正极材料,在 40 mA/g 电流密度下达到了 336 mA·h/g 的高比容量。然而,小分子有机材料具有导电性差的问题,需要在电极中加入大量导电添加剂(含量大多高于 30%,质量分数),降低正极总体比容量^[16-18]。吡嗪基 π -共价聚合物具有离域 π 电子云作为分子内电子传导路径,同时吡嗪基的氮自由基能够实现分子间的跳跃传导。因此,吡嗪基 π -共价聚合物具有良好的导电性,能够降低正极材料中导电添加剂的比例,提高总体比容量。

本文以四氨基对苯醌(Tetraamino-p-benzoquinone, TABQ)与环己六酮(Cyclohexanone octahydrate, CHHO)为单体,利用临位氨基与羰基间的缩合成环反应,构建了吡嗪单元与对苯醌单元交替以稠环形式链接的直线形 π -共轭聚合物——聚(5,8-二氮杂-1,4-萘醌)[Poly(5,8-diaza-1,4-naphthoquinone), PANQ],并将其作为 RAZBs 的正极材料,探究了该材料的电化学性能。研究结果有助于提升 RAZBs 的储能容量,促进电化学活性有机材料作为 RAZBs 正极的进一步应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

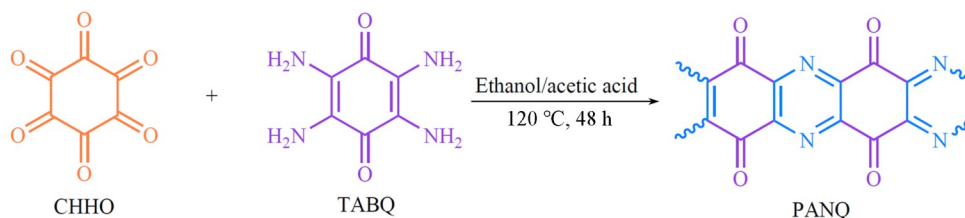
四氯对苯醌(C₆O₂Cl₄, 纯度 98%)、邻苯二甲酰亚氨钾(C₈H₄KNO₂, 纯度 98%)、八水合环己六酮(CHHO, C₆O₆·8H₂O, 纯度 99%)和六水合硫酸锌(ZnSO₄·6H₂O, 分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司;水合肼(N₂H₄·H₂O, 质量分数 40%)、乙醇(C₂H₆O, 质量分数 99.5%)和乙酸(CH₃CO₂, 分析纯),国药集团沪试有限公司;石墨箔,德国 SGL 集团;导电炭黑 Super P(灰分 0.05%),合肥科晶集团;聚四氟乙烯分散液(Polytetrafluoroethylene, PTFE, 质量分数 60%),日本大金工业。

Elementar Unicube 型有机元素分析仪(EA),德国 Elementar 公司;Summit 型傅里叶变换红外光谱仪[FTIR, 配备衰竭全反射(ATR)测试模组]和 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Scientific 公司;Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜[SEM, 配备能谱仪(EDS)],德国 ZEISS 公司;CT-4008Tn 型多通道电池测试系统,深圳新威电池检测设备有限公司;DH7006B 型多通道电化学工作站,江苏东华分析仪器有限公司;TGA/DSC 3+型同步热分析仪,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PANQ 的合成 合成路线如 Scheme 1 所示。首先,参照文献[15]方法合成 TABQ。在 500 mL 耐压瓶中同时加入 1.5 mmol TABQ(252.2 mg)、1.5 mmol CHHO·8H₂O(468.3 mg)和 250 mL 乙醇/乙酸混合溶液(体积比 1:1),随后利用氮气吹扫 5 次替换耐压瓶内气体并密封。反应体系先在室温下搅拌 1 h,之后升温至 120 °C 加热搅拌 48 h。待溶剂热反应结束并冷却至室温后,经离心去除溶剂并依次使

用乙醇和去离子水洗涤固体产物。为了除去水溶性单体与寡聚物，将固体产物在去离子水中透析48 h。纯化后的分散液最终在80 °C下烘干，得到黑色粉末(PANQ, 364.5 mg, 产率68%)。



Scheme 1 Synthesis route of the PANQ

1.2.2 电池组装与电化学性能测试 使用滴涂法制备PANQ正极：以80%(质量分数)PANQ、10%(质量分数)导电剂配比的PANQ电极为例，在2 mL研磨管中封入16 mg PANQ、2 mg Super P、氧化锆研磨珠与300 μL 去离子水，利用高速混匀器震荡球磨6 min。待研磨管冷却至室温后，加入20 μL 0.1 g/mL PTFE乳液并摇匀。取21 μL 浆料滴涂在直径11 mm的圆形石墨箔表面，在室温下干燥得到PANQ正极，PANQ载量为1.1 mg/cm^2 ，图S1(见本文支持信息)为PANQ电极的SEM照片，可见PANQ颗粒在球磨后均匀分散在电极表面。50%PANQ和40%导电剂配比的PANQ电极的制备方法与上述一致，仅在材料配比上有所调整，使PANQ载量一致。利用PANQ正极、铝箔负极、3 mol/L ZnSO_4 电解液与玻璃纤维隔膜组装CR2032型(-)Zn| ZnSO_4 (3 mol/L)|PANQ/C(+)-纽扣电池，利用T形Swagelok模具与额外作为参比电极的标准甘汞电极(Standard calomel electrode, SCE)用于恒电流间歇滴定技术(Galvanostatic intermittent titration technique, GITT)与原位电化学阻抗测试(*in-situ* electrochemical impedance spectroscopy, *in-situ* EIS)。恒电流充放电(Galvanostatic charge-discharge, GCD)测试与GITT利用多通道电池测试系统测试，*in-situ* EIS利用多通道电化学工作站测试。电化学性能与表征测试样品均经过一次放电-充电循环，除去初期电荷转移造成的不可逆容量。比容量采用下式计算：

$$C_m = i_m t \quad (1)$$

式中： C_m ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)为基于正极活性物质的质量比容量； i_m (mA/g)为基于正极活性物质质量的电流密度； t (h)为充电/放电时间。

2 结果与讨论

2.1 PANQ的合成与表征

利用酸性条件下羰基-氨基缩合反应的可逆性，使TABQ与CHHO单体在长时间溶剂热过程中自组装为热力学稳定结构，在摩尔比为1:1条件下形成直线形聚合物^[19]。通过FTIR-ATR分析反应产物的官能团结构(图1)，PANQ在3400~3100 cm^{-1} 范围内存在符合氨基特征的N—H伸缩振动峰及其略微红移的氢键耦合伸缩振动峰^[20]，表明合成得到的PANQ以具有氨基的TABQ单体作为封端。位于1708和1672 cm^{-1} 处的两对红外吸收峰分别归属于C=O和C=N伸缩振动^[21,22]。位于1633~1440 cm^{-1} 范围内复杂的红外吸收峰归属于碳环复杂的骨架振动。

以上官能团信息利用XPS光谱得到进一步确认(图2)， N_{1s} XPS谱图包含具有较高电子云密度(低结合能)、位于吡嗪环中的不饱和N原子与具有高结合能的氨基氮原子[图2(B)]。在中间结合能位置也存在氮原子信号，归属于亚氨基氮原子，表明吡嗪环在反应过程中受到了部分还原。这部分亚氨基中的C—N伸缩振动峰也体现在红外光谱中1144~1094 cm^{-1} 范围内的较弱吸收峰(图1)。 O_{1s} XPS谱图则表明，产物中的氧原子除了归属于羰基之外，在高结

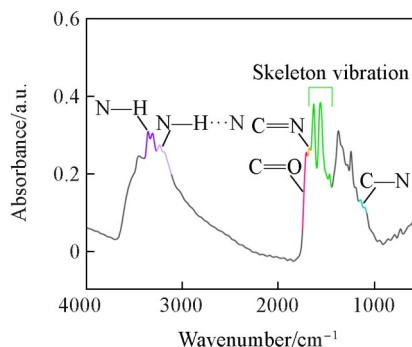


Fig. 1 FTIR-ATR spectrum of as-prepared PANQ

合能位置也存在一种氧原子, 推测其来自于材料所吸附的水分子[图2(A)]. C_{1s} XPS 谱图则依次包含受到氨基给电子作用具有最高电子云密度与最低结合能的端氨基 α 碳原子、位于吡嗪环共轭结构的碳原子, 以及受到氧电负性影响具有最低电子云密度的羰基碳原子[图2(C)].

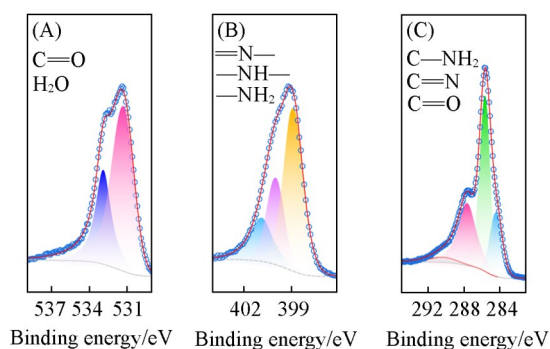


Fig. 2 XPS spectra of O_{1s} (A), N_{1s} (B) and C_{1s} (C) of as-prepared PANQ

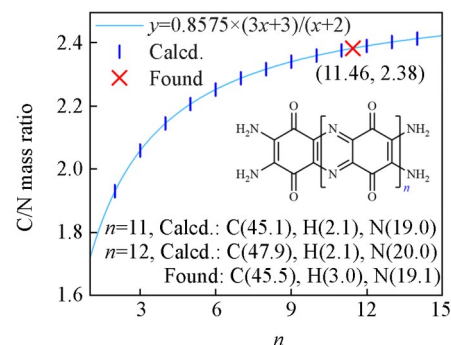


Fig. 3 Relation curve between the C/N mass ratio and the polymerization degree (incorporating expected PANQ structure and EA results)

根据上述表征结果发现, PANQ 具有 TABQ 单体封端特征, PANQ 的 C/N 质量比与聚合度 (n) 间具有如图 3 所示定量关系. 根据 EA 结果可知, 合成得到的 PANQ 以聚体 11 和聚体 12 为主. 结合热重分析测得的 15.42% (质量分数) 含水量 (图 S2, 见本文支持信息), 计算得到聚体 11 与聚体 12 的元素质量比与实测值相吻合, 表明通过 Scheme 1 已成功合成了 PANQ. 由于 PANQ 为直线形分子, 经溶剂热反应聚合析出和烘干团聚过程得到棒状 PANQ 粉末, 如图 S3 (见本文支持信息) SEM 照片所示.

2.2 RAZBs 中 PANQ 正极的电化学性能

根据以上的表征结果, 合成得到的 PANQ 具有 $490 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高理论容量, 得益于丰富的羰基与吡嗪活性位点, 具有作为 RAZBs 正极的应用前景. 图 4(A) 为含 50% PANQ 正极在 RAZB 中不同电流密度下的稳定 GCD 曲线, PANQ 正极在 0.2 A/g 电流密度下表现出 $443.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高放电容量, 对应于 90.5% 的高理论容量利用率. 同时也表现出良好的倍率性能, 在 $0.5, 0.8, 1.0, 2.0$ 和 5.0 A/g 电流密度下分别保有 $380.0, 347.0, 326.5, 291.0, 268.5$ 和 $238.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的稳定放电容量.

由于 PANQ 具有的 π -共轭结构可提供良好的导电性, 在使用了很少导电添加剂的电极中依然能够发挥良好电化学性能. 图 4(B) 比较了含有 50% PANQ 与 80% PANQ 的正极的倍率性能, PANQ 在仅使用 10% 导电添加剂的条件下能够保持出色的容量与倍率性能, 其中, 在 0.2 A/g 电流密度下容量略微减少至 $400.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 而在 5.0 A/g 大电流密度下保有 $187.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 容量 (图 S4, 见本文支持信息). 若考虑整体正极物质质量, 80% PANQ 正极在各个电流密度下的比容量与之前所报道的有机活性物质相比具有明显优势 [图 4(C) 和表 S1, 见本文支持信息] [14, 15, 17, 23-25]. PANQ 良好的导电性还有利于在大载量条件下的实际应用, 如图 S5 (见本文支持信息) 所示, 在活性物质负载量提升至 10.4 mg/cm^2 条件下, PANQ 正极依然能够提供 $354.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高可逆比容量.

PANQ 利用聚合的方式抑制小分子活性物质的溶解问题, 为了验证 PANQ 在水系电解液中的稳定性, 测试了 PANQ-Zn 电池在静置条件下的开路电位变化. 如图 S6(A) (见本文支持信息) 所示, 开路电位首先缓慢小幅度下降, 归因于初期电荷迁移形成电化学双电层的过程, 随后稳定在 1.18 V , 没有明显的自放电现象 [26]. 此外, 对经过了 24 h 静置过程的电池进行循环充放电测试, 如图 S6(B) 所示, 经过长时间静置后的放电容量及循环稳定性也与直接循环测试中所表现的相符, 表明 PANQ 电极材料在静置过程没有明显的损耗.

进一步在 5 A/g 电流密度下测试了 80% (质量分数) PANQ 正极的循环稳定性. 如图 4(D) 所示, 在经过初步循环至稳定状态后表现出优良的长期循环稳定性, 在循环至 1000 次时容量保有 $131 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 为稳定容量的 65%. 循环初期的容量衰减应与水系电解液在电化学过程中产生的活性物种相关, 这些活性自由基能够钝化吡嗪位点还原所产生的氮自由基, 降低氧化还原可逆性 [27, 28]. 此外, 在 3 A/g 电

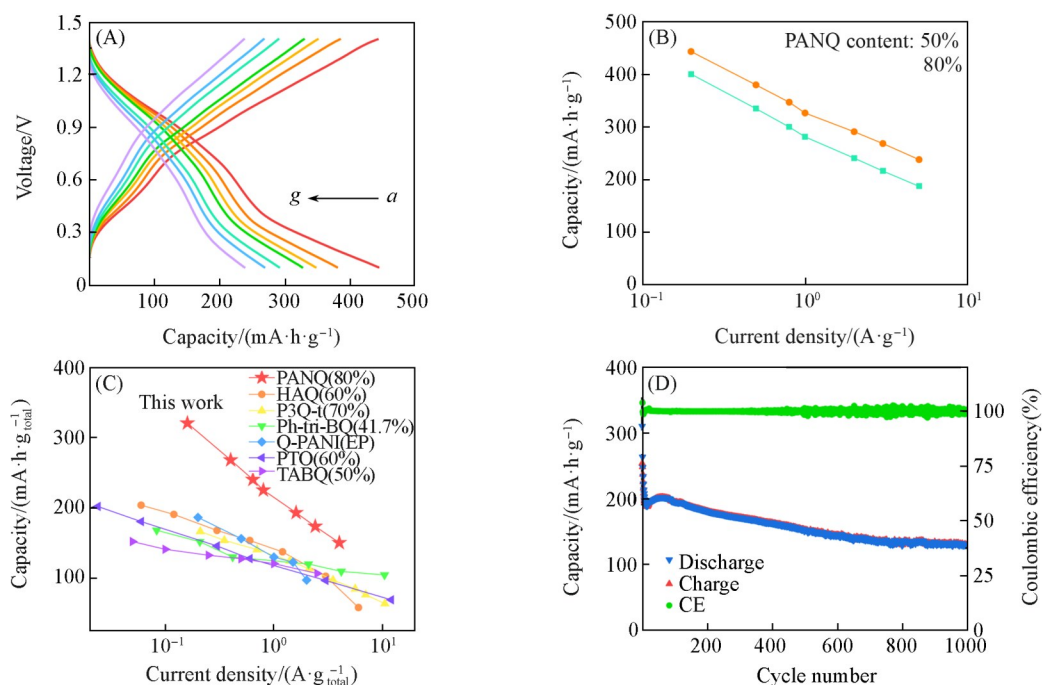


Fig. 4 GCD curves of 50%PANQ RAZBs at various current densities(A), reversible discharge capacities of 50%PANQ RAZBs and of 80%PANQ RAZBs under various current densities(B), comparison of this work with previously reported cathodes(C), capacity and Coulombic efficiency(CE) evolution of 80%PANQ RAZBs at 5 A/g for 1000 cycles(D)

(A) Current density/(A·g⁻¹): a. 0.2, b. 0.5, c. 0.8, d. 1.0, e. 2.0, f. 3.0, g. 5.0. (C) EP denotes electrodeposition of 100%.

流密度条件下也表现出优良循环稳定性, 在循环至500次时保有136.7 mA·h/g的放电容量(图S7, 见本文支持信息).

2.3 RAZBs中PANQ正极的储能机理

电化学性能测试结果表明, PANQ具有高储能容量与理论容量利用率, 几乎全部吡嗪与羰基活性基团都参与氧化还原反应. 为了探究PANQ的储能机理, 利用原位ATR-FTIR分析了PANQ电极在充放电过程中的官能团转变历程. 图5(A)为PANQ正极在放电-充电循环过程中的红外吸光度等高线图. 在放电阶段, C=O/N强度迅速降低, 与之对应在1150~1100 cm⁻¹范围内的吸光度逐渐增强, 表现出C=O/N被消耗并向C—O/N转变的历程. 同时, 1550~1400 cm⁻¹范围内的碳环骨架振动发生红移, 表明亚稳定的醌环结构向稳定的苯环结构转变. 以上红外吸光度变化历程在充电过程中向相反的趋势发展, 表明PANQ官能团结构的良好可逆性. 在放电过程中PANQ的C=O/N双键向C—O/N单键的转变

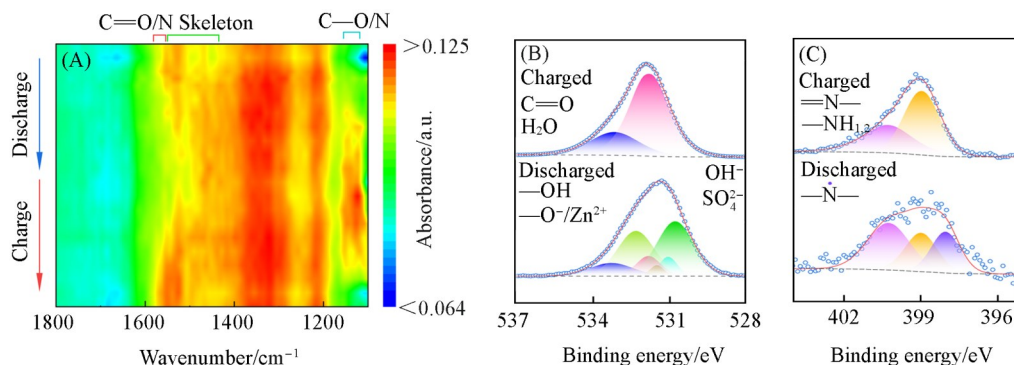


Fig. 5 *In-situ* FTIR contour mapping of the cathode during the second cycle(A), O_{1s}(B) and N_{1s}(C) XPS spectra of charged and discharged PANQ cathodes

历程进一步由XPS分析得到验证,如图5(B)所示,放电后 O_{1s} XPS谱图中 $C=O$ 基团的氧原子峰强度降低,并分别在低结合能与高结合能位置形成新的峰,表明 $C=O$ 基团在得到电子还原后转变为氧电子云密度更高的 $C-O$ 基团,这些基团既与 Zn^{2+} 通过静电作用耦合,又与 H^+ 结合形成低氧电子云密度的 $C-OH$ 基团.在 N_{1s} XPS谱图中, $C=N-$ 在放电后被还原为低氮电子云密度的 $C-NH-$ 基团和具有较高氮电子云密度的氮自由基[图5(C)].

XPS研究表明,PANQ在放电过程中可能存在 H^+ 和 Zn^{2+} 共迁移机制.为了进一步验证可能存在的 H^+ 迁移机制,利用SEM表征了充放电前后电极表面的形貌(图S8,见本文支持信息),在放电过程中PANQ电极表面生成了片状物质,这些片状物质在随后充电过程被消耗,该现象与先前报道^[29]的碱式硫酸锌类物质[Basic zinc sulfate, BZS, $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$]的特征相符.在放电过程中, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 在提供 H^+ 后转变为 $[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$,在正极表面形成BZS副产物,并在随后充电过程中吸收重新释放出的 H^+ 并溶解^[29].因此,BZS在电极表面的可逆生成与消耗表明 H^+ 作为载流子参与电极的充放电反应^[30,31].这种 H^+ 供给方式不会引起电解液整体pH的大幅度波动,仅在正极表面产生局部 H^+ 迁移,避免对电池稳定性造成影响.

利用EDS对放电后PANQ正极表面的元素分布进行分析,验证 Zn^{2+} 在放电过程中向PANQ迁入的现象.如图6所示,氧与锌在片状物质区域(区域B)具有较高的含量,而碳元素在区域B的分布较少,进一步表明片状物质为BZS.与之相对,在富含碳元素的区域A也能观察到丰富的锌元素,表明以PANQ为主的正极物质中也含有锌元素,在放电过程中 Zn^{2+} 也作为载流子与PANQ结合.以上结果表明,在3 mol/L $ZnSO_4$ 电解液环境下, H^+ 和 Zn^{2+} 在放电/充电过程中共同作为载流子迁入/迁出PANQ正极,并与PANQ相结合.综合以上发现,得到PANQ在RAZBs中的放电机制如Scheme 2所示.

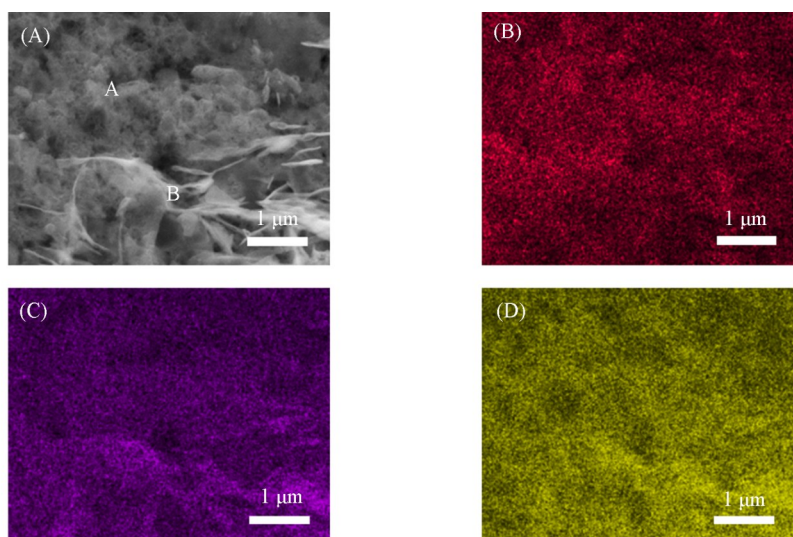
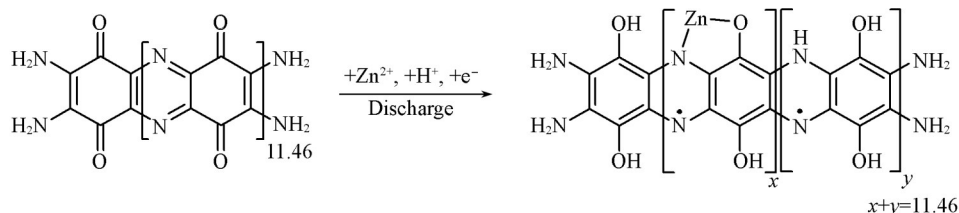


Fig. 6 SEM(A) and EDS mapping images of C(B), O(C), Zn(D) of the discharged PANQ cathode



Scheme 2 Discharge reaction pathway of PANQ with Zn^{2+} and H^+

2.4 RAZBs中PANQ正极的储能动力学

PANQ在GCD测试中表现出倾斜曲线[图4(A)],对应于图S9(见本文支持信息)微分容量曲线所示宽阔氧化还原峰,表明充/放电过程中PANQ没有发生明显相转变,应属于“固溶体”型储能机制^[32,33].

为了进一步揭示PANQ的储能动力学机制,利用GITT分析放电过程载流子的迁移速率.基于

PANQ在放电脉冲中的 $E-t^{1/2}$ 曲线具有良好的线性相关性(图S10, 见本文支持信息), 载流子扩散系数(D , cm^2/s)可以根据下式计算^[34,35]:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{r}{3} \right)^2 \frac{\Delta E_r}{\Delta E_p} \quad (2)$$

式中: τ (s)为脉冲时间(测试中采用 1440 s); r (μm)为正极中 PANQ 颗粒粒径(利用正态分布测定为 0.225 μm , 图S11, 见本文支持信息); ΔE_r (V)为电流脉冲前后的弛豫电位差; ΔE_p (V)为电流脉冲过程的电压变化(图S12, 见本文支持信息).

图7为载流子扩散系数(D)随放电路程的变化曲线, 扩散系数仅在放电初期阶段保持较高稳定值, 之后随着放电路程发展逐渐变小. 表明放电初期阶段迁移路径空旷, 阻力较小; 随着放电程度加深, 迁移路径逐渐被载流子占据, 阻力增大. GITT分析结果表明, 载流子在放电过程中以扩散形式在 PANQ 中迁移, 具有明显的固溶体特征.

通过电化学原位 EIS 测试 PANQ 电极在各个放电过程的弛豫时间分布函数(Distribution of relaxation times, DRT), 来进一步探究迁移阻力随放电过程逐渐增大的历程. 图8(A)为根据图S13(见本文支持信息)中代表性 Nyquist 图计算的 DRT 曲线与对应的等效电路插图. 4个主要的弛豫峰分别对应于与集流体、电极材料导电性相关的欧姆阻抗 [R_Ω (峰I)] 以及载流子在 PANQ 固相、电极表面及界面间的迁移阻抗 [R_{sod} (峰II)、 R_{suf} (峰III) 与 R_{int} (峰IV)]^[36-38]. 图8(B)为放电过程中各个弛豫峰阻抗的变化历程等高线图. R_Ω (峰I)随着 PANQ 的还原历程逐渐降低, 表明吡嗪向哌嗪转变后产生更多的自由基, 提高了 PANQ 的导电性. R_{sod} (峰II) 与 R_{suf} (峰III) 随放电过程逐渐增高, 对应于载流子迁移阻力增高, 与 GITT 分析中所发现的一致. 此外, 在放电至 170 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 后, R_{suf} 与 R_{int} 的弛豫时间增多, 表明载流子由 H^+ 主导转变为 Zn^{2+} 主导. 这种由载流子转变造成的弛豫时间变化主要体现在表面与界面位置, 表明 Zn^{2+} 仅主要与位于表面和浅层的 PANQ 分子结合, 而 H^+ 能够深入至固相内部.

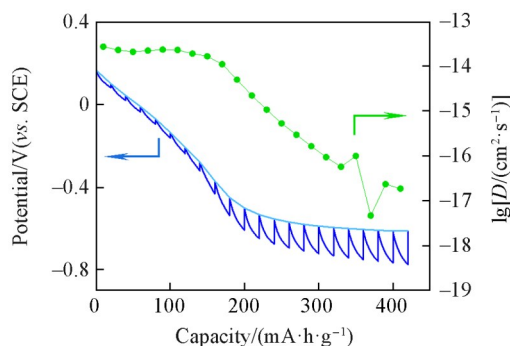


Fig. 7 GITT profiles and the corresponding diffusion coefficients of PTAP cathodes during discharge

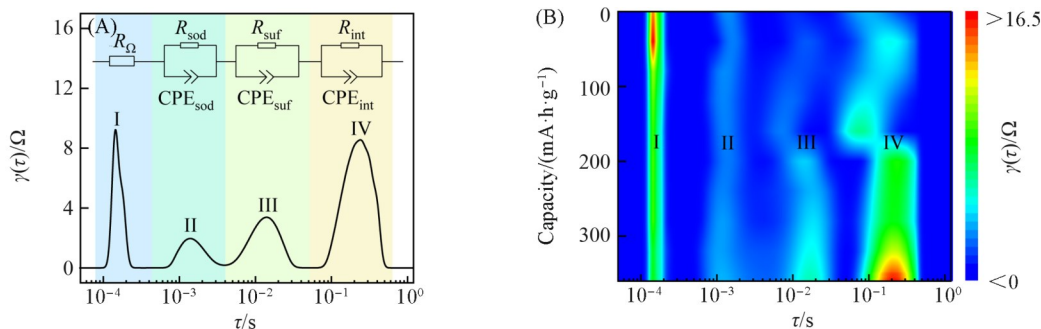


Fig. 8 DRT curve [$\gamma(\tau)$] along with an equivalent circuit representing resistances(R) and constant phase elements(CPE) associated with different kinetic processes(A), contour mapping of DRT-derived resistances(B)

3 结 论

合成了一种含丰富吡嗪与羰基的 π -共轭聚合物(PANQ), 并将其用作 RAZBs 的正极材料. 得益于 PANQ 良好的导电性, 在利用很少的导电剂(10%)的条件下, 其能够在 0.2 A/g 电流密度下达到 400.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆容量; 在 5.0 A/g 高电流密度下循环 1000 次后, 容量保持率为 65%. 探究 PANQ 在 RAZBs 中的储能机理发现, PANQ 能够在放电过程中迁入 H^+ 与 Zn^{2+} , 伴随着 $\text{C}=\text{O}/\text{N}$ 向 $\text{C}-\text{O}/\text{N}$ 以及

醌环向苯环的可逆官能团转变. 针对 PANQ 倾斜的 GCD 曲线推测 PANQ 在放电过程中具有固溶体特征. 利用动力学研究发现, 随着放电过程进行, 载流子的迁移阻力逐渐升高. 本研究提供了一种新型大容量 RAZB 正极材料, 有助于促进高性能 RAZB 的研究与利用.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250306>.

参 考 文 献

- [1] Davies D. M., Verde M. G., Mnyshenko O., Chen Y. R., Rajeev R., Meng Y. S., Elliott G., *Nat. Energy*, **2019**, 4(1), 42—50
- [2] Jiang T., Shen D., Zhang Z., Liu H., Zhao G., Wang Y., Tan S., Luo R., Chen W., *Nat. Rev. Clean Technol.*, **2025**, 1, 474—492
- [3] Whittingham M. S., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), 6328—6330
- [4] Zhu Z., Jiang T., Ali M., Meng Y., Jin Y., Cui Y., Chen W., *Chem. Rev.*, **2022**, 122(22), 16610—16751
- [5] Tian X., Sun Y., Li H., Duan X., Zhao Q., Ma T., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, 15(5), 2403995
- [6] Nam K., Park S. S., dos Reis R., Dravid V. P., Kim H., Mirkin C. A., Stoddart J. F., *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 4948
- [7] Zhao K., Zhao J., Yu M., Liu F., Dong Y., Wang S., Cheng F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 722—729
- [8] Cui J., Guo Z., Yi J., Liu X., Wu K., Liang P., Li Q., Liu Y., Wang Y., Xia Y., Zhang J., *ChemSusChem*, **2020**, 13(9), 2160—2185
- [9] Tie Z., Niu Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(48), 21293—21303
- [10] Lu Y., Zhang Q., Li L., Niu Z., Chen J., *Chem*, **2018**, 4(12), 2786—2813
- [11] Esser B., Dolhem F., Becuwe M., Poizot P., Vlad A., Brandell D., *J. Power Sources*, **2021**, 482, 228814
- [12] Kundu D., Oberholzer P., Glaros C., Bouzid A., Tervoort E., Pasquarello A., Niederberger M., *Chem. Mater.*, **2018**, 30(11), 3874—3881
- [13] Liu S., Jin S., Jiang T., Sajid M., Xu J., Zhang K., Fan Y., Peng Q., Zheng X., Xie Z., Liu Z., Zhu Z., Wang X., Nian Q., Chen J., Li K., Shen C., Chen W., *Nano Lett.*, **2023**, 23(20), 9664—9671
- [14] Guo Z., Ma Y., Dong X., Huang J., Wang Y., Xia Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(36), 11737—11741
- [15] Lin Z., Shi H., Lin L., Yang X., Wu W., Sun X., *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 4424
- [16] Zhao Q., Huang W., Luo Z., Liu L., Lu Y., Li Y., Li L., Hu J., Ma H., Chen J., *Sci. Adv.*, **2018**, 4(3), eaao1761
- [17] Lin L., Xue Z., Qiu T., Zhu J., Zhang G., Zhan H., Wang K., Sun X., *Energ. Environ. Sci.*, **2024**, 17(18), 6499—6506
- [18] Li Z., Tan J., Zhu X., Xie S., Fang H., Ye M., Shen J., *Energy Storage Mater.*, **2022**, 51, 294—305
- [19] MacFarlane L., Shaikh H., Garcia-Hernandez J., Vespa M., Fukui T., Manners I., *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6, 7—26
- [20] Ledeti I., Ledeti A., Vlase G., Vlase T., Matusz P., Bercean V., Suta L., Piciu D., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2016**, 125, 33—40
- [21] Lu H., Ning F., Jin R., Teng C., Wang Y., Xi K., Zhou D., Xue G., *ChemSusChem*, **2020**, 13(13), 3447—3454
- [22] Wang J., Lakraychi A. E., Liu X., Sieuw L., Morari C., Poizot P., Vlad A., *Nat. Mater.*, **2021**, 20(5), 665—673
- [23] Wu W., Shi H., Lin Z., Yang X., Li C., Lin L., Song Y., Guo D., Liu X., Sun X., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 419, 129659
- [24] Wang W., Kale V. S., Cao Z., Lei Y., Kandambeth S., Zou G., Zhu Y., Abouhamad E., Shekhah O., Cavallo L., Eddaoudi M., Alshareef H. N., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(39), 2103617
- [25] Wang X., Tang J., Tang W., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(27), 2200517
- [26] Li C., Zhou C., Mei S., Yao C., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(5), 927—934
- [27] Gu S., Chen J., Hussain I., Wang Z., Chen X., Ahmad M., Feng S., Lu Z., Zhang K., *Adv. Mater.*, **2024**, 36, 2306491
- [28] Ejigu A., Fujisawa K., Spencer B. F., Wang B., Terrones M., Kinloch I. A., Dryfe R. A. W., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, 1804357
- [29] Wang W., Balland V., Branca M., Limoges B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(22) 15230—15250
- [30] Pan H., Shao Y., Yan P., Cheng Y., Han K. S., Nie Z., Wang C., Yang J., Li X., Bhattacharya P., Mueller K. T., Liu J., *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16039
- [31] Wan F., Zhang L., Dai X., Wang X., Niu Z., Chen J., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1656
- [32] Ozawa K., *Sol. Stat. Ion.*, **1994**, 69(3/4), 212—221
- [33] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M., Iwakoshi Y., Komori H., *Electrochim. Acta*, **1993**, 38(9), 1159
- [34] Weppner W., Huggins R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 1569—1578
- [35] Shen Z., Cao L., Rahn C. D., Wang C., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(10), A1842—A1846
- [36] Hong J., Zhu B., Song M., Wang X., Gao B., Liu Y., Huang X., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(23), 2424731
- [37] Cai D., Cheng H., Yang J., Liu H., Xiao T., Liu X., Chen M., Fan H., *Energ. Environ. Sci.*, **2024**, 17(21), 8349—8359
- [38] Yang J., Xiao T., Li J., Yu Z., Liu K., Yang P., Fan H., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(21), 2313610

(Ed.: Y, K, S)