

多级纳米花球状聚多巴胺-钼氧化物复合材料 用于宽电压窗口锌离子存储

黄 鹏¹,王欣媛¹,郝 芹²,周 济¹,徐彩霞¹

(1.济南大学 前沿交叉科学研究院,山东 济南 250022;2.济南大学 化学化工学院,山东 济南 250022)

摘 要 水系锌离子电池(AZIBs)具有操作简单、成本低、安全性高等优点,在能源存储方面具有广阔的应用前景。然而,开发具有高比容量和稳定循环性能的 AZIBs 正极材料仍然是一项艰巨的任务。本工作利用钼酸铵与盐酸多巴胺的络合反应,采用简单的共沉淀方法成功制备了具有三维纳米花球结构的聚多巴胺-钼氧化物(PDA-MoO_x)复合材料。聚多巴胺(PDA)的引入不仅可以缓解内应力、抑制体积膨胀,而且可以通过引入功能基团来增加活性位点。得益于独特的结构优势和 PDA 的协同作用,PDA-MoO_x 在水系锌离子电池中的可逆比容量、循环稳定性和倍率性能明显优于 MoO_x。在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下充放电 150 次,PDA-MoO_x 材料的可逆比容量稳定在 160 mA·h·g⁻¹ 左右,而 MoO_x 材料的容量仅剩 7 mA·h·g⁻¹。即使在 1 000 mA·g⁻¹,350 次循环后,PDA-MoO_x 材料的容量依然剩余 90 mA·h·g⁻¹。研究还发现 PDA-MoO_x 复合材料中 Zn²⁺ 的电荷储存机理为电荷转移反应机制。

关键词 水系锌离子电池;正极材料;钼氧化物;聚多巴胺

中图分类号 O69

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码 OSID)



Preparation of 3D Hierarchical Molybdenum-Polydopamine Microflowers as Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries with Large Voltage Range

HUANG Peng¹,WANG Xinyuan¹,HAO Qin²,ZHOU Ji¹,XU Caixia¹

(1.Institute for Advanced Interdisciplinary Research (iAIR),University of Jinan,Jinan 250022,China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering,University of Jinan,Jinan 250022,China)

Abstract Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) exhibit a broad prospect in energy storage due to their easy operation, cost efficiency and high safety. However, the development of cathode materials of AZIBs with high specific capacity and stable cycling performance is one of the most serious challenges. In this work, a simple coprecipitation method between ammonium molybdate tetrahydrate and dopamine-HCl was used to synthesize the polydopamine-molybdenum oxide (PDA-MoO_x) composites with 3D multi-stage nanoflowers structure constructed by abundant thin nanoflakes. The introduction of polydopamine (PDA) can not only alleviate the internal stress and then relieve the volume expansion, but also increase the reactive active

收稿日期:2022-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51772133)资助

通讯作者:徐彩霞,女,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:能源材料,E-mail:chm_xucx@ujn.edu.cn。

sites by introducing functional groups. Benefiting from the unique structure and PDA, the PDA-MoO_x exhibits much improved reversible capacity, higher cycling stability, and better rate performances than the pure MoO_x. At the rate of 100 mA · g⁻¹, the PDA-MoO_x hold a highly reversible capacity of 160 mA · h · g⁻¹ after 150 cycles. By contrast, the capacity of MoO_x decreases sharply to only 7 mA · h · g⁻¹. Even at 1 000 mA · g⁻¹, the PDA-MoO_x can achieve as high as 90 mA · h · g⁻¹ after 350 cycles. It is also found that the charge storage mechanism of Zn²⁺ in PDA-MoO_x composites is charge transfer reaction mechanism.

Key words aqueous zinc ion battery; cathode material; molybdenum oxide; PDA

1 引言

为实现“碳中和”战略,发展可再生绿色能源存储技术已成为全球性趋势。目前,具有高能量密度和大工作电压窗口优势的锂离子电池占据了主要储能市场^[1,2]。然而,有机电解质的易燃性以及锂资源稀缺导致的高成本等问题带来了许多安全隐患和经济挑战,严重限制了锂离子电池技术的大规模应用^[3-5]。水系可充电电池特别是以金属锌为负极的水系锌离子电池(AZIBs),由于其成本更低、安全性更高和对环境更友好,在大规模储能领域中展现出了较强的竞争力^[4-7]。

到目前为止,研究人员在研究开发 AZIBs 正极材料领域付出了巨大的努力。例如普鲁士蓝类似物(PBAs)、锰基氧化物、钒基衍生物以及钼基材料等正极材料^[8-12]。然而,PBAs 比容量较低,通常不足 100 mA · h · g⁻¹^[11]。复杂的结构相变及应力增加会导致锰基氧化物晶体结构的破坏,进而造成在长期循环过程中容量的大幅度衰减^[11]。钒基衍生物的一些关键问题也未得到有效解决,例如反应动力学缓慢、电化学反应机理复杂和工作电压低(< 0.8 V)等^[4,12]。因此,开发出具有高能量密度和稳定循环性能的 AZIBs 正极材料仍然是一项艰巨的任务。钼基材料由于其出色的可逆的 Li⁺/Na⁺ 脱/嵌能力,吸引了广大研究人员的关注^[13-15]。钼可以形成多金属氧酸盐,形成稳定的分子结构,且能够与锌离子发生电荷转移反应,因而被认为是具有非常具有应用前景的 AZIBs 优异正极材料^[13]。但是,钼氧化物也存在电子导电性差、离子脱/嵌过程中体积变化大和氧化还原反应动力学缓慢等一系列问题亟待解决^[16]。此外,传统的合成技术如化学气相沉积、水热合成或电沉积等,由于能耗高以及活性材料负载量低的问题,难以满足商业化应用的需求。因此,迫切需要开发用于低能耗制备高负载量正极材料的合成方法,在 Zn²⁺ 储存机理方面进行更多的深入研究。

目前,金属氧化物结构纳米化及构建无机-有机复合材料已被证明是缓解内应力、抑制体积膨胀以及促进电极与电解质相互作用的有效途径^[13,15]。在温和的条件下,通过多巴胺的自聚合作用,形成富含-NH 基团和-OH 基团的聚多巴胺(PDA),从而 PDA 具有优越的化学适应性、亲水性和可降解性^[17]。PDA 可以形成具有可控形状的有机网络,起到缓冲形变,进而提高循环寿命,这一优势在储能领域具有相当大的吸引力^[17-21]。Liu 等人利用 Al₂O₃ 涂层和磷化工艺的协同作用,构建的 Zn//P-MoO_{3-x}@Al₂O₃ 电池在电流密度为 1 A · g⁻¹ 时,容量高达 257.7 mA · h · g⁻¹^[22]。在这项工作中,我们通过简单的共沉淀法,成功制备了具有多级纳米花球结构的聚多巴胺-钼氧化物(PDA-MoO_x)复合材料,随后碳化 2 h,得到 MoO_x@N-C 复合材料。该合成工艺不仅简便、绿色、成本低廉,而且无需使用有毒试剂和制备模板。基于 PDA-MoO_x 复合物电极的 AZIBs 不仅具有目前最大的电化学工作窗口(0.3~2.0 V)以及优异的倍率性能,而且相较于 MoO_x 及 MoO_x@N-C 电极材料,在电流密度为 1 A · g⁻¹ 时,经过 350 次充放电循环后,其放电比容量仍然可达 90 mA · h · g⁻¹。这充分证明了 PDA 可以通过适应 Zn²⁺ 嵌入/脱嵌时产生的应力来增强结构稳定性,这在储能领域具有相当大的应用优势。

2 实验

2.1 PDA-MoO_x 复合材料的制备

将 0.25 g 四水合钼酸铵与 0.3 g 盐酸多巴胺溶于 70 mL 的去离子水中,室温下剧烈搅拌 30 min,得到均质溶液。然后向上述溶液中加入 150 mL 乙醇,反应约 30 min 后,滴入 0.4 mL 25%~28% NH₃ · H₂O,搅拌

反应约 3 h。离心收集棕红色 PDA-MoO_x。将其用去离子水和乙醇洗涤 3 次后置于 60 °C 下干燥 24 h。在氩气气氛下 650 °C 碳化 2 h,得到 MoO_x@N-C。试剂均购自上海国药化学试剂有限公司。

2.2 材料分析表征

在 Cu K α 辐射下,扫描范围(2 θ)为 5°~70°时,采用粉末 X 射线衍射(XRD,Bruker D8 advanced)对样品进行了晶体结构表征。采用扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-6700)以及 X-sight 能量色散 X 射线能谱仪(EDS,Oxford INCA)表征了产物的形貌和组成。C 1s(284.6 eV)为参考线,采用 X 射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 250)确定了产物元素的价态。利用 532 nm 激光拉曼光谱仪(HORIBA Jobin Yvon T64000)分析样品的微观结构。

2.3 电化学表征

采用硬币型半电池(尺寸:2032),测试其电化学性能。将制备好的活性材料(PDA-Mo 样品)、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 7:2:1 的质量比混合,然后研磨。将制成的浆料在钛箔上均匀涂敷后置于 60 °C 下真空干燥 12 h。以锌箔为负极,玻璃纤维膜为隔膜,以 3 mol/L Zn(CF₃SO₃)₂ 溶液为电解液。利用 NEW ARE BTS-5V 5mA 电池测试系统,研究了不同电流密度下 0.3~2.0 V 的恒流充放电实验。采用 CHI 760E 电化学工作站记录电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安(CV)曲线。

3 结果与讨论

3.1 材料的结构与形貌表征

图 1(a)中的 X 射线衍射(XRD)图谱显示了在所制备的 PDA-MoO_x 样品中 MoO₃ 相(JCPDS: No.65-0397)和 Mo₄O₁₁ 相(JCPDS: No.05-0508)的存在。1 334、1 478 和 1 559 cm⁻¹ 的拉曼峰与 PDA 对应^[23]。

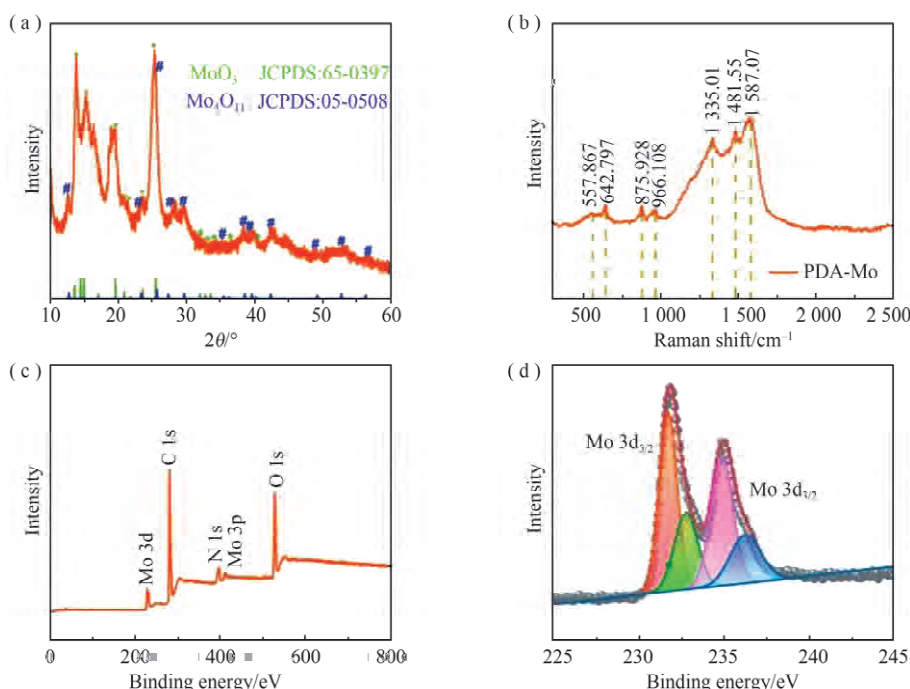


图 1 a)PDA-MoO_x 复合材料的 XRD 衍射花样; b)PDA-MoO_x 复合材料的拉曼图谱; PDA-MoO_x 复合材料的 XPS 图谱: c)全谱和 d)Mo 3d 的精细图谱

根据先前所报道的 PDA 拉曼峰的位置分析可知,图 1(b)中 1 335 cm⁻¹ 处的峰对应于吡啶结构中芳香性 C-N 键伸缩振动;而 1 481 和 1 587 cm⁻¹ 处的峰分别对应于 C=C 和 C-C 键。在 643 cm⁻¹ 处观测到的宽峰是斜方晶氧化钼(α -MoO₃)的特征之一,对应于 O-Mo 单元的伸缩振动;876 cm⁻¹ 处的强峰对应于 α -MoO₃ 中的 Mo-O-Mo 键;966 cm⁻¹ 处的峰归因于 Mo-O 键的伸缩振动,该峰与独特的钼键有关,这是 α -MoO₃ 产生层状结构的原因^[24-27]。电子将 Mo⁶⁺ 还原为 Mo⁵⁺,从而形成 Mo⁵⁺-O 和 Mo⁵⁺=O 键^[24]。由于这些键比 Mo⁶⁺ 的键弱,其对应的拉曼峰能量比 Mo⁶⁺-O 和 Mo⁶⁺=O 键低,这很好地解释了 558 cm⁻¹ 处的拉曼峰的存在。

在^[28,29]。以上分析结果与我们的 XRD 结果相吻合。图 1(c)中的 X 射线光电子能谱(XPS)数据显示了在 PDA-Mo 中 C、O、N 和 Mo 的存在。Mo 3d 能级的自旋轨道分裂产生 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 能级,自旋能量分离为 3.2 eV^[30]。从图 1(d)中 Mo 3d 的 XPS 谱图可以看出,在 232.9 eV 和 236.0 eV 存在两个峰,峰值接近 Mo⁶⁺ 离子标准值,证实了氧化态 Mo⁶⁺ 的存在^[30]。将 231.8 和 234.7 eV 结合能值与文献报道的不同价态 Mo 的标准值进行比较可知,它们对应于 Mo⁵⁺^[31,32]。这一结果佐证了在 PDA-MoO_x 中存在 MoO₃ 和 Mo₄O₁₁ 混合相。

PDA-MoO_x 复合物的合成示意图如图 2 所示。通过四水合钼酸铵与盐酸多巴胺反应,一步合成了 PDA 存在于 MoO_x 层间的复合物(PDA-MoO_x)。这种制备方法简单绿色,且制备出的样品形貌可控。

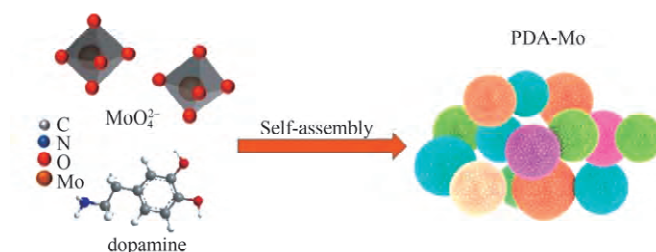


图 2 PDA-MoO_x 三维多级纳米花球制备原理图

如图 3(a)显示,所制备的样品为直径约 0.5~1 μm 的球状结构。图 3(b)进一步显示了其详细结构。我们发现,这些球状结构是由交错生长的纳米片组装而成。透射电镜(TEM)图像进一步证实了这种独特的微观结构,从图 3(c,d)中可以清楚地观察到较暗的内腔和较亮的外层,以及 PDA-MoO_x 复合材料内密外疏的多级花球状结构。利用 PDA 有机网络引入活性官能团,提高了复合材料的电子导电性,独特的三维多级花球状结构提供了较大的接触面积,有利于电极与电解质之间的相互作用,进一步提高其电化学性能^[33,34]。

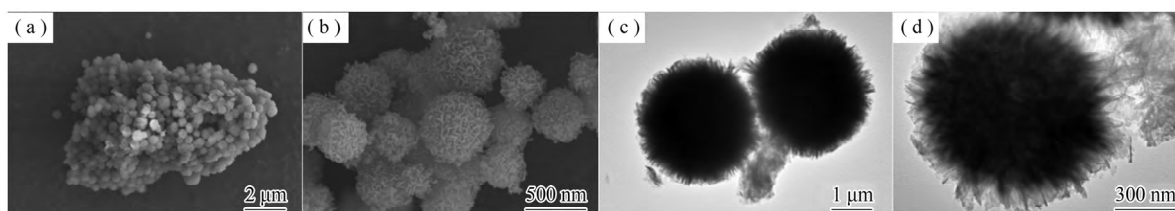


图 3 (a,b)PDA-MoO_x 复合物的扫描电子显微镜图像和 (c,d)PDA-MoO_x 复合物的透射电镜图像

3.2 电极的电化学性能研究

为了评价 PDA-MoO_x 电极作为 AZIBs 正极的电化学性能,组装了基于 PDA-MoO_x 电极的 CR2032 硬币型电池并进行了电化学循环测试。图 4(a)为扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹ 时得到的 PDA-MoO_x 电极的最初三圈循环伏安(CV)曲线。可以明显看出,首圈 CV 曲线与第二圈 CV 曲线差异较大,出峰位置明显不同,而第三圈 CV 曲线与第二圈 CV 曲线近似重合。在第一次扫描过程中,0.55 V 处有一个微小的还原峰,对应于 Zn²⁺ 的首次嵌入过程:MoO_x + yZn²⁺ + 2ye⁻ ↔ Zn_yMoO_x^[35]。而在 1.46 和 1.75 V 处出现了两个氧化峰,其中发生不可逆反应归因于 Zn_yMoO_x 中的正交-单斜相变^[36,37]。在 Zn²⁺ 的首次嵌入过程中,由于在随后的循环中,CV 曲线重叠,表明激活后,Zn²⁺ 插入机制被转换机制压倒^[37]。阴极扫描显示在 0.55 和 0.89 V 处有两个还原峰(相对于 Zn/Zn²⁺),对应于 MoO₃ 中 Mo 的还原转化和 ZnO 的形成^[38]。阳极扫描显示在 0.73 和 1.01 V 处有两个氧化峰(相对于 Zn/Zn²⁺),可解释为金属 Mo 氧化为 MoO₃^[38]。图 4(b)为 PDA-MoO_x 电极在不同循环下的恒流充放电曲线,能够看出容量逐渐增加,且各循环有更明显的平台,这与 CV 循环中峰值强度的增加是一致的。可以看到初始充电曲线在 1.46 与 1.75 V 左右各有一个平台,这与 CV 曲线中首个循环出现的两个氧化峰一致,也同样说明了 PDA-MoO_x 电极发生了不可逆相变。值得注意的是,第一次循环后的容量增加可能是由于电极的活化,以更好地适应电化学反应中 Zn²⁺ 的转移和二次相的生成。经过两次循环后,可以看到充放电曲线重合,表明 PDA-MoO_x 电极具有良好的可逆性。图 4(c)为 PDA-MoO_x 电极在不同电流密度下的倍率性能,在 0.1 A·g⁻¹ 时,PDA-MoO_x 可以提供放电容量约 350 mA·h·g⁻¹,当电流密度增加到 2 A·g⁻¹ 时,PDA-MoO_x 的容量约为 140 mA·h·g⁻¹。当电流密度恢复到 0.1 A·g⁻¹ 时,

PDA-MoO_x//Zn 电池的放电容量为 290 mA·h·g⁻¹,容量保持率约为 83%,表明 PDA-MoO_x//Zn 电池具有优良的放电性能,并在不同电流密度下保持了稳定的结构。图 4(d,e)给出了电极在电流密度为 100 mA·g⁻¹时的循环曲线和库伦效率。MoO_x@N-C 材料的首次放电容量为 90 mA·h·g⁻¹,随后容量快速下降,在经过 150 次充放电后,容量仅为 15 mA·h·g⁻¹。MoO_x 电池的首次放电容量为 38 mA·h·g⁻¹,在经过 150 圈充放电容量衰减后,容量仅剩 7 mA·h·g⁻¹。而 PDA-MoO_x 材料的首次放电容量为 24 mA·h·g⁻¹,随后上升至 370 mA·h·g⁻¹,在经过 150 次充放电后,容量稳定在 160 mA·h·g⁻¹左右。此外,PDA-MoO_x 材料也表现出明显比 MoO_x@N-C 和 MoO_x 样品更高更稳定的库伦效率。这可以证明 PDA 相较于碳化可以通过适应 Zn²⁺ 嵌入/脱嵌时产生的应力起到缓冲形变,进而提高循环寿命的作用。图 4(f)为 PDA-MoO_x 电极在电流密度为 1 A·g⁻¹时的循环曲线。可以看出,PDA-MoO_x 电极在循环初期经历了容量上涨,经过 50 次循环,容量接近 180 mA·h·g⁻¹,库伦效率也经过预活化逐渐上涨至近 100%的高库伦效率。直至经过 350 次循环后,容量仍约 90 mA·h·g⁻¹。这得益于 PDA 通过有机网络缓解了内应力,增加了反应活性位点,进而通过多级纳米花球结构与 PDA 之间的协同作用,该复合材料表现出良好的循环稳定性和优异的电化学性能^[39]。

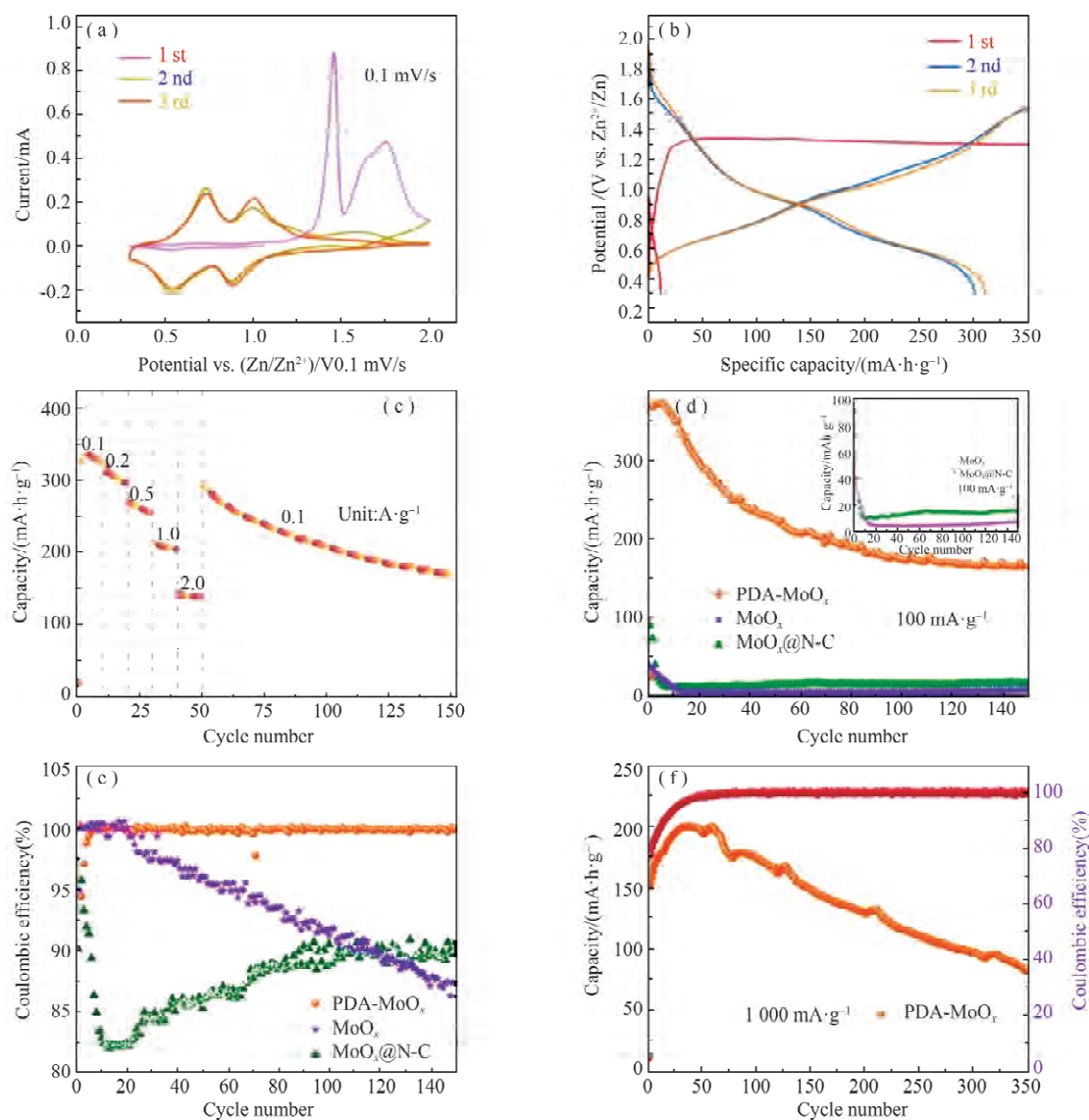


图 4 (a) PDA-MoO_x 复合材料在扫速为 0.1 mV·s⁻¹ 时前三个循环的 CV 曲线; (b) PDA-MoO_x 复合材料的前三个循环的充放电曲线图; (c) PDA-MoO_x 复合材料的倍率性能图; (d) PDA-MoO_x 复合材料在 100 mA·g⁻¹ 下的循环性能; (e) PDA-MoO_x 复合材料在 100 mA·g⁻¹ 下的库伦效率图; (f) PDA-MoO_x 复合材料的长循环性能和库伦效率图

为了更好地阐明 PDA-MoO_x 的电化学动力学过程,在电压为 0.3~2.0 V 范围内,进行了循环伏安测试 (0.1~0.8 mV·s⁻¹)。从图 5(a)可以看出,CV 曲线在选定的扫描速率下保持相同的形状,随着扫描速率的增大,其氧化峰和还原峰的位置向右相对移动,这是由于增加扫描速率时扩散阻力增加所致^[32]。根据动力学分析,离子扩散控制与赝电容控制共同主导电化学中的动力学过程。CV 曲线中峰值电流(i)和扫描速率(v)之间的关系公式为: $i = av^b$ (a 和 b 为可变值),一般情况下, b 的取值范围为 0.5~1。当 b 值为 0.5 时,离子扩散控制反应过程,当 b 值为 1 时,电化学过程受赝电容行为支配^[40-42]。如图 5(b)所示,通过计算得到所有峰值的 b 值均在 0.5~1 之间(分别是 0.90、0.77、0.55 和 0.71),这表明离子扩散控制和赝电容控制共同主导电化学过程。图 5(d)更直观地显示了这两种电荷机制的贡献比:扫描速率为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 mV·s⁻¹ 时,赝电容贡献分别为 51%、58%、62%、69% 和 76%。这说明了赝电容贡献随扫描速率的增加而增加,这有利于 PDA-MoO_x 电极在高电流密度下保持良好的循环性能。

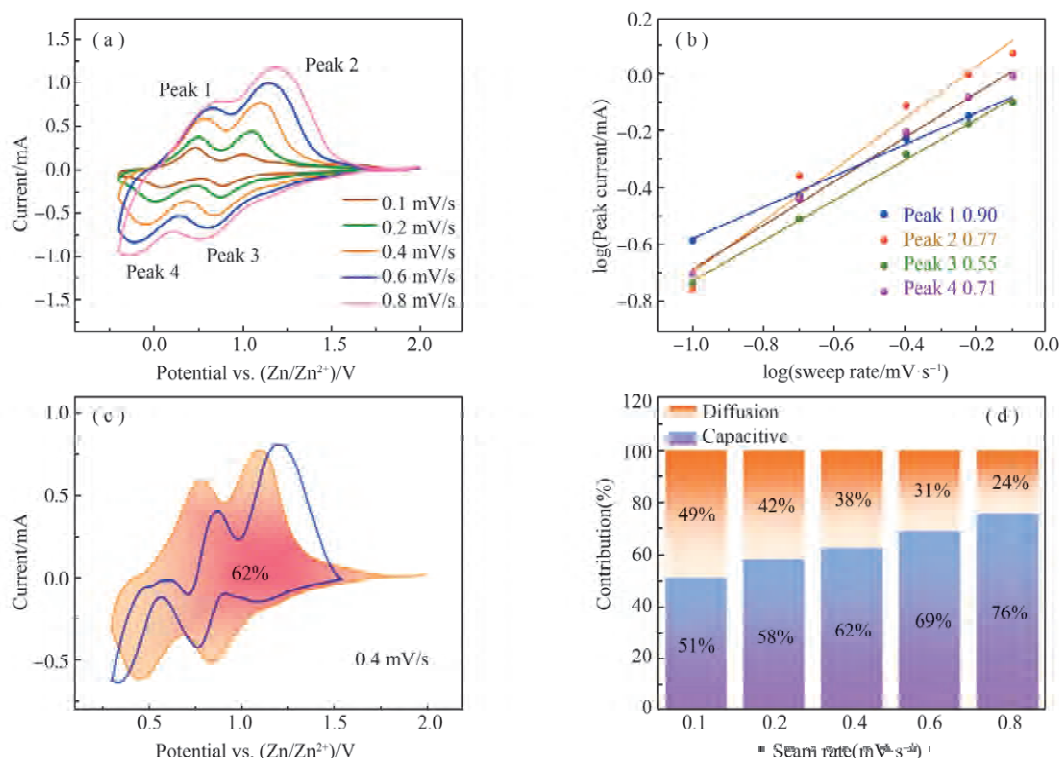


图5 (a)不同扫描速率 0.1 mV·s⁻¹ 到 0.8 mV·s⁻¹ 的 CV 曲线; (b)通过峰电流和扫描速率之间的关系来确定 b 值曲线; (c)0.4 mV·s⁻¹ 时,赝电容贡献 (蓝色)占比; (d)扫描速率为 0.1、0.2、0.4、0.6 和 0.8 mV·s⁻¹ 时的赝电容贡献

为深入理解 PDA-MoO_x//Zn 电池的离子传输的动力学过程,采用电化学阻抗谱(EIS)方法对 PDA-MoO_x 电极进行了测试。图 6(a)为 MoO_x 及 PDA-MoO_x 的电化学阻抗拟合曲线谱图。两个样品的阻抗拟合曲线谱图都包括一个半圆(高频区)和一条斜线(低频区)。高频区与电极材料中的电荷转移阻抗相对应,低频区对应电极与电解液界面离子的扩散速率^[43-46]。通过等效电路模型得到相应的动力学参数,PDA-MoO_x 的电荷转移电阻为 135 Ω ,略大于 MoO_x 电极的 120.1 Ω 。但是,PDA-MoO_x 的低频线比 MoO_x 要陡得多,表明 PDA-MoO_x 电极中的锌离子插层动力学较好^[46]。通过图 6(b)显示了低频和阻抗实部之间的关系,表明 PDA-MoO_x 在循环中仍保持较高的电子迁移率和电化学活性。锌离子扩散速率($D_{Zn^{2+}}$)的计算结果表明,PDA-MoO_x 材料的 $D_{Zn^{2+}}$ 的值是 MoO_x 材料的 26 倍,这得益于 PDA-MoO_x 复合物中 PDA 有机网络存在丰富的活性官能团,提供电解质和离子反应电活性中心充分而深入的接触面积,有效缩短了 Zn²⁺ 的扩散距离,进一步提升了 Zn²⁺ 的扩散速率,从而改善了电荷存储过程中的传输动力学^[39]。利用 XRD 图谱分析了 PDA-MoO_x 电池充放电过程中 Zn²⁺ 的储存机理,见图 6(c)。Ti 集流体产生的峰值用于校准。当放电至 0.3 V 时, $2\theta=24.3^\circ$ 处特征峰略微右移,表明由于 Zn²⁺ 插层,与活性材料发生静电相互作用。当微充电至 1.2 V 时, $2\theta=24.4^\circ$ 处特征峰明显左移,表明在 0.3~1.2 V 充电后,Zn²⁺ 的嵌入导致层间间距增大。当进一步充电至 1.5 V 时,III 处标记的 $2\theta=18.6^\circ$ 、 24.1° 、 32.7° 、 41.0° 、 49.6° 和 65.0° 处特征峰消失。电池充满电后,在

$2\theta=59.7^\circ$ 处出现一个新的衍射峰。 $1.5\sim 2.0$ V 的相变过程充分证实了图 4(a)在 1.46 和 1.75 V 处两个不可逆氧化峰的出现。也进一步说明了 PDA-MoO_x 电极与 Zn²⁺ 发生电荷转移反应,其在 ZIBs 中应用的潜力巨大。

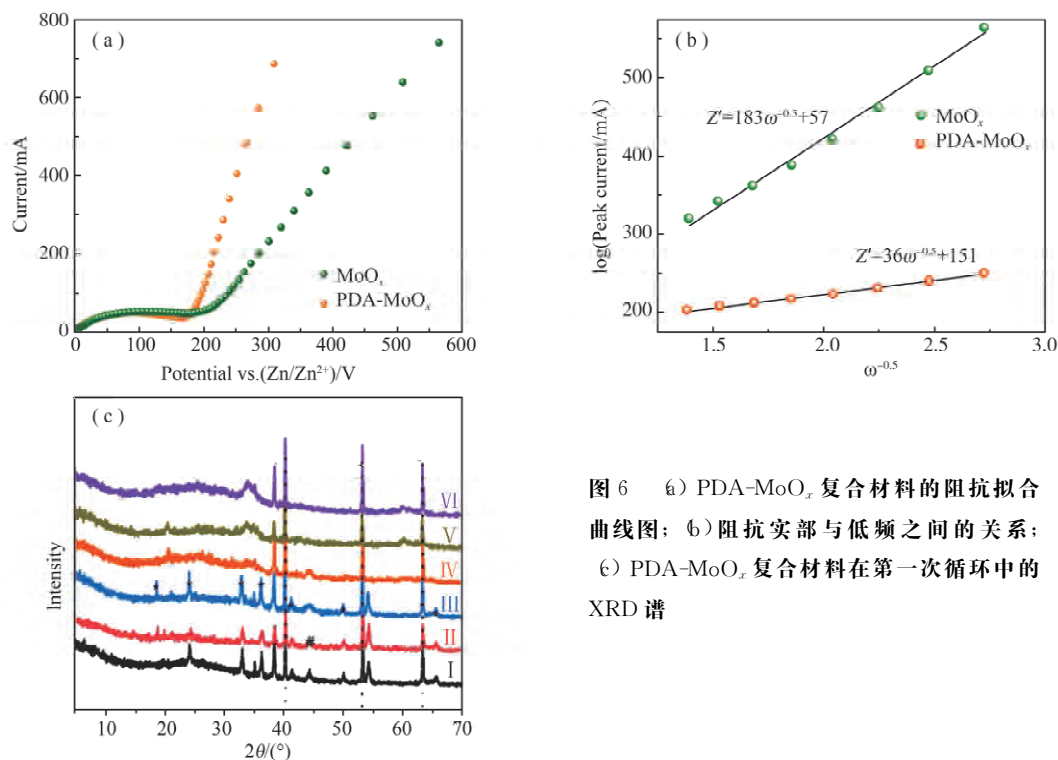


图6 (a) PDA-MoO_x 复合材料的阻抗拟合曲线图; (b) 阻抗实部与低频之间的关系; (c) PDA-MoO_x 复合材料在第一次循环中的 XRD 谱

4 结论

通过一步简便的化学共沉淀方法成功制备了一种具有多级纳米花球结构的 PDA-MoO_x 复合物。该合成工艺简便、绿色且成本低廉。结合多级纳米花球结构与 PDA 之间的协同作用,该复合材料在水系锌离子电池中表现出良好的循环稳定性和优异的电荷存储性能。本研究进一步促进了 Mo 基材料在 AZIBs 高性能正极材料领域的应用,其合成策略也为构建其他用于电化学储能研究的先进无机-有机复合材料提供了新的思路。

参 考 文 献

- [1] DU M, ZHANG F, ZHANG X F, et al. Calcium ion pinned vanadium oxide cathode for high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc-ion batteries[J]. Science China Chemistry, 2020, 63: 1767-1776.
- [2] LI Y L, YU D D, LIN S, et al. Preparation of α -MnO₂ nanorods/porous carbon cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2021, 79(2): 200-207.
- [3] 王超群, 陈艳丽, 颜文超. 生物模板法制备 Mn₂O₃ 及其用于锂/钠离子电池负极材料研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(2): 101-105.
- [4] LIN Y, WU X. Review of vanadium-based electrode materials for rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 56: 223-237.
- [5] LIU Y D, CAO J R, CAI J J, et al. Flower-like MoSe₂@N-doped carbon sub-nanoclusters regulated by MoO₃ hexagonal prism as advanced anode for lithium-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 86(5): 1-9.
- [6] MING J, GUO J, XIA C, et al. Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019, 135(7): 58-84.
- [7] DU M, LIU C F, ZHANG F, et al. Tunable layered (Na, Mn)V₈O₂₀·nH₂O cathode material for high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. Advanced Science, 2020, 7(13): 158-175.
- [8] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, et al. Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(2): 1-5.
- [9] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, et al. A highly flexible and lightweight MnO₂/graphene membrane for superior zinc-ion batteries[J].

Advanced Functional Materials, 2021, 31(7): 1-9.

- [10] YUAN Y F, NIE A, ODEGARD G M, et al. Asynchronous crystal cell expansion during lithiation of K^+ -stabilized α - MnO_2 [J]. Nano Letters, 2015, 15(5): 2998-3007.
- [11] SONG M, TAN H, CHAO D L, et al. Recent advances in Zn-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(41): 1-12.
- [12] TANG B, SHAN L T, LIANG S Q, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 3288-3304.
- [13] XIE Y, XIONG X, HAN K. Flake $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$ /polydopamine as a high performance anode for lithium ion batteries [J]. Materials, 2021, 14(5): 1115-1125.
- [14] ZHAO C C, SONG H, ZHANG Q Y, et al. Self-polymerized hollow Mo-dopamine complex-Induced functional $MoSe_2$ /N-doped carbon electrodes with enhanced lithium/sodium storage properties [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(2): 1026-1032.
- [15] WANG Y W, YU L, LOU X W. Formation of triple-shelled molybdenum-polydopamine hollow spheres and their conversion into MoO_2 /carbon composite hollow spheres for lithium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(47): 14668-14672.
- [16] LIU W B, HAO J W, XU C J, et al. Investigation of zinc ion storage of transition metal oxides, sulfides, and borides in zinc ion battery systems [J]. Chemical Communications, 2017, 53(51): 6872-6874.
- [17] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [18] CHEN J M, HUANG Y, ZHAO F P, et al. A hierarchical alpha-moCl-X hybrid nanostructure for lithium-ion storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 8125-8132.
- [19] GUO Y N, TANG J, HENZIE J, et al. Assembly of hollow mesoporous nanoarchitectures composed of ultrafine Mo_2C nanoparticles on N-doped carbon nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of oxygen [J]. Materials Horizons, 2017, 4(6): 1171-1177.
- [20] WANG C L, SUN L S, ZHANG F F, et al. Formation of Mo-polydopamine hollow spheres and their conversions to MoO_2/C and Mo_2C/C for efficient electrochemical energy storage and catalyst [J]. Small, 2017, 13(32): 1-11.
- [21] TANG Y C, ZHAO Z B, WANG Y W, et al. Carbon-stabilized interlayer-expanded few-layer $MoSe_2$ nanosheets for sodium ion batteries with enhanced rate capability and cycling performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(47): 32324-32332.
- [22] LIU Y, WANG J, ZENG Y, et al. Interfacial engineering coupled valence tuning of MoO_3 cathode for high-capacity and high-rate fiber-shaped zinc-ion batteries [J]. Small, 2020, 16(11): 1-9.
- [23] DAMBERGA D, FEDORENKO V, GRUNDSTEINS K, et al. Influence of PDA coating on the structural, optical and surface properties of ZnO nanostructures [J]. Nanomaterials-basel, 2020, 10(12): 1-9.
- [24] LEE S H, SEONG M J, TRACY C E, et al. Raman spectroscopic studies of electrochromic α - MoO_3 thin films [J]. Solid State Ionics, 2002, 147(1): 129-133.
- [25] WANG S N, GAO Q S, ZHANG Y H, et al. Inside cover: controllable synthesis of organic-inorganic hybrid MoO_x /polyaniline nanowires and nanotubes [J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(5): 1369-1370.
- [26] SINGH R, SIVAKUMAR R, SRIVASTAVA S K, et al. Growth angle-dependent tunable work function and optoelectronic properties of MoO_x thin films [J]. Applied Surface Science, 2020, 507(1): 1-9.
- [27] MOJET B L, COULIER L, VAN GRONDELLE J, et al. Potential of UV-Raman spectroscopy for characterization of sub-monolayer MoO_x model catalysts at ambient pressure [J]. Catalysis Letters, 2004, 96(1): 1-4.
- [28] SIVAKUMAR R, SANJEEVIRAJA C, JAYACHANDRAN M, et al. MeV N^{+} -ion irradiation effects on α - MoO_3 thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(1): 1-6.
- [29] LI Z, WANG C, CHEN X Z, et al. MoO_x nanoparticles anchored on N-doped porous carbon as Li-ion battery electrode [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 38(1): 1-9.
- [30] DISKUS M, NILSEN O, FJELLVAG H, et al. Combination of characterization techniques for atomic layer deposition MoO_3 coatings: from the amorphous to the orthorhombic α - MoO_3 crystalline phase [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2011, 30(1): 01A107.
- [31] SUNU S S, PRABHU E, JAYARAMAN V, et al. Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO_3 [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 101(1): 161-174.
- [32] MORALES L M, TOMAS S A, ARVIZU M A, et al. The evolution of the Mo^{5+} oxidation state in the thermochromic effect of MoO_3 thin films deposited by Rf magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722(5): 938-945.
- [33] HE J R, LI Q, CHEN Y F, et al. Self-assembled cauliflower-like FeS_2 anchored into graphene foam as free-standing anode for high-performance lithium-ion batteries [J]. Carbon, 2017, 114(1): 111-116.
- [34] HE J R, LUO L, CHEN Y F, et al. Yolk-shelled $C@Fe_3O_4$ nanoboxes as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Materials, 2017, 29(34): 1-5.

(下转第 98 页)

- [9] 张振刚,王峰. 有氧运动联合补充 D-核糖对小鼠抗疲劳和抗氧化的作用[J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 368-375.
- [10] 圣塞尔,麦卡特. D-核糖用于改善心肺功能的用途: CN201510527242.0 [P]. 2016-01-13.
- [11] 曹义,高莉,高翔,等. 老年重症肺炎患者肠内外营养治疗的疗效观察[J]. 中国现代药物应用, 2016, 10(1): 75-76.
- [12] 刘永福,郑以山. 老年重症肺炎病人营养支持治疗的疗效观察[J]. 肠外与肠内营养, 2017, 24(2): 98-100.
- [13] BERGER M M, MECHANICK J I. Continuing controversy in the intensive care unit: why tight glycemic control, nutrition support, and nutritional pharmacology are each necessary therapeutic considerations[J]. Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care, 2010, 13(2): 167-169.
- [14] HUANG C, HUANG L, WANG Y, et al. 6-month consequences of COVID-19 in patients discharged from hospital: a cohort study[J]. Lancet, 2021, 397(10270): 220-232.
- [15] 陈丹,倪明珠,杨建强,等. 新型冠状病毒肺炎患者和援鄂医护人员睡眠状况调查及睡眠障碍干预研究[J]. 世界睡眠医学杂志, 2020, 7(5): 753-757.
- [16] KIM H, HEGDE S, LAFIURA C, et al. COVID-19 illness in relation to sleep and burnout[J]. BMJ Nutrition, Prevention & Health, 2021, 4(1): 132-139.
- [17] OMRAN H, ILLIEN S, MACCARTER D, et al. D-Ribose improves diastolic function and quality of life in congestive heart failure patients: a prospective feasibility study[J]. European Journal of Heart Failure, 2003, 5(5): 615-619.
- [18] 肖爱爱,王雪艳,温敏,等. D-核糖对阿霉素诱导心脏毒性的保护作用及机制研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(13): 359-366.
- [19] 丁岩,吴丹,贾占红,等. D-核糖对疲劳小鼠骨骼肌组织内高能磷酸物质代谢的影响[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2013, 15(9): 1916-1920.
- [20] 袁保辉,刘桂芹,刘敏,等. 复方 D-核糖对小鼠抗疲劳作用的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(22): 349-353.
- [21] TEITELBAUM J E, JOHNSON C, ST CYR J. The use of D-ribose in chronic fatigue syndrome and fibromyalgia: a pilot study[J]. Journal of Alternative and Complementary Medicine, 2006, 12(9): 857-862.

(责任编辑:刘庆松)

(上接第 92 页)

- [35] LU X, WANG P, LIU K, et al. Encapsulating nanoparticulate Sb/MoO_x into porous carbon nanofibers via electrospinning for efficient lithium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336(7): 1-9.
- [36] WU D, SHEN R, YANG R, et al. Mixed molybdenum oxides with superior performances as an advanced anode material for lithium-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-9.
- [37] YANG L C, SUN W, ZHONG Z W, et al. Hierarchical MoO₂/N-doped carbon heteronanowires with high rate and improved long-term performance for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306(10): 78-84.
- [38] LIU B, ZHAO X, XIAO Y, et al. High-surface-area F-doped amorphous MoO_x with high-performance lithium storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(10): 3338-3343.
- [39] LIN Z, HUANG J. Hierarchical nanostructures derived from cellulose for lithium-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(38): 14221-14232.
- [40] WANG M S, ZHANG J, ZHANG L Z, et al. Graphene-like vanadium oxygen hydrate (VoH) nanosheets intercalated and exfoliated by polyaniline (PAND) for aqueous zinc-ion batteries (Zibs)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 31564-31574.
- [41] ZHANG H H, HE H N, LUAN J Y, et al. Adjusting the yolk-shell structure of carbon spheres to boost the capacitive K⁺ storage ability [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(46): 23318-23325.
- [42] KIM H S, COOK J B, LIN H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} [J]. Nature Materials, 2017, 16(4): 454-460.
- [43] WANG M S, WANG G L, WANG S, et al. In situ catalytic growth 3d multi-layers graphene sheets coated nano-silicon anode for high performance lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356(8): 895-903.
- [44] HE P, YAN M Y, LIAO X B, et al. Reversible V³⁺/V⁵⁺ double redox in lithium vanadium oxide cathode for zinc storage[J]. Energy Storage Materials, 2020, 29(8): 113-120.
- [45] 冯小明,黄先威,谭卓. 聚吡咯/石墨复合对电极在染料敏化太阳能电池中的应用研究[J]. 化学学报, 2011, 69(6): 653-660.
- [46] CHEN Z Z, HOU J G, ZHOU J, et al. Carbon shell coated hollow NiCoSe_x composite as high-performance anode for lithium storage[J]. Rare Metals, 2021, 40: 3185-3194.

(责任编辑:蒲锡鹏)