

远程放空解堵，单井用时仅需 0.5 小时左右，气井生产时间明显增加。

如表 4 所示，对 4 口措施井冬供期间的产量数据与夏季生产期间的产量数据进行对比：冬供期间井均日产气 $1.25 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ，较夏季生产期间提升了 $0.41 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ；冬供

期间 4 口气井累计产气 $143.50 \times 10^4 \text{m}^3$ ，同时间长度内夏季生产累计产气 $95.05 \times 10^4 \text{m}^3$ ，该技术应用使冬供期间气井生产能力明显提升。这一方面与气井的生产时率的提升有关，另一方面积液诊断 + 远程放空使得气井及时排液能力显著增强，井筒、管线畅通，生产能力提升。

表 3 气井冬供期间与夏季生产期间生产时率对比表

井号	措施井				对比井			
	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8
生产时率（冬供）	0.86	0.87	0.65	0.87	0.15	0.43	0.45	0.68
生产时率（夏季）	0.92	0.94	0.69	0.73	0.32	0.86	0.75	0.88
生产时率差	0.06	0.07	0.04	-0.14	0.17	0.43	0.3	0.2

表 4 气井冬供期间与夏季生产期间产量对比表

井号	日产气量 ($10^4 \text{m}^3/\text{d}$)		累计产气量 (10^4m^3)	
	冬供	夏季	冬供	夏季
X-1	1.20	0.72	135.87	80.94
X-2	1.66	1.09	203.5	128.34
X-3	0.82	0.55	76.13	65.42
X-4	1.34	0.96	158.5	105.5
平均	1.25	0.83	143.5	95.05

该气田冬供期间月均冻堵次数 120 次，单次井口解堵时间至少 4 小时，气井平均日产气量 $0.99 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 。该技术应用后，单井解堵时间降低为 0.5 小时左右，冬供期间 4 个月累计增加气井生产时间 1680 小时，直接增产 $69.3 \times 10^4 \text{m}^3$ ，天然气价格按照 1.5 元/方计算，每年直接增加经济收入 103.95 万元；另外单次解堵人工加燃油成本在 600 元左右，累计节省成本 28.80 万元；综合年增加经济收入达 132.75 万元。该技术在单个集气站应用成本在 60 万元左右，按照每年投 2 套该技术设备的速度，可在当年收回投资成本，可大规模推广应用。

5 结语

进站管线智能放空技术在管线起伏较大，集气站规模小、数量多的子洲气田具有一定的适应性。相比对比井季与冬供期间生产时率差在 0.17-0.43，措施井生产时率差降低至 -0.14~0.07，气井冬供期间平均生产时率 0.81；冬供期间井均日产气 $1.25 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ，较夏季生产期间提升了 $0.41 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ，累计增产气量 $48.45 \times 10^4 \text{m}^3$ 。

根据现场试验，单井放空解堵时间由 4 小时降低至 0.5 小时，预估该气田冬供 4 个月累计增加气井生产时间 1680 小时，每年直接增加经济收入 103.95 万元；另外解堵人工

+ 燃油年累计节省成本 28.80 万元；综合年增加经济收入达 132.75 万元，按照每年 2 套投入速度，可在当年收回投资成本。

参考文献

- [1] 柳军.建设美丽石油矿区着力推进绿色发展[J].国土绿化,2017,(07):42-43.
- [2] 贾连超,强小龙,赵建国,等.子洲气田西南部富水区产水特征及机抽排水采气效果分析[J].石油化工应用,2022,41(08):72-73+110.
- [3] 王晔,李婧,史婵媛,等.子洲气田北部上古气藏储层评价研究[J].石油化工应用,2020,39(02):98-105.
- [4] 蒋成银,张云,王志刚,等.苏里格气田气液混输工艺研究及应用[J].石油化工应用,2021,40(08):53-57.
- [5] 文昌玉,苏鹏,王磊,等.低压气井井口增压开采技术[J].石油钻采工艺,2015,37(05):124-125.
- [6] 张益,沈磊,田喜军,等.基于水露点分析的气田集气站注醇量优化——以子洲气田集气站为例[J].油气藏评价与开发,2018,8(05):60-63.
- [7] 卢可佳.涪陵页岩气田区域增压工艺实践[J].江汉石油职工大学学报,2023,36(02):39-41.
- [8] 何宇,曾伟,何天宝,等.天然气井口增压开采工艺研究[J].石化技术,2024,31(01):151-153.

Research on the application of metal-organic frameworks in the cathode of aqueous zinc-ion batteries

Ling Zhao Qianqian He

Mianyang Normal University, Mianyang, Sichuan, 621000, China

Abstract

Among various secondary batteries, aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have garnered extensive attention due to their low cost, high safety, environmental friendliness, and the advantages of zinc metal anodes, which possess a high theoretical capacity (820 mAh g^{-1}) and a low redox potential (-0.76 V vs. SHE). However, issues such as slow kinetics, low coulombic efficiency, and structural instability in zinc-ion battery cathode materials pose significant challenges to the commercialization of AZIBs. Metal-organic frameworks (MOFs) and their derivatives offer new approaches to address key scientific problems in AZIBs due to their high specific surface area, adjustable pore structure, rich active sites, and the ability to design structural functions. This article systematically summarizes the research progress of MOFs and their derived materials in AZIBs cathodes, analyzes the structural characteristics and design strategies of MOFs cathode materials in detail, discusses the current challenges faced, and envisions future development directions, providing a reference for the design and development of high-performance zinc-ion batteries.

Keywords

aqueous zinc-ion batteries; cathode materials; metal-organic frameworks; structural characteristics; research progress

金属有机框架在水系锌离子电池正极中的应用研究

赵玲 贺倩倩

四川省绵阳市绵阳师范学院, 中国·四川 绵阳 621000

摘要

在众多的二次电池中, 水系锌离子电池 (Aqueous zinc-ion batteries, AZIBs) 因其成本低、安全性高、环境友好以及锌金属负极具有高的理论容量 (820 mAh g^{-1}) 和低的氧化还原电位 (-0.76 V vs. SHE) 等优势而受到广泛关注。然而, 锌离子电池正极材料存在动力学缓慢、库仑效率低和结构不稳定等现象, 导致AZIBs的商业化应用仍面临严峻的挑战。金属有机框架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 及其衍生物由于具有高比表面积、可调孔隙结构、丰富活性位点以及结构功能可设计性等优点, 为解决AZIBs中的关键科学问题提供了新思路。本文系统阐述了MOFs及其衍生材料在AZIBs正极中的应用研究进展, 详细分析了MOF正极材料的结构特性与设计策略, 探讨了当前面临的挑战并展望了未来发展方向, 为高性能锌离子电池的设计与开发提供参考。

关键词

水系锌离子电池; 正极材料; 金属有机框架; 结构特性; 研究进展

1 引言

能源可持续发展特别是生态友好的能源储存系统是未来的一个重要课题。近年来, 中国的碳中和目标要求探索和发展先进的电化学储能系统。目前, 在各种储能系统中, 锌金属负极由于高理论比容量 (820 mAh g^{-1} 和 5855 mAh cm^{-3})、相对较低的氧化还原电位 (-0.763 V , 相对于标准氢电极)、

工作电压窗口较宽 ($0-2.0 \text{ V}$)、成本低、安全性高、环境友好等优点, 使得基于 Zn^{2+} 插层的可充电水系锌离子电池 (AZIBs) 比其他水系电池具有压倒性的优势。

目前已被报道为 AZIBs 的正极材料主要有四个主要类别, 包括锰氧化物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物和有机物。其中, Zn^{2+} 离子由于具有二价的高电荷密度, 使得与正极晶体结构之间具有强静电相互作用, 导致在无机电极中具有缓慢传输动力学和扩散过程。此外, 锰基材料不可避免的溶解、体积演化较大、相变不稳定等原因, 其循环稳定性普遍较低。普鲁士蓝类似物固有的低容量以及钒基材料本身固有的毒性等问题, 限制了它们在锌离子电池中的发展。相比前三种电极来说, 有机正极因其成本低、资源丰富、重量轻、环保等优点而得到广泛关注。然而, 有机正极在循环过程中

【基金项目】四川省创新苗子工程 (项目编号: MZGC2024 0130); 绵阳师范学院科研启动基金 (项目编号 QD2023A05:)。

【作者简介】赵玲 (1993-), 女, 博士, 从事电池相关材料的设计、制备及应用研究。

的溶解问题阻碍了其在 AZIBs 中的广泛应用。考虑到这些困难,开发具有快速 Zn^{2+} 插入/脱出动力学的新型正极材料是 AZIBs 目前面临的一项具有挑战性的工作。

近年来,为了获得具有稳定循环性能的高容量电极材料,金属有机框架(MOFs)被开发出来,扩展了活性材料的范围。MOFs 是一类通过金属节点和有机配体的配位相互作用构建的结晶多孔材料,兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性以及结构可设计的特征,被广泛用于锂离子电池、钾离子电池和钠离子电池等一价离子型电池。研究表明,具有明确孔道和稳定骨架的 MOFs 是离子(例如 Zn^{2+})传输的理想材料,这引起了在 AZIBs 应用研究的热情。本文旨在系统梳理了 MOFs 材料分子设计、结构特性与其作为 AZIBs 正极材料的应用研究进展,重点探讨了 MOFs 材料在 AZIBs 正极材料的应用研究进展。最后,对这一新兴领域当前面临的挑战和未来机遇进行了总结和展望,为推动高性能水系锌离子电池的开发和实际应用提供参考。

2 MOFs 材料的结构特性与设计策略

2.1 MOFs 材料的结构特性

MOFs 是由金属离子或金属簇与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的有机-无机杂化材料。与一般的有机配合物不同的是,MOFs 兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特征,正在成为有前途的能量储存和转换的候选材料。与传统的电极材料相比,MOFs 表现出特别的优势,包括多孔性和丰富的比表面积,这有利于电池中的离子扩散以及电极与电解质之间的界面反应。此外,MOFs 出色的结构灵活性和化学多样性使其满足不同的要求,广泛用于下一代能源储存。例如,具有高比容量的电池可以通过选择特定的桥接配体,降低相对分子质量,增加氧化还原活性基团的数量,就可以实现高容量的电池。由配位金属离子(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 等)和共轭有机配体构成的 MOFs 已应用于高倍率锂离子和钠离子电池中,而 MOFs 的独特特性使其也可能适用于 ZIBs。

2.2 MOFs 正极材料设计策略

针对原始 MOF 正极材料的设计,研究人员开发了多种有效的策略:(1)金属中心和有机配体的调控:通过选择具有电化学活性的金属中心(如 Mn 、 Cu 、 V 等)和氧化还原活性的有机配体(如蒽醌、苯醌等),可以显著提高 MOF 正极材料的容量。(2)多孔结构设计:构建三维开放通道和多级孔结构可以缩短锌离子迁移距离,暴露更多活性位点,促进离子快速传输。(3)增加活性位点:通过缺陷工程、多金属配位或活性官能团接枝等方法,可以增加 MOF 材料中的活性位点数量,提高其锌离子存储能力。

(4)MOF 基复合材料构建:将 MOF 与其他导电材料(如 MXene、石墨烯等)复合,可以协同增强材料的导电性和稳定性。

3 MOFs 材料在水系锌离子电池正极中的应用

3.1 MOFs 作为正极活性材料

MOFs 具有高比表面积和丰富的活性位点,为 Zn^{2+} 离子提供了高效的传输通道,提高电极材料的反应性,可直接用作 AZIBs 的正极。例如,由对苯二甲酸与 Mn^{2+} 金属离子组成的 Mn 基 MOFs 作为锌离子电池的正极。由于 Mn 的可逆转换,基于 Mn 的 MOFs 可以提供约 1.4 V 的高压平台。适当的饱和和配位保证了 Zn^{2+} 高效输运和电子交换,从而保证了在反复充放电过程中具有较高的本征活性和快速的电化学反应 Mn 基应动力学。因此,MOFs 基电极在 100 mA g^{-1} 时具有 138 mAh g^{-1} 的高容量和较长的寿命,在 3000 mA g^{-1} 时 1000 次循环后容量保持率为 93.5%^[1]。

通过晶面工程调控 MOF 的暴露晶面有利于获得具有高容量和优异电化学性能的 MOF 基正极材料。如,可以利用热修饰调控镍基 MOF (PFC-8) 的主要暴露晶面,将以 (110) 面为主导的 PFC-8 转换成富含 (020) 和 (200) 面的 PFC-8 350,在每个不对称单元中显示额外的 Ni 电位使得电池在最佳暴露面表现出了良好的倍率性能,在 2.5 A g^{-1} 时容量为 139.4 mAh g^{-1} ,即使在 30 A g^{-1} 的高电流密度下,容量仍能达到 110.0 mAh g^{-1} 。除此之外,电池的最大功率密度可达 42.7 kW kg^{-1} ,甚至可以与许多超级电容器相媲美^[2]。

大部分 MOFs 本质上较差的电子/离子电导率进一步限制了电池倍率性能的提高。导电 MOFs 为解决有机正极相关的倍率问题提供了良好的思路。通过使用具有共轭体系的有机配体,构建 $\pi-\pi$ 共轭的二维导电 MOF,可以显著提高材料的本征导电性。例如,采用超小的 1,2,4,5-四氨基苯(BTA)有机配体键合多价态铜离子(Cu^+/Cu^{2+})可以获得一种较高结晶度的一维 $\pi-\pi/\pi-d$ 共轭导电 MOFs 材料,并作为离子电池正极材料。受益于 c-MOFs 的高导电、多离子扩散孔道的结构优势,Cu-BTA 在 200 mA g^{-1} 时的可逆容量为 330 mAh g^{-1} 。同时,Cu-BTA-H 固有的丰孔结构、小的带隙、高的结晶度和稳定的配位结构有效的保证了锌离子稳定且快速的嵌入和脱出,使得 Cu-BTA-H 在 2.0 A g^{-1} 下循环 500 次后仍具有 106.1 mAh g^{-1} 的可逆容量和大约 100% 的库仑效率,实现了材料倍率性能和循环寿命的提高^[3]。

3.2 MOFs 作为正极前驱体

MOFs 衍生材料是通过热处理等方式将 MOFs 前驱体转化为多孔碳、金属氧化物或复合材料的策略,既能保留 MOFs 的多孔结构,又能显著提高材料的导电性和稳定性。可以将导电聚合物(聚苯胺)作为支柱分子插入到 V-MOF,并以 V-MOF 为模板通过高温煅烧制备的形成 PANI80- V_2O_5 复合正极。PANI 的 π 共轭体系减少了 H 对 V-O 骨架的侵蚀,并提高了导电性。此外,PANI 的插层将层间距从 5.76 \AA 扩大到 14.31 \AA ,有效地扩大了 Zn^{2+} 扩散通道并稳定层状结构作为层间柱。PANI80- V_2O_5 电极在 10 A g^{-1} 的电流密度下,其放电容量为 268.80 mAh g^{-1} ,且在 3000 次循环后容量保