



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115863921 A

(43) 申请公布日 2023.03.28

(21) 申请号 202310155054.4

H01M 50/403 (2021.01)

(22) 申请日 2023.02.23

H01M 10/054 (2010.01)

(71) 申请人 东营昆宇电源科技有限公司

地址 257000 山东省东营市东营区东七路  
28号203室

(72) 发明人 赵婧 王显超 高木森 王金龙

孙长亮 宋柏 陈猛 朱凯

王贵领 单辉 任永锋

(74) 专利代理机构 山东舜源联合知识产权代理

有限公司 37359

专利代理师 于晓晓

(51) Int. Cl.

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/44 (2021.01)

H01M 50/443 (2021.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法和钠离子电池

(57) 摘要

本发明涉及钠离子电池隔膜技术领域,尤其涉及一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法和钠离子电池。ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜以玻璃纤维膜为基底,ZIF-67颗粒均匀分布在玻璃纤维膜表面。通过常温自组装方法制备的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜具有大的比表面积、优异的机械强度、可调节的孔隙率及丰富的极性官能团,可以改善离子电导率和电解质润湿性,同时具有方法简单和能耗小的优势。ZIF-67修饰层可以均匀电场分布、促进离子扩散、降低局部电流密度,因此,ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜可以诱导均匀的钠沉积,阻止钠枝晶生长,提高钠离子电池的倍率性能和循环稳定性。

1. 一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜,其特征在于,以玻璃纤维膜为基底,ZIF-67颗粒均匀分布在玻璃纤维膜表面。

2. 一种如权利要求1所述的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钴盐溶于去离子水中,超声分散20~30分钟,配成均匀的钴盐溶液;

(2) 将苯并咪唑溶于去离子水中,超声分散20~30分钟,配成均匀的苯并咪唑溶液;

(3) 将钴盐溶液与苯并咪唑溶液混合,转移到烧杯中,放入玻璃纤维膜,25℃、0.1Mpa条件下保持4~6小时;

(4) 取出玻璃纤维膜,用酒精和去离子水分别冲洗三次,冲掉没有完全生长在玻璃纤维膜上的多余物质,真空干燥后得到ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,钴盐为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,钴盐与水的质量体积比为0.0125~0.02g/mL。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,苯并咪唑与水的质量体积比为0.025~0.045g/mL。

6. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,玻璃纤维膜的面积规格为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 。

7. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,真空干燥条件为:在60℃下真空干燥12~24小时。

8. 一种钠离子电池,其特征在于,采用如权利要求1所述的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜为电池隔膜。

9. 如权利要求8所述的钠离子电池,其特征在于,以钠金属为负极材料,以铜箔为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得。

## 一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法和钠离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池隔膜技术领域,尤其涉及一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法和钠离子电池。

### 背景技术

[0002] 钠资源在全球范围内以氯化钠的形式广泛存在,钠离子电池使用的电极材料主要是钠盐,而钠盐是海洋中取之不尽用之不竭的资源,可以大量开采而不受国际关系影响,钠资源供需关系稳定,价格波动小。近年来,钠离子电池由于资源丰富、低的氧化还原电位、价格低廉等特点,逐渐成为锂电池可替代装置的研究热点。钠离子电池的工作原理是在充放电过程中,Na<sup>+</sup>在两个电极之间往返嵌入和脱出。但是,在长期循环过程中,钠枝晶的形成会降低电池的库伦效率,甚至刺穿隔膜,导致电池短路。

[0003] 目前,玻璃纤维膜是钠离子电池中最常用的电池隔膜。然而,玻璃纤维膜中交联纤维之间的孔隙过大,无法抑制钠枝晶的生长,电解质渗漏率高,甚至容易使电极之间接触导致短路和热失效等安全隐患。而未优化的孔径可能导致离子迁移率受阻,容量衰减,并且由于玻璃材料具有脆性,使得玻璃纤维隔膜容易被钠枝晶刺破,从而大大缩短电池隔膜的循环寿命。因此,理想的钠离子电池隔膜应具有合适的孔径、高机械强度、较好的润湿性以抑制钠枝晶的生长,延长循环寿命。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中玻璃纤维隔膜孔隙大、机械强度差、循环寿命短的问题,本发明提供一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法和钠离子电池,通过设计高比表面积的、机械性好的、亲钠的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜来稳定金属钠负极,抑制钠枝晶的生长,延长电池隔膜循环寿命。

[0005] 第一方面,本发明提供一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜,以玻璃纤维膜为基底,ZIF-67颗粒均匀分布在玻璃纤维膜表面。

[0006] 第二方面,本发明提供一种上述ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 将钴盐溶于去离子水中,超声分散20~30分钟,配成均匀的钴盐溶液;
- (2) 将苯并咪唑溶于去离子水中,超声分散20~30分钟,配成均匀的苯并咪唑溶液;
- (3) 将钴盐溶液与苯并咪唑溶液混合,转移到烧杯中,放入玻璃纤维膜,25℃、0.1Mpa条件下保持4~6小时;
- (4) 取出玻璃纤维膜,用酒精和去离子水分别冲洗三次,冲掉没有完全生长在玻璃纤维膜上的多余物质,真空干燥后得到ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜。

[0007] 进一步的,步骤(1)中,钴盐为Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。

[0008] 进一步的,步骤(1)中,钴盐与水的质量体积比为0.0125~0.02g/mL。

[0009] 进一步的,步骤(2)中,苯并咪唑与水的质量体积比为0.025~0.045g/mL。

[0010] 进一步的,步骤(3)中,玻璃纤维膜的面积规格为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 。

[0011] 进一步的,步骤(4)中,真空干燥条件为:在 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥12~24小时。

[0012] 第三方面,本发明提供一种钠离子电池,采用上述ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜为电池隔膜。

[0013] 进一步的,以钠金属为负极材料,以铜箔为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得。

[0014] 本发明的有益效果在于:

本发明提供的钠离子电池用ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜及制备方法,以玻璃纤维膜为基底,通过常温自组装方法制备的ZIF-67纳米颗粒均匀分布在玻璃纤维膜表面,具有方法简单和能耗小的优势。ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜具有较大的比表面积及大量的极性官能团,可以改善离子电导率和电解质润湿性。ZIF-67修饰层可以均匀电场分布、促进离子扩散、降低局部电流密度,因此ZIF-67修饰的隔膜可以诱导均匀的钠沉积,阻止钠枝晶生长,提高钠离子电池的倍率性能和循环稳定性。

### 具体实施方式

[0015] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明中的技术方案,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0016] 实施例1

一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜,其制备方法如下:

(1)将 $0.50\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于40mL去离子水中,超声分散20分钟,配成均匀的钴盐溶液;

(2)将 $1.00\text{g}$ 苯并咪唑溶于40mL去离子水中,超声分散20分钟,配成均匀的苯并咪唑溶液;

(3)将步骤(1)制备的钴盐溶液与步骤(2)中的苯并咪唑溶液混合,转移到500mL烧杯中,放入 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的玻璃纤维膜, $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{Mpa}$ 条件下保持4小时;

(5)取出玻璃纤维膜,用酒精和去离子水分别冲洗三次,冲掉没有完全生长在玻璃纤维膜上的多余物质, $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时,得到ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜。

[0017] 将上述方法得到的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜作为钠离子电池隔膜,钠金属作为负极材料,铜箔作为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得,在充满氩气的手套箱中组装得到Na-Cu半电池。

[0018] 实施例2

一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜,其制备方法如下:

(1)将 $0.65\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于40mL去离子水中,超声分散25分钟,配成均匀的钴盐溶液;

(2)将 $1.52\text{g}$ 苯并咪唑溶于40mL去离子水中,超声分散25分钟,配成均匀的苯并咪唑溶液;

(3)将步骤(1)制备的钴盐溶液与步骤(2)中的苯并咪唑溶液混合,转移到500mL烧

杯中,放入 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的玻璃纤维膜,  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{Mpa}$ 条件下保持5小时;

(5) 取出玻璃纤维膜,用酒精和去离子水分别冲洗三次,冲掉没有完全生长在玻璃纤维膜上的多余物质,  $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥18小时,得到ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜。

[0019] 将上述方法得到的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜作为钠离子电池隔膜,钠金属作为负极材料,铜箔作为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得,在充满氩气的手套箱中组装得到Na-Cu半电池。

[0020] 实施例3

一种ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜,其制备方法如下:

(1) 将 $0.80\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于40mL去离子水中,超声分散30分钟,配成均匀的钴盐溶液;

(2) 将 $1.80\text{g}$ 苯并咪唑溶于40mL去离子水中,超声分散30分钟,配成均匀的苯并咪唑溶液;

(3) 将步骤(1)制备的钴盐溶液与步骤(2)中的苯并咪唑溶液混合,转移到500mL烧杯中,放入 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的玻璃纤维膜,  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{Mpa}$ 条件下保持6小时;

(5) 取出玻璃纤维膜,用酒精和去离子水分别冲洗三次,冲掉没有完全生长在玻璃纤维膜上的多余物质,  $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥24小时,得到ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜。

[0021] 将上述方法得到的ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜作为钠离子电池隔膜,钠金属作为负极材料,铜箔作为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得,在充满氩气的手套箱中组装得到Na-Cu半电池。

[0022] 对比例

将 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的纯玻璃纤维隔膜作为钠离子电池隔膜,钠金属作为负极材料,铜箔作为正极材料,电解液由 $\text{NaClO}_4$ 溶于EC/DMC制得,在充满氩气的手套箱中组装得到Na-Cu半电池。

[0023] 测试例

对上述实施例1-3、对比例中制得的Na-Cu半电池进行恒电流充放电测试(电流密度为 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),结果如表1所示。

[0024] 表1 Na-Cu半电池的库伦效率及循环寿命

组别	库伦效率	循环寿命
实施例1	99.4%	>1000h
实施例2	99.2%	>1059h
实施例3	99.2%	>1024h
对比例	99.1%	182h

在恒电流充放电测试中,实施例1-3中,以ZIF-67修饰玻璃纤维隔膜制得的Na-Cu半电池具有良好的可逆性和稳定的嵌/脱钠性能,循环寿命均达1000h以上。

[0025] 尽管通过优选实施例的方式对本发明进行了详细描述,但本发明并不限于此。在不脱离本发明的精神和实质的前提下,本领域普通技术人员可以对本发明的实施例进行各种等效的修改或替换,而这些修改或替换都应在本发明的涵盖范围内/任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。