



(21) 申请号 202111187218.9

(22) 申请日 2021.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113948746 A

(43) 申请公布日 2022.01.18

(73) 专利权人 南京工业大学

地址 211899 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 徐至 黄康 曹洪岩

(74) 专利代理机构 南京新慧恒诚知识产权代理

有限公司 32424

专利代理师 邓唯

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104209022 A, 2014.12.17

CN 112876730 A, 2021.06.01

审查员 段雅静

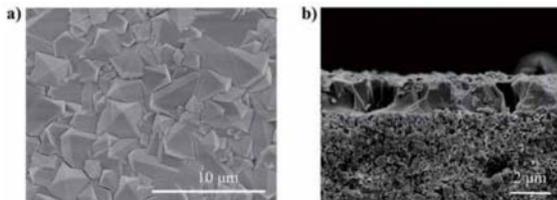
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种带有有机层的金属有机骨架膜及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种带有有机层的金属有机骨架膜及其应用。该膜是在MOF膜表面制备有机层,所述的有机层为全氟磺酸层、磺化聚醚醚酮层、磺化聚醚砜层、聚酰胺层、聚酰亚胺层和聚多巴胺层中一种。本发明首次提供的一种制备过程简单,效果显著的保护策略,可有效提升MOF隔膜稳定性,对进一步促进MOF膜实际应用于钒氧化还原液流电池(VFB)具有重要意义。



1. 带有有机层的金属有机骨架膜在全钒液流电池中的应用,其特征在于,金属有机骨架晶体膜以 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为支撑体,以MOF作为膜材料,在MOF膜材料表面制备有机层;所述的有机层为聚多巴胺层;

金属有机骨架膜的制备的步骤包括:

将3.20g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和1.16g富马酸溶解在由40mL DMF和14mL甲酸构成的混合溶剂中,将得到的溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130°C下反应6h,反应结束后冷却,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,最后60°C下真空干燥24h,收集得到MOF-801晶种;

选取多孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行预处理,预处理的步骤是:将支撑体浸没在浓双氧水中2h,取出用去离子水冲洗后,放入反应釜中,加入一定量的去离子水,在120°C下,加热2h,取出后,在60°C下干燥12h;

配置0.1wt%的MOF-801晶种溶液,然后采用浸渍提拉法,将支撑体表面预处理过的一侧水平浸没在晶种液中10s后,室温干燥10min,重复进行3次,放入60°C烘箱中,干燥12h;之后将支撑体水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部,且晶种侧向下,将3.20g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和1.16g富马酸溶解在由40mL DMF和14mL甲酸构成的混合溶剂中,将得到的溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜,在130°C下反应6h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,在60°C下真空干燥24h;

分别配置2mg/mL的多巴胺盐溶液和10mM的tris溶液,使用HCl溶液调节tris溶液至pH=8.5,两种溶液混合后,将活化后的MOF-801膜的膜面朝上放入溶液终中,为使聚多巴胺沉积均匀,震荡混合溶液,反应4h,取出,使用纯水清洗膜面,以去除膜面结合不牢固的多巴胺;最后,在60°C下,干燥24h。

## 一种带有有机层的金属有机骨架膜及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池膜领域,具体涉及一种提升用于全钒液流电池金属有机骨架晶体膜稳定性的方法,属于VFB膜技术领域。

### 背景技术

[0002] 近年来,化石燃料消费量的快速增长以及随之而来的环境污染问题,极大推动了清洁、可再生能源的开发与利用。然而,诸如太阳能、风能等二次具有不连续、不稳定、不可控等问题,限制了其进一步的开发利用。为了充分利用这些可再生能源,开发安全高效的大规模储能技术以成为重要的研究方向。在众多储能技术中,钒氧化还原液流电池(VFB)作为一种新型的电化学储能技术,因为正负极使用同种元素的电解液,避免了电解液交叉污染等问题,成为了目前商业化进程最快的能源储存的设备。

[0003] 液流电池主要由电极、电解液、电池隔膜三大部分组成,主要是通过循环泵,使正负极不同价态的钒离子电解液,在储液罐和极室间循环流动,并在电极上发生氧化还原反应,以此来达到电能的储存和释放的。而隔膜是VFB系统的一个关键组成部分,其性能的优劣直接影响到VFB最终的电池性能好坏。因此,理想的隔膜应当具有:质子传导率高、离子选择性好,化学稳定性好等特点。目前,经过研究人员进行了大量的研究,已经开发出一系列的可应用于VFB的电池隔膜,根据膜的传质方式,可将隔膜分为离子交换膜以及多孔膜两大类。相比于传统的离子交换膜,基于“尺寸筛分”原理的多孔膜可以实现更加优异的离子筛分而备受关注。在前期的工作中,我们利用金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)通过自组装在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体上制出MOF多晶膜,并成功的应用于VFB,归因于亚纳米的孔道结构与丰富的氢键网络,MOF膜实现了更高的传质分离性能。

[0004] 然而,受MOF材料自身的限制,金属配位键易受到 $\text{H}^+$ 的攻击,从而配体质子化然后从金属节点上解离,导致膜层的不稳定,逐渐崩坏,电池性能明显下降。因此,为进一步提升MOF隔膜的稳定性,我们首次提出一种操作简单的后修饰策略,即在MOF膜层表面制备一层有机层,有机层的存在避免了电解液与膜的直接接触,可大大增强MOF膜的稳定性。同时,该方法可有效修复制备过程中膜面存在的针孔,裂纹等缺陷,从而进一步提高阻钒性能。此外,通过调控制备手法,可有效调控有机层的厚度,超薄的有机层对MOF膜层质子的传递影响可忽略不计。

### 发明内容

[0005] 本发明是针对上述存在的技术问题提供一种带有有机层的金属有机骨架膜及其应用。

[0006] 本发明的目的,首次提出一种保护用于全钒液流电池金属有机骨架晶体膜的策略。

[0007] 一种带有有机层的金属有机骨架膜,金属有机骨架晶体膜以 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cu}$ 网、不锈钢网或AAO为支撑体,以MOF作为膜材料,在MOF膜材料表面制备有机层,所述的有机

层为全氟磺酸层、磺化聚醚醚酮层、磺化聚醚砜层、聚酰胺层、聚酰亚胺层和聚多巴胺层中一种。

[0008] 本发明技术方案中,制备有机层的方法为旋涂法、界面聚合法以及沉积法。

[0009] 本发明技术方案中,金属有机骨架晶体膜采用水热生长法、二次生长法或对扩散方法制备,金属有机骨架晶体膜的厚度为1-5 $\mu\text{m}$ ;所述的二次生长法为浸渍-提拉法或旋涂法。

[0010] 本发明技术方案中:所述的MOF材料为Cr-MOF、Al-MOF、Fe-MOF、Zr-MOF和Zn-MOF;优选:所述的MOF材料为MOF-801、MOF-808、UIO-66、UIO-66-NH<sub>2</sub>、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-71、HKUST-1、MIL-101或者MIL-53。

[0011] 在一些具体的技术方案中:电解液浓度可设置为0.5-1.5M,酸浓度可设置为1-3M。

[0012] 本发明技术方案中:支撑体在反应前进行预处理,所述的预处理采用双氧水浸泡1~3h,之后进行水洗,水洗后与水混合,在温度为100~150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热1~3h,之后50~70 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥10~15h,即可完成预处理的过程。

[0013] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用二次生长法制备,其中浸渍-提拉法制备晶种膜的过程为:将支撑体的一侧水平浸没在晶种溶液中5~15s,室温干燥5~15min,重复1~5次,结束后进行干燥;将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;

[0014] 将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4~7h;反应结束后自然冷却到室温后,洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0015] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用二次生长法制备,其中旋涂法制备晶种膜的过程为:将预处理后支撑体固定在旋涂机上,将晶种溶液缓慢滴加在预撑体表面,旋涂后干燥5~15min,重复1~5次,最后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下,干燥过夜;之后将干燥后的支撑体晶种侧朝下水平固定在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部;

[0016] 将MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合均匀后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应45~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0017] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用水热生长法制备:该方法是将预处理后支撑体固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部,MOF材料的金属盐、有机配体以及溶剂混合后缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在120~140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应40~50h,反应结束后自然冷却到室温后,取出样品洗涤以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂,最后,真空干燥即可得到目标产品。

[0018] 本发明技术方案中:金属有机骨架晶体膜采用对扩散制备:该方法是将预处理后支撑体固定在H形对扩散池中间,左侧加入有机配体溶液,右侧加入MOF材料的金属盐,离子与配体分子在撑体内自由扩散,并反应成膜。在室温下反应3~5h后,用甲醇溶液洗涤膜面,以去除表面剩余的配体、金属离子,干燥后即可得到目标产品。

[0019] 本发明技术方案中,MOF材料应当具有优异的质子传导率,选取的有机配体上应当带有:氨基、羧基、羟基和磺酸基。

[0020] 优选为:MOF材料的配体为富马酸,对苯二甲酸、均苯三甲酸、2-氨基对苯二甲酸、

2-磺酸对苯二甲酸、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、4,5-二氯咪唑。

[0021] 进一步的:所述的MOF材料对应的MOF材料的金属盐以及有机配体的组合如下:

[0022] MOF-801的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为富马酸;

[0023] MOF-808的金属盐为 $ZrOCl_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;

[0024] UIO-66的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;

[0025] UIO-66-NH<sub>2</sub>的金属盐为 $ZrCl_4$ ,对应的有机配体为2-氨基对苯二甲酸;

[0026] ZIF-8的金属盐为 $Zn(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;

[0027] ZIF-67的金属盐为 $Co(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为2-甲基咪唑;

[0028] ZIF-71的金属盐为 $Zn(Ac)_2$ ,对应的有机配体为4,5-二氯咪唑;

[0029] HKUST-1的金属盐为 $Cu(NO_3)_2$ ,对应的有机配体为均苯三甲酸;

[0030] MIL-101的金属盐为 $Cr(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸;

[0031] MIL-53的金属盐为 $Al(NO_3)_3$ ,对应的有机配体为对苯二甲酸。

[0032] 上述带有有机层的金属有机骨架膜中,旋涂法制备有机层的方法为:MOF膜固定在旋涂机上,有机物溶液滴加在MOF膜面,通过旋涂的方式,在MOF膜表面制备有机层;且所述的有机物为全氟磺酸、磺化聚醚醚酮或磺化聚醚砜。

[0033] 在一些技术方案中:MOF膜的膜面积为 $2 \sim 8\text{cm}^2$ ;将有机物溶于有机溶剂中得到有机物溶液,有机溶剂为二甲亚砜、N,N二甲基甲酰胺、N,N二甲基乙酰胺、乙二醇或乙腈;有机物溶液的浓度为 $1\text{g}/10\text{ml} \sim 5\text{g}/10\text{ml}$ ;旋涂量为 $10\mu\text{L} \sim 1000\mu\text{L}$ ;旋涂速度为 $1000\text{r}/\text{min} \sim 5000\text{r}/\text{min}$ ;旋涂时间为 $10\text{s} \sim 100\text{s}$ ;旋涂次数为 $1 \sim 10$ 次;有机层的厚度为 $10\text{nm} \sim 2000\text{nm}$ ;所述的有机物为磺化聚醚醚酮或磺化聚醚砜;在一些优选的技术方案中:MOF膜的膜面积为 $4 \sim 6\text{cm}^2$ ;有机溶剂为二甲亚砜、N,N二甲基甲酰胺、N,N二甲基乙酰胺、乙二醇或乙腈;有机物溶液的浓度为 $1\text{g}/10\text{ml} \sim 5\text{g}/10\text{ml}$ ;旋涂量为 $10\mu\text{L} \sim 1000\mu\text{L}$ ;旋涂速度为 $1000\text{r}/\text{min} \sim 5000\text{r}/\text{min}$ ;旋涂时间为 $10\text{s} \sim 100\text{s}$ ;旋涂次数为 $1 \sim 10$ 次;有机层的厚度为 $10\text{nm} \sim 2000\text{nm}$ ;

[0034] 在另一些具体的技术方案中:所述的有机物溶液为杜邦nafion溶液。

[0035] 上述带有有机层的金属有机骨架膜中:界面聚合法制备有机层的方法为:将间苯二胺溶于溶剂中配置S1溶液,将均苯三甲酰氯溶于溶剂中配置成S2溶液;将MOF膜面浸润于S1溶液,取出去除表面多余溶剂后,浸润S2溶液,在MOF膜表面界面聚合形成聚酰胺有机层。

[0036] 界面聚合法制备中:S1溶液和S2溶液的浓度为 $0.1\text{wt}/\text{v}\% \sim 10\text{wt}/\text{v}\%$ ,在S1溶液和S2溶液中的浸润时间均为 $10\text{s} \sim 500\text{s}$ ;聚酰胺有机层的厚度为 $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。在一些优选的技术方案中:S1溶液和S2溶液的浓度为 $0.1\text{wt}/\text{v}\% \sim 3\text{wt}/\text{v}\%$ ,在S1溶液和S2溶液中的浸润时间均为 $10\text{s} \sim 70\text{s}$ ;聚酰胺有机层的厚度为 $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 。上述带有有机层的金属有机骨架膜中,沉积法制备有机层的方法为:配置多巴胺盐溶液为S3溶液, tris盐溶液作为S4溶液,将S3与S4混合后得到混合液,将MOF膜面浸润于该混合液中,多巴胺聚合后沉积于MOF膜面形成有机层。沉积法制备中,S3溶液浓度为 $1\text{mg}/\text{mL} \sim 100\text{mg}/\text{mL}$ 、S4溶液的pH为 $6.0 \sim 10.0$ 、S4溶液浓度为 $1\text{mM} \sim 100\text{mM}$ ;浸润时间为 $2\text{h} \sim 12\text{h}$ ,聚多巴胺有机层的厚度 $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0037] 在一些优选的技术方案中:S3溶液浓度为 $1\text{mg}/\text{mL} \sim 5\text{mg}/\text{mL}$ 、S4溶液的pH为 $6.0 \sim 10.0$ 、S4溶液浓度为 $5\text{mM} \sim 15\text{mM}$ ;浸润时间为 $3\text{h} \sim 6\text{h}$ ,聚多巴胺有机层的厚度 $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 。

[0038] 本发明技术方案中,制备有机层的方法中还包括将制备得到的膜进行干燥,干燥的温度为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ ,干燥的时间为 $6 \sim 48\text{h}$ 。

[0039] 本发明技术方案中:所述的带有有机层的金属有机骨架膜在作为液流电池的电池隔膜方面的应用;优选:所述的液流电池为全钒液流电池(VFB)。

[0040] wt/v%:指一定质量的溶质溶于固定体积的溶剂,用于表示浓度。

[0041] 有益效果

[0042] 本发明的效果和益处是首次提出一种保护应用于全钒液流电池金属有机骨架晶体膜的保护策略。通过简单的制备方法,在MOF膜层表面制备一层有机层,有机层的存在可避免酸性电解液与膜的直接接触,从而大大提升MOF膜的稳定性。此外,有机层的存在也弥补了制备晶体膜过程中易存在的针孔,裂纹等缺陷,促进了MOF实际应用于VFB的进程,对于开发更过稳定性较弱的多孔材料应用于储能领域具有重要意义。

## 附图说明

[0043] 图1是a) MOF-801膜平面SEM图像;b) MOF-801膜断面SEM图像;

[0044] 图2是a) sPEEK/MOF-801膜表面SEM图像;b) sPEEK/MOF-801膜断面SEM图;

[0045] 图3是sPEEK/MOF-801膜XPS测试图谱;

[0046] 图4是不同有机层厚度sPEEK/MOF-801膜断面SEM图;

[0047] 图5是VFB电池测试装置;

[0048] 图6是MOF-801膜VFB长循环测试( $40\text{mAcm}^{-2}$ );b) sPEEK/MOF-801膜VFB长循环测试( $40\text{mAcm}^{-2}$ );

[0049] 图7是a) Nafion/MOF-801膜表面SEM图像;b) Nafion/MOF-801膜VFB长循环测试( $40\text{mAcm}^{-2}$ );

[0050] 图8是a) PA/MOF-801膜表面SEM图像;b) PA/MOF-801膜VFB长循环测试( $40\text{mAcm}^{-2}$ );

[0051] 图9是a) PDA/MOF-801膜表面SEM图像;b) PDA/MOF-801膜VFB长循环测试( $40\text{mAcm}^{-2}$ );

## 具体实施方式

[0052] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,但本发明的保护范围不限于此:

[0053] 实施例1

[0054] MOF-801晶体合成:将3.20g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和1.16g富马酸溶解在DMF/甲酸(40mL/14mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在 $130^\circ\text{C}$ 下反应6h。反应结束后冷却,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,最后 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥24h,收集得到MOF-801白色粉末。

[0055] MOF-808晶体合成:将0.54g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和0.11g均苯三甲酸溶解在DMF/甲酸(25mL/25mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在 $130^\circ\text{C}$ 下反应48h。反应结束后冷却,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,最后 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥24h,收集得到MOF-808白色粉末。

[0056] 实施例2

[0057] MOF-801膜的制备

[0058] 选取1mm的多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行预处理:首先,使用将整体浸没在浓双氧水中2h,取出用去离子水冲洗后,放入反应釜中,加入一定量的去离子水,

在120°C下,加热2h,取出后,在60°C下干燥12h。配置0.1wt%的MOF-801晶种溶液。然后,采用浸渍提拉法,将支撑体表面预处理过的一侧水平浸没在晶种液中10s后,室温干燥10min,重复进行3次,放入60°C烘箱中,干燥12h。之后将支撑体(晶种侧向下)水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。将3.20g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和1.16g富马酸溶解在DMF/甲酸(40mL/14mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130°C下反应6h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60°C下真空干燥24h,如图1所示,MOF-801表面没有明显缺陷,膜厚为1.8 $\mu$ m。

#### [0059] MOF-808膜的制备

[0060] 选取1mm的多孔 $\alpha$ - $Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。然后,采用旋涂法制备MOF-808晶种膜,将预处理后的陶瓷片固定在旋涂机上,滴加1ml 0.1wt%的MOF-808晶种溶液预撑体表面,旋涂后干燥10min,重复3次,最后在60°C下,干燥过夜。之后将支撑体(晶种侧向下)水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。将0.54g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和0.11g均苯三甲酸溶解在DMF/甲酸(25mL/25mL)的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130°C下反应48h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60°C下真空干燥24h,膜厚为3 $\mu$ m。

#### [0061] UIO-66膜的制备

[0062] 选取1mm的多孔 $\alpha$ - $Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。然后,采用水热合成法,将支撑体水平固定在在聚四氟乙烯支架上置于反应釜底部。0.42g  $ZrCl_4$ 和0.11g对苯二甲酸溶解在0.032g的 $H_2O$ 和67.54g DMF的混合溶剂中,溶液超声溶解后,将均匀分散的溶液缓慢倒入反应釜中,密封反应釜在130°C下反应48h。反应结束后自然冷却到室温后,取出样品用DMF冲洗三次,用甲醇洗涤3次,并泡在甲醇溶液中3天,以去除孔道中剩余的配体、金属离子以及有机溶剂。最后,60°C下真空干燥24h,膜厚为2 $\mu$ m。

#### [0063] ZIF-71膜的制备

[0064] 选取1mm的多孔 $\alpha$ - $Al_2O_3$ 陶瓷片作为支撑体,在使用前进行上例所示双氧水预处理。以对扩散的方式制备ZIF-71晶体膜,将陶瓷支撑体固定在H形对扩散池中间,左侧加入25mM 4,5-二氯咪唑甲醇溶液,右侧加入6.25mM  $Zn(Ac)_2$ 甲醇溶液,离子与配体分子在撑体内自由扩散,并反应成膜。在室温下反应4h后,用甲醇溶液洗涤膜面,以去除表面剩余的配体、金属离子。最后,60°C下干燥24h,膜厚为5 $\mu$ m。

#### [0065] 实施例3

##### [0066] 磺化聚醚醚酮(sPEEK)保护层的制备

[0067] 旋涂法制备有机层:将PEEK(聚醚醚酮)在50°C的硫酸中(98wt%)磺化5h制备得到sPEEK。干燥后,以DMF为溶剂,配置1g/10mL的澄清sPEEK有机溶液。将活化后的MOF-801膜固定在旋涂机上,设置分级转速时间为(1000r/min 10s;3000r/min 60s),低速的旋转使MOF-801膜面的溶液由中心向四周扩散,高速的旋转,去除膜层表面多余的溶液。为控制实验重复性,固定膜面积为4.9cm<sup>2</sup>,滴加2次,每次5 $\mu$ LsPEEK有机溶液。最终,将旋涂后的MOF-801膜取下,在60°C下,真空干燥24h。从图2的电镜图中可以看制备的有机层厚度超薄,透过表层的有机层仍然可以看到底层的MOF-801晶体形貌,图3显示通过扫描深度为10nm的XPS测试,

仍然可以检测出有机层下的Zr元素,因此,有机层的厚度为10nm,而有机层厚度较大的MOF膜则检测不出Zr元素。从图4的电镜图也可以看出通过调控制备参数,可有效的调节有机层厚度。

[0068] 将制备的sPEEK/MOF-801膜应用于图5所示的液流电池装置进行稳定性的测试。图6a所示,原始纯MOF-801膜仅能运行7圈,而由于有机保护层的存在,图6b显示的测试显示出sPEEK/MOF-801膜具有更高的稳定性,可稳定进行100圈的充放电测试,分证明了我们后保护策略的可行性。此外,因有机层的存在,修复了MOF-801膜存在的晶界、裂纹等缺陷,阻钒性能也得到了明显的提升。

[0069] 实施例4

[0070] 全氟磺酸(Nafion)保护层的制备

[0071] 旋涂法制备有机层:该实施例中选用的Nafion溶液购自杜邦公司(杜邦nafion溶液,5%Nafion溶液DuPont D520),将MOF-801膜固定在旋涂机上,设置分级转速为(1000r/min,10s;3000r/min,60s)。为控制实验重复性,固定膜面积为 $4.9\text{cm}^2$ ,滴加5次,每次 $50\mu\text{L}$ 的有机溶液,最终,将旋涂后的MOF-801膜取下,在 $80^\circ\text{C}$ 下,真空干燥24h。从图7a的电镜图中可以看旋涂制备的Nafion有机层表面没有明显的缺陷,膜厚约为400nm。

[0072] 将制备的Nafion/MOF-801膜应用于液流电池装置进行稳定性的测试,由于有机保护层的存在,图7b显示的测试显示出Nafion/MOF-801膜具有更高的稳定性,可稳定进行50圈的充放电测试,而原始的MOF-801膜仅能运行7圈。此外,因有机层的存在,修复了MOF-801膜存在的晶界、裂纹等缺陷,阻钒性能也得到了明显的提升。

[0073] 实施例5

[0074] 聚酰胺(PA)保护层的制备

[0075] 界面聚合法制备有机层:将间苯二胺溶解在去离子水中,配置浓度为2wt/v%的MPD溶液,将均苯三甲酰氯溶解在正己烷中形成浓度为0.2wt/v%的TMC溶液。聚酰胺有机层界面聚合的过程主要分三个步骤:首先,将MOF-801膜浸入2wt/v%MPD溶液中60s。其次,用纸巾轻轻吸引膜面多余水渍,保证膜面仅有薄薄的水界面层。最后,将膜浸入0.2wt/v%TMC溶液中进行界面聚合30s,膜储存在室温中以备使用。从图8a的电镜图中可以看界面聚合制备的PA有机层表面没有明显的缺陷,膜厚约为100nm。

[0076] 将制备的PA/MOF-801膜应用于VFB装置进行稳定性的测试,由于有机保护层的存在,图8b显示的测试显示出PA/MOF-801膜具有优异的稳定性,可稳定进行70圈的充放电测试,而原始的MOF-801膜仅能运行7圈,充分证明了我们后保护策略的可行性。此外,因有机层的存在,修复了MOF-801膜存在的晶界、裂纹等缺陷,阻钒性能也得到了明显的提升。

[0077] 实施例6

[0078] 聚多巴胺(PDA)保护层的制备

[0079] 沉积法制备有机层:分别配置 $2\text{mg/mL}$ 的多巴胺盐溶液和 $10\text{mM}$ 的tris溶液,使用HCl溶液调节tris溶液至 $\text{pH}=8.5$ 。两种溶液混合后,将活化后的MOF-801膜,膜面朝上放入溶液终中,为使聚多巴胺沉积均匀,可震荡混合溶液。反应4h,将MOF膜取出,使用纯水清洗膜面,以去除膜面结合不牢固的多巴胺。最后,将PDA/MOF-801膜在 $60^\circ\text{C}$ 下,干燥24h。从图9a的电镜图中可以看制备的PDA有机层表面没有明显的缺陷,膜厚约为100nm。

[0080] 将制备的PDA/MOF-801膜应用于VFB装置进行稳定性的测试,由于有机保护层的存

在,图9b显示的测试显示出PDA/MOF-801膜具有良好的稳定性,可稳定进行40圈的充放电测试,而原始的MOF-801膜仅能运行7圈,充分证明了我们后保护策略的可行性。此外,因有机层的存在,修复了MOF-801膜存在的晶界、裂纹等缺陷,阻钒性能也得到了明显的提升。

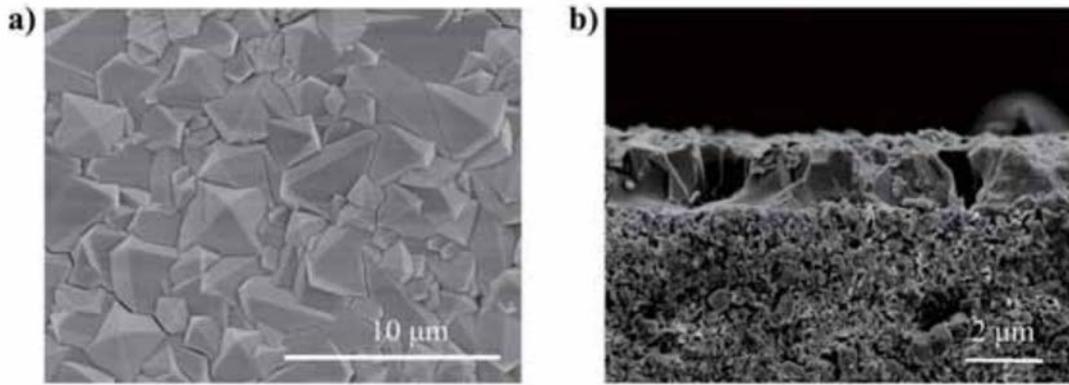


图1

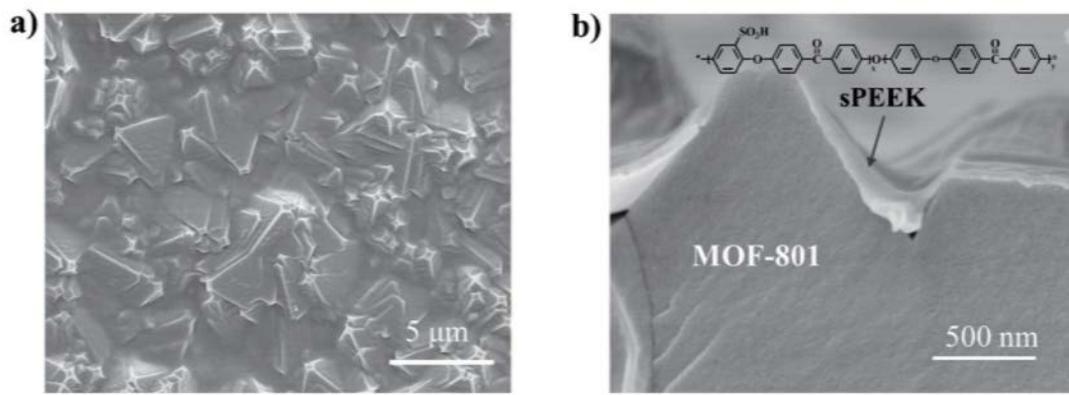


图2

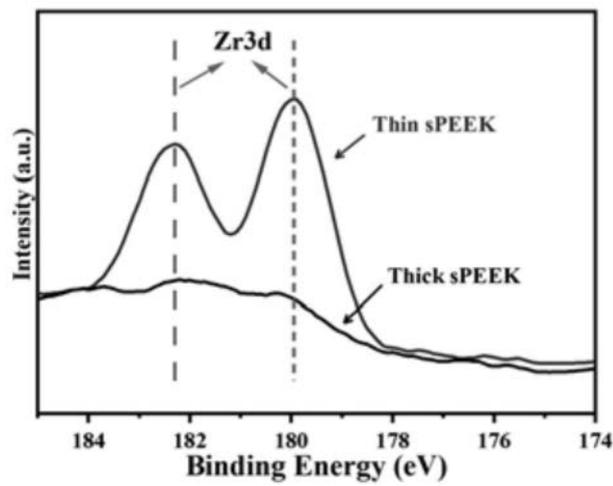


图3

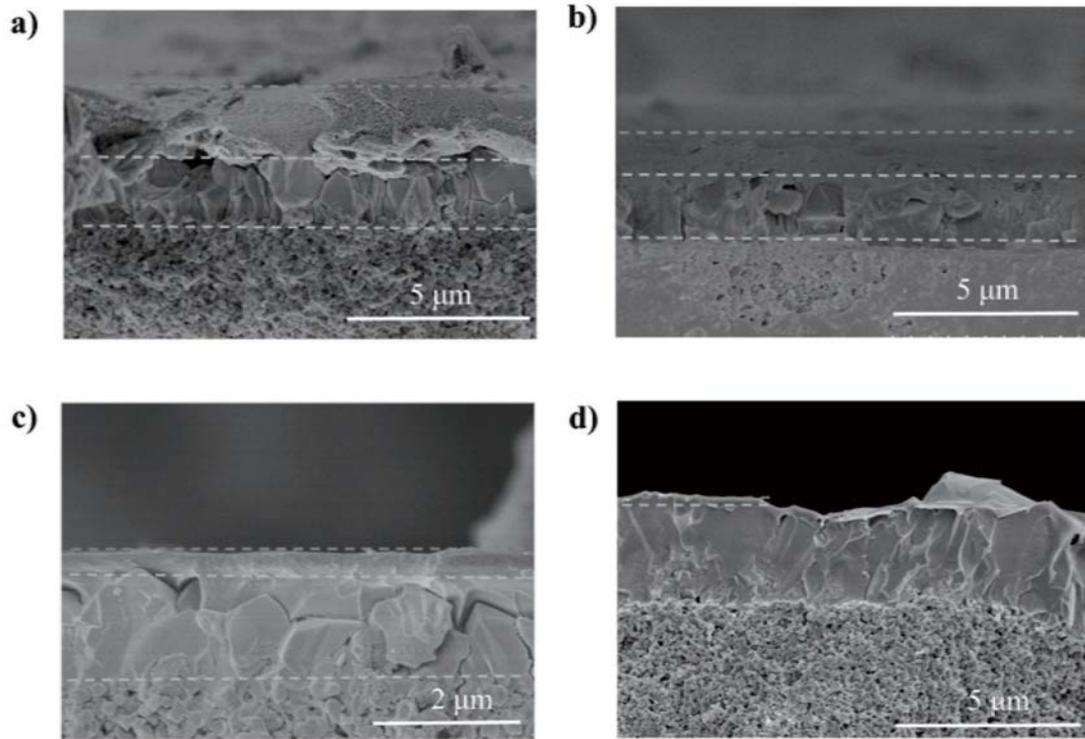


图4

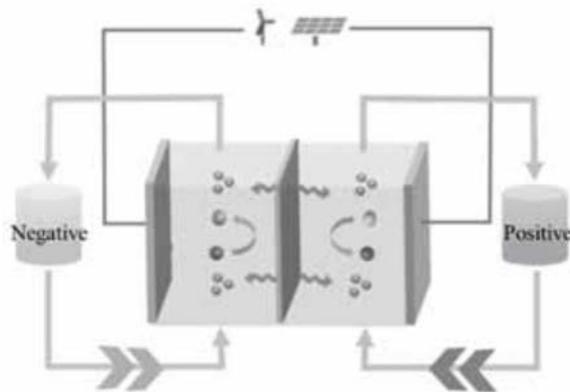


图5

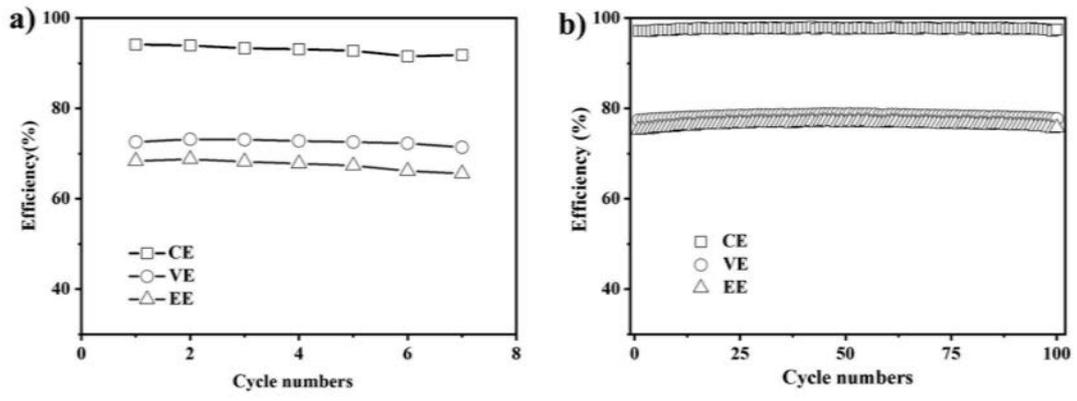


图6

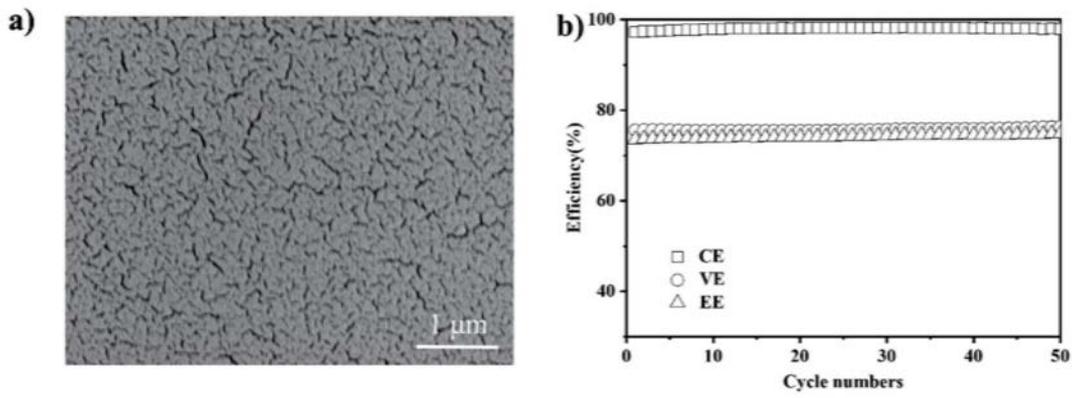


图7

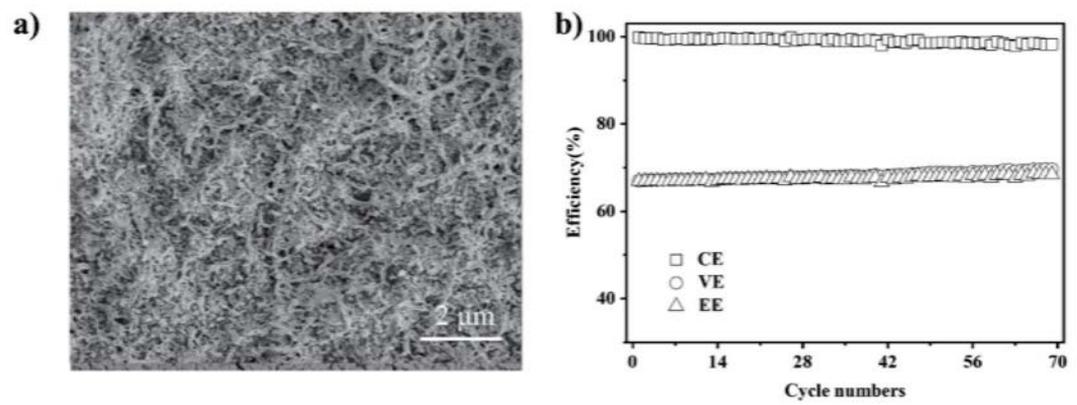


图8

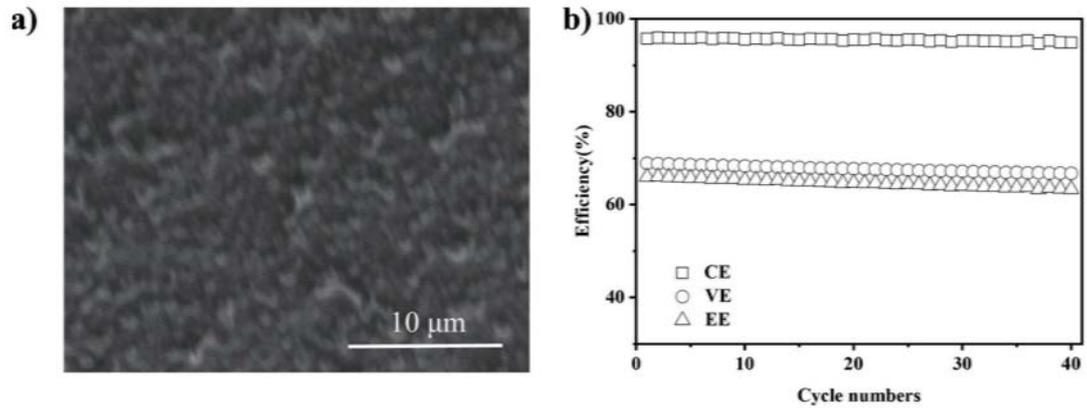


图9