



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113066992 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 202110248600.X

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.08

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2012171541 A1, 2012.07.05

申请公布号 CN 113066992 A

EP 2355223 A1, 2011.08.10

(43) 申请公布日 2021.07.02

CN 104558057 A, 2015.04.29

(73) 专利权人 常州大学

CN 111785978 A, 2020.10.16

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

US 2021066734 A1, 2021.03.04

审查员 何姣

(72) 发明人 许娟 杨永红 曹剑瑜 石燕君

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙) 32258

专利代理师 谢新萍

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种基于双金属MOF正极和有机物负极的碱性水系单液流电池

(57) 摘要

本发明属于新能源领域,具体涉及一种基于双金属MOF正极和有机物负极的碱性水系单液流电池,电池包含隔膜、MOF固态正极、可溶性有机物负极、碱性电解质溶液。采用电化学方法制备了双金属MOF固态正极,同时,为了提升溶解度和能量密度,选用母环同时带有多个亲水性官能团的蒽醌和萘醌衍生物作为有机物负极。该碱性水系液流电池的安全性得以提升,将具有良好导电网络和高比表面积的双金属MOF材料应用于水系单液流电池的正极,具有高开路电位、低组建和运行成本、长循环寿命、高能量功率和安全环保等优点,在可再生能源的规模储电以及电网调峰领域具有广阔的应用前景。

1. 一种碱性水系单液流电池,其特征在于:所述碱性水系单液流电池由高导电性双金属MOF固态正极、可溶性有机物负极、隔膜和碱性电解质溶液构成,

其中,所述高导电性双金属MOF固态正极的制备方法为:首先将金属硝酸盐溶液与有机配体按比例共同溶解在有机溶剂中,然后置于电化学反应池中,再以亲水性的碳电极作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学循环伏安法或方波电位法沉积;

双金属离子选自 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 或 Mn^{2+} 中的两种;可溶性有机物负极为母环同时带有多种亲水性官能团的蒽醌或萘醌衍生物;

所述可溶性有机物负极选自1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮、1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌、2-氨基甲酰基-3-羟基-1,4-萘醌、1,4-萘醌,5-氨基-3-氯-2-羟基或2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌),溶解度的范围为1~5 M;

所述有机配体为含有孤对电子且具有共轭结构的配体,选自3,5-二溴-1-甲基-1,2,4-三氮唑、1,3,5-三(1H-四氮唑-5-基)苯、4-(2,4,5-三吡啶-4-基苯基)吡啶、(4H-1,2,4-三唑-4-基)-1,1-联苯、三(4-吡啶基)胺、4-(1H-吡啶-4-基)苯甲酸、4-氨基-3,5-双(4-吡啶基)-1,2,4-三唑中的一种。

2. 根据权利要求1所述的碱性水系单液流电池,其特征在于:所述电化学循环伏安法的扫描速度为5~300 mV s^{-1} ,扫描范围为-1.6~0 V,扫描次数为5~1000 次;所述方波电位法的电位范围为-1.6~0 V,反应时间为10~200 分钟。

3. 根据权利要求1所述的碱性水系单液流电池,其特征在于:所述金属离子与有机配体的摩尔比为1:2~1:6。

4. 根据权利要求1所述的碱性水系单液流电池,其特征在于:所述有机溶剂选自乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯中的一种。

5. 根据权利要求1所述的碱性水系单液流电池,其特征在于:所述隔膜为离子选择性膜或多孔膜,碱性电解质溶液为KOH。

一种基于双金属MOF正极和有机物负极的碱性水系单液流电池

技术领域

[0001] 在本发明属于新能源领域,具体涉及一种基于双金属MOF正极和有机物负极的碱性水系单液流电池。

背景技术

[0002] 太阳能和风能等可再生能源具有清洁环保和来源丰富等优点,其广泛的应用可以有效解决化石能源短缺和环境污染等问题。然而,这些能源属于地域性和间歇性能源,需要配套高效的储能系统来调节盈余,平衡输出,最大化能量利用率。与常规的二次电池相比,液流电池因响应速度快、可快速充放电、设计灵活、成本经济和安全性能高等优点而成为最具研究潜力的储能装置之一。

[0003] 液流电池的活性物质可以溶解在电解液中,通过反应性的电活性物种的价态转换实现电能与化学能相互转换和能量存储。由于其输出功率和储能容量相互独立,因而可针对功率需求使电池系统最优化,同时通过电活性物种的质量和储槽体积独立确定存储的能量。值得注意的是,作为混合储能系统,以水为溶剂的水系单液流电池集合了固态电池和液流电池的优点,所用水系电解质成本低且安全环保,在风能、光伏发电的规模储电以及电网调峰领域有广阔应用前景。

[0004] 现有的液流电池由于受到电活性物种的种类、溶解度、反应电子数和电位的限制,液流电池能量密度偏低(通常低于 50 Wh kg^{-1}),结构也相对复杂。

[0005] 金属有机骨架(MOFs)是一种多孔材料,具有较高的孔隙率、大的比表面积和均匀分散的活性位点等特性,在气体吸附、超级电容器等领域有着广泛的应用,其在液流电池领域尚未有应用。

[0006] 相比于液流电池常用的可溶性无机材料,有机材料的数目众多,高达数百万种,而且在分子结构上具有高度的可设计性,即通过“母体”选择和官能团裁减调控材料的溶解度、粘度等物化性质和电位、交换电流密度等电化学性能。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种具有高能量密度和长循环寿命的基于双金属MOF正极和有机物负极的碱性水系单液流电池。

[0008] 本发明提供的碱性水系单液流电池由高导电性双金属MOF固态正极、可溶性有机物负极、隔膜和碱性电解质溶液构成。

[0009] 其中,双金属MOF固态正极中的金属离子选自Ni、Co或Mn中的两种;其合成方法为电化学循环伏安法、恒电位还原法或方波电位法。具体为:首先将金属硝酸盐溶液与有机配体按比例共同溶解在有机溶剂中,然后置于电化学反应池中,再以亲水性的碳电极作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学循环伏安法、恒电位还原法或方波电位法沉积。

[0010] 循环伏安法的扫描速度为 $5\sim 300\text{ mV s}^{-1}$,扫描范围为 $-1.6\sim 0\text{ V}$,扫描次数为 $5\sim 1000$ 次;

[0011] 恒电位还原法和方波电位法的电位范围为 $-1.6\sim 0\text{ V}$,反应时间为 $10\sim 200$ 分钟。

[0012] 合成双金属MOF的有机配体为含有孤对电子且具有共轭结构的配体,选自3,5-二溴-1-甲基-1,2,4-三氮唑、1,3,5-三(1H-四氮唑-5-基)苯、4-(2,4,5-三吡啶-4-基苯基)吡啶、(4H-1,2,4-三唑-4-基)-1,1-联苯、三(4-吡啶基)胺、4-(1H-吡啶-4-基)苯甲酸、4-氨基-3,5-双(4-吡啶基)-1,2,4-三唑中的一种。优选的这些有机配体既具有含有孤对电子的氮原子,又具有优良的共轭结构,有助于MOF中导电网络的形成。

[0013] 双金属MOF中金属离子与有机配体的摩尔比为 $1:2\sim 1:6$ 。

[0014] 合成双金属MOF时所用的溶剂选自乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯中的一种。

[0015] 可溶性有机物负极选自高溶解度的蒽醌和萘醌衍生物,其母环同时带有带有多官能团(氨基、磺酸基或羟基等),溶解度的范围为 $1\sim 5\text{ M}$ 。优选自1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮、1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌、2-氨基甲酰基-3-羟基-1,4-萘醌、1,4-萘醌、5-氨基-3-氯-2-羟基、2,6-二羟基蒽醌或2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)。

[0016] 隔膜为离子选择性膜或多孔膜,碱性电解质溶液为KOH。

[0017] 本发明设计的水系碱性单液流电池的正极基底是碳纸电极或碳毡电极,采用电化学法在碳电极的表面均匀电沉积双金属MOF材料。

[0018] 本发明的混合液流电池可包括本领域中已知的另外的组件。溶解在水溶液中的氧化还原活性物质将容纳在合适的储器中。电池还包括泵以将水溶液输送至两个电极。电池还可以包括石墨流场板和耐腐蚀金属集流体。

[0019] 本发明分别采用双金属MOFs和母环同时带有带有多官能团(氨基、磺酸基或羟基等)的蒽醌和萘醌衍生物作为水系单液流电池的正负极材料,组装了电化学性能优越的液流电池。双金属MOFs具有高比表面积和多孔结构既能够缩短离子和电子的运输路径,加速离子和电子的快速传输,又可以缓解电池的体积膨胀,提高电极的稳定性,有助于提升电池大电流充放电时的倍率性能和循环性能。同时,高溶解性的蒽醌和萘醌衍生物有助于提升电池的能量密度。

[0020] 本发明提供的水系碱性单液流电池集合了固态电极电池和液流电池的优点,具有组建方式简单、能量密度高和循环寿命长等优点,所用水系电解质具有高的离子电导、成本低廉且安全环保,在风能、光伏发电的规模储电以及电网调峰领域有广阔应用前景。

附图说明

[0021] 图1是实施例1采用电化学循环伏安法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF的循环伏安图;

[0022] 图2是实施例1中1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮的循环伏安图;

[0023] 图3是实施例1组装的Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的充放电曲线图;

[0024] 图4是实施例1组装的Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的循环寿命图;

[0025] 图5是实施例2中采用电化学恒电位还原法在碳纸电极表面制备的Ni/Co-MOF的循环伏安图;

[0026] 图6 是实施例2中组装的Ni/Co-MOF//1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌水系碱性单液流电池的循环寿命图;

[0027] 图7是实施例3中采用电化学方波法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF和2,6-二羟基蒽醌的循环伏安图;

[0028] 图8是实施例4中采用电化学方波法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF和2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)的循环伏安图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体的实施例对本发明进行详细说明。

[0030] 实施例1

[0031] Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0032] (1)电化学循环伏安法制备Ni/Mn-MOF

[0033] 称取0.377 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.436 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,共同溶于60 mL N,N-二甲基甲酰胺中,接着加入1.433 g 3,5-二溴-1-甲基-1,2,4-三氮唑于上述溶液,金属离子与有机配体的摩尔比为1:2,超声使之充分溶解分散均匀,将溶液转移至三口电化学池中。以亲水性的碳纸作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学循环伏安扫描。扫描速度为 5 mV s^{-1} ,扫描范围为-1.6~0 V,扫描次数为5次。扫描结束后,工作电极表面依次用N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇和水洗涤。

[0034] (2)电池的组装及性能研究

[0035] 以上述电化学循环伏安法制备的Ni/Mn-MOF为正极,以母环同时带有氨基和羟基的1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮为负极,1 M KOH为电解液,组建得到一个水系碱性液流电池单池体系。为了防止在充放电时负极材料的还原产物被空气中的氧气所氧化,在负极电解液中持续通入氮气,以隔绝空气。

[0036] 图1是采用电化学循环伏安法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF的循环伏安图。Ni/Mn-MOF的氧化电位为0.567 V,还原电位为0.489 V,平衡电极电位为0.528 V,氧化还原峰电位差为78 mV。

[0037] 图2是1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮的循环伏安图。其氧化电位为-0.67 V,还原电位为-0.74 V,平衡电极电位为-0.705 V,氧化还原峰电位差为70 mV。

[0038] 图3是组装的Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的充放电曲线图。该电池的电压约为1.22 V,容量约为 60.6 mAh g^{-1} ,能量密度为 73.9 Wh kg^{-1} 。

[0039] 图4是组装的Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的循环寿命图。该电池长期充放电循环的容量保持率约98%,几乎没有容量衰减。

[0040] 实施例2

[0041] Ni/Co-MOF//1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0042] (1) 电化学恒电位还原法制备Ni/Co-MOF

[0043] 称取0.437 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.436 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,共同溶于60 mL 乙醇中,接着加入3.391 g 4-(1H-吡啶-4-基)苯甲酸于上述溶液,超声使之充分溶解分散均匀,将溶液转移至三口电化学池中。以亲水性的碳纸作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学恒电位还原。还原电位为-0.4 V,反应时间为200 分钟。电化学还原沉积完成后,工作电极表面依次用N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇和水洗涤。

[0044] (2) 电池的组装及性能研究

[0045] 以上述电化学恒电位还原法制备的Ni/Co-MOF为正极,以1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌为负极,1 M KOH为电解液,组建得到一个水系碱性液流电池单池体系。为了防止在充放电时负极材料的还原产物被空气中的氧气所氧化,在负极电解液中持续通入氮气,以隔绝空气。

[0046] 图5是采用电化学恒电位还原法在碳纸电极表面制备的Ni/Co-MOF的循环伏安图。Ni/Co-MOF的氧化电位为0.402 V,还原电位为0.307 V,平衡电极电位为0.355 V,氧化还原峰电位差为95 mV。

[0047] 组装的Ni/Co-MOF//1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌水系碱性单液流电池的电压为1.12 V,电池容量为48.6 mAh g^{-1} ,能量密度为 54.4 Wh kg^{-1} 。

[0048] 图6是组装的Ni/Co-MOF//1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌水系碱性单液流电池的循环寿命图。该电池长期充放电循环的容量保持率约96%。

[0049] 实施例3

[0050] Ni/Mn-MOF//2,6-二羟基蒽醌水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0051] (1) 电化学方波电位法制备Ni/Mn-MOF

[0052] 称取0.377 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.436 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,共同溶于60 mL N,N-二甲基甲酰胺中,接着加入4.475 g 三(4-吡啶基)胺于上述溶液,金属离子与有机配体的摩尔比为1:6,超声使之充分溶解分散均匀,然后将溶液转移至三口电化学池中。以亲水性的碳纸作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学方波沉积。沉积电位范围为-1.6 V,沉积次数为5 次,时间为10分钟。沉积结束后,工作电极表面依次用N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇和水洗涤。

[0053] (2) 电池的组装及性能研究

[0054] 以上述电化学方波法沉积制备的Ni/Mn-MOF为正极,以母环同时带有两个羟基的2,6-二羟基蒽醌为负极,1 M KOH为电解液,组建得到一个水系碱性液流电池单池体系。为了防止在充放电时负极材料的还原产物被空气中的氧气所氧化,在负极电解液中持续通入氮气,以隔绝空气。

[0055] 图7是采用电化学方波法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF和2,6-二羟基蒽醌的循环伏安图。Ni/Mn-MOF正极的平衡电极电位为0.527 V,2,6-二羟基蒽醌负极的平衡电极电位为-0.727 V,组建得到的水系碱性液流电池的电位为1.254 V。该电池容量为51.6 mAh g^{-1} ,能量密度为 64.7 Wh kg^{-1} ,长期充放电循环的容量保持率约90%。

[0056] 实施例4

[0057] Ni/Mn-MOF//2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0058] (1) 电化学方波电位法制备Ni/Mn-MOF

[0059] 称取0.377 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.436 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,共同溶于60 mL N,N-二甲基甲酰胺中,接着加入4.475 g 三(4-吡啶基)胺于上述溶液,金属离子与有机配体的摩尔比为1:6,超声使之充分溶解分散均匀,然后将溶液转移至三口电化学池中。以亲水性的碳纸作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学方波沉积。沉积电位范围为-1.6 V,沉积次数为5次,时间为10分钟。沉积结束后,工作电极表面依次用N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇和水洗涤。

[0060] (2) 电池的组装及性能研究

[0061] 以上述电化学方波法沉积制备的Ni/Mn-MOF为正极,以2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)为负极,1 M KOH为电解液,组建得到一个水系碱性液流电池单池体系。为了防止在充放电时负极材料的还原产物被空气中的氧气所氧化,在负极电解液中持续通入氮气,以隔绝空气。

[0062] 图8是采用电化学方波法在碳纸电极表面制备的Ni/Mn-MOF和2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)的循环伏安图。Ni/Mn-MOF正极的平衡电极电位为0.527 V,2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌)负极的平衡电极电位为-0.574 V,组建得到的水系碱性液流电池的电位为1.101 V。电池容量为55.8 mAh g^{-1} ,能量密度为 61.4 Wh kg^{-1} ,长期充放电循环的容量保持率约91.6%。

[0063] 对照例1

[0064] Ni/Mn-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0065] 以1,3,5-苯三甲酸为配体制备Ni/Mn-MOF,并组装成水系碱性单液流电池。制备和组装的过程及条件同实施例1。组建得到的水系碱性液流电池的电位为0.86 V。该电池容量40.2 mAh g^{-1} ,能量密度为 34.6 Wh kg^{-1} ,长期充放电循环的容量保持率约81.6%。

[0066] 对照例2

[0067] Ni-MOF//1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0068] (1) 电化学循环伏安法制备Ni-MOF

[0069] 称取0.436 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶于60 mL N,N-二甲基甲酰胺中,接着加入1.433 g 3,5-二溴-1-甲基-1,2,4-三氮唑于上述溶液,金属离子与有机配体的摩尔比为1:4,超声使之充分溶解分散均匀,将溶液转移至三口电化学池中。以亲水性的碳纸作为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,组成三电极体系,进行电化学循环伏安扫描。扫描速度为5 mV s^{-1} ,扫描范围为-1.6~0 V,扫描次数为5次。扫描结束后,工作电极表面依次用N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇和水洗涤。

[0070] (2) 电池的组装及性能研究

[0071] 同实施例1。组建得到的水系碱性液流电池的电位为1.01 V。该电池容量38.2 mAh g^{-1} ,能量密度为 38.6 Wh kg^{-1} ,长期充放电循环的容量保持率约95.6%。

[0072] 对照例3

[0073] Ni/Mn-MOF//吩嗪水系碱性单液流电池的组装及性能研究

[0074] Ni/Mn-MOF的制备过程同实施例1。以吩嗪为负极,电池的组装及性能测试过程同

实施例1。

[0075] 组建得到的水系碱性液流电池的电位为0.89 V。该电池容量 56.2 mAh g^{-1} ,能量密度为 50.1 Wh kg^{-1} ,长期充放电循环的容量保持率约96.8%。

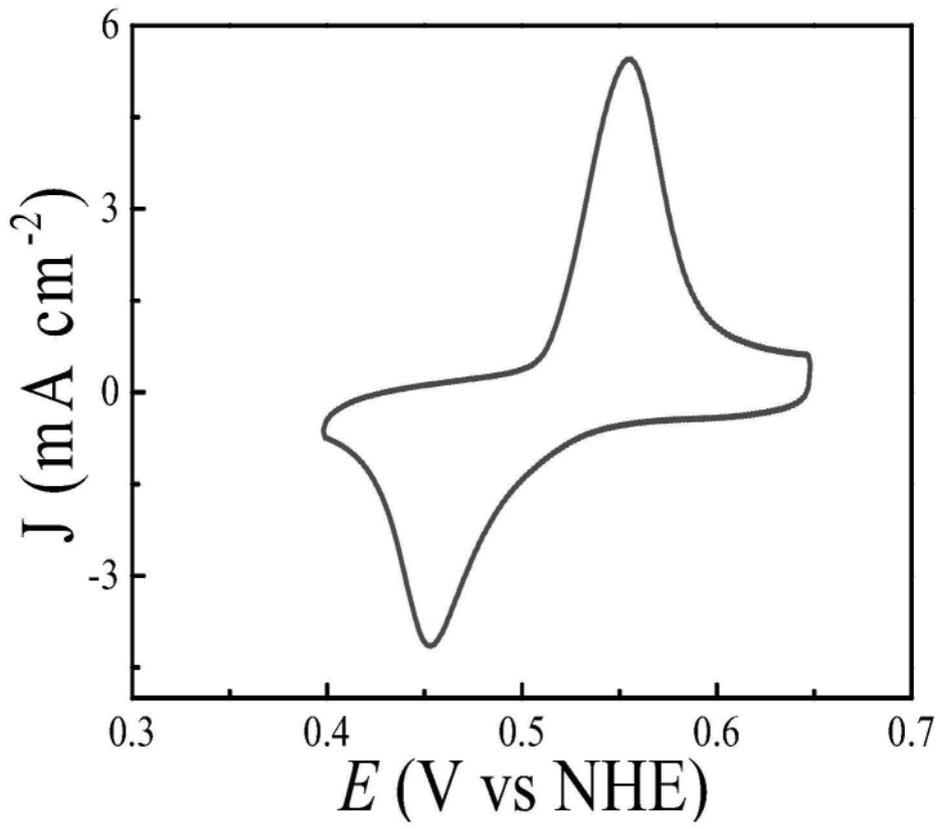


图1

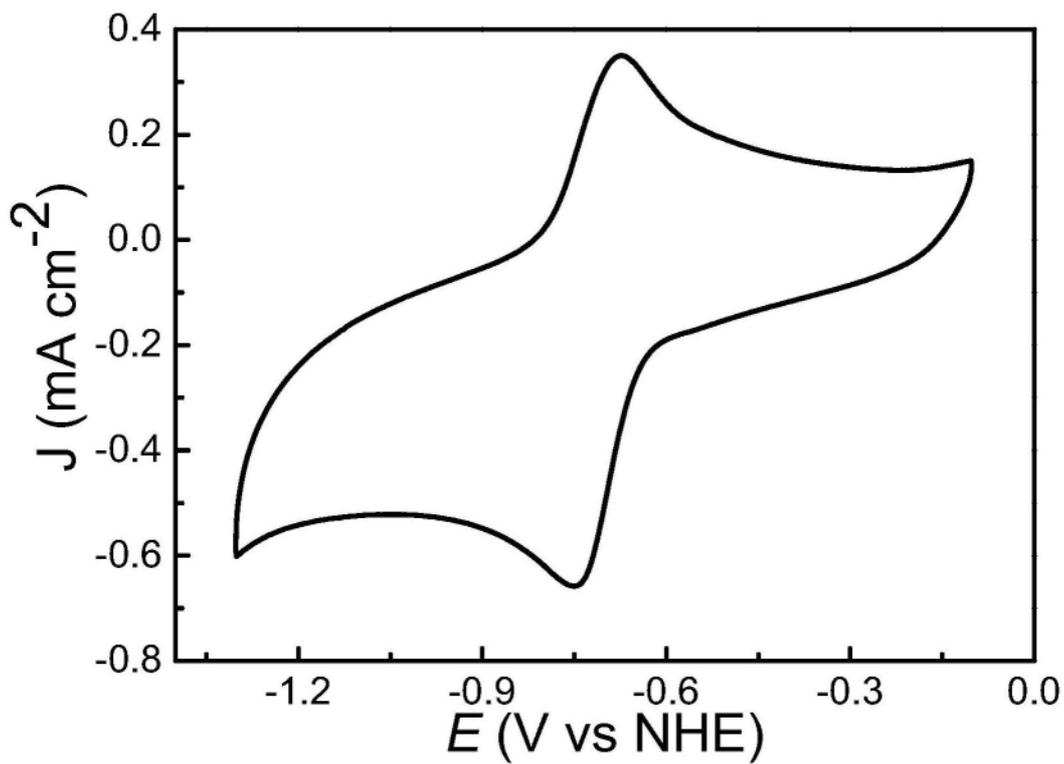


图2

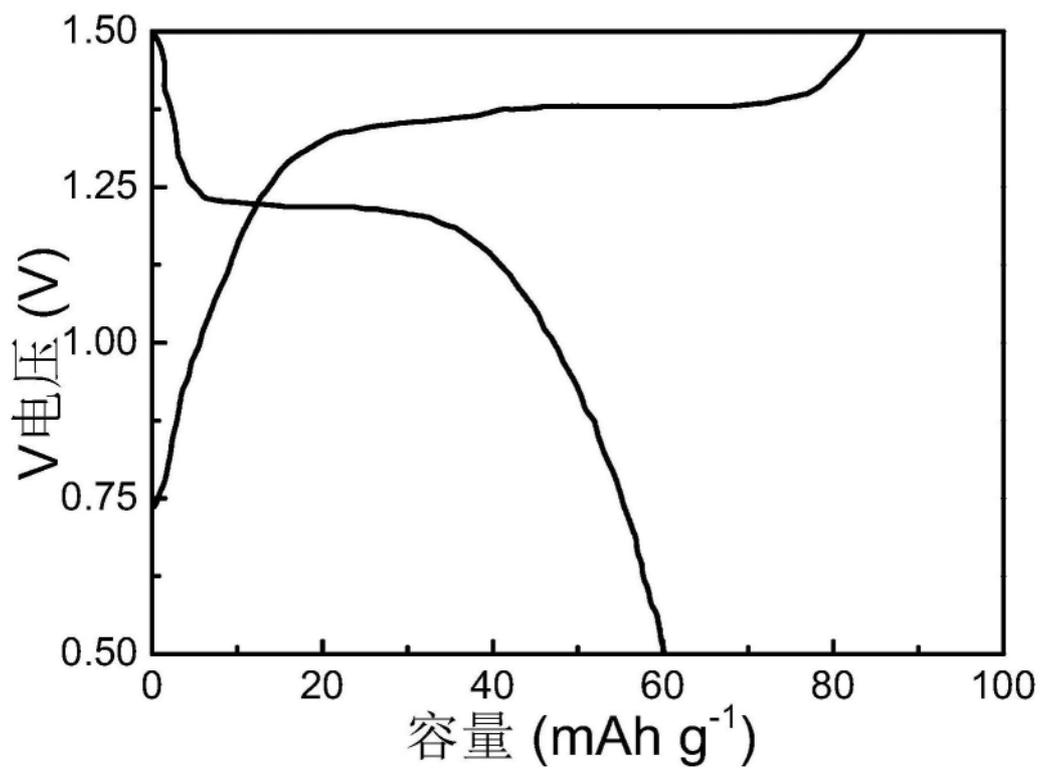


图3

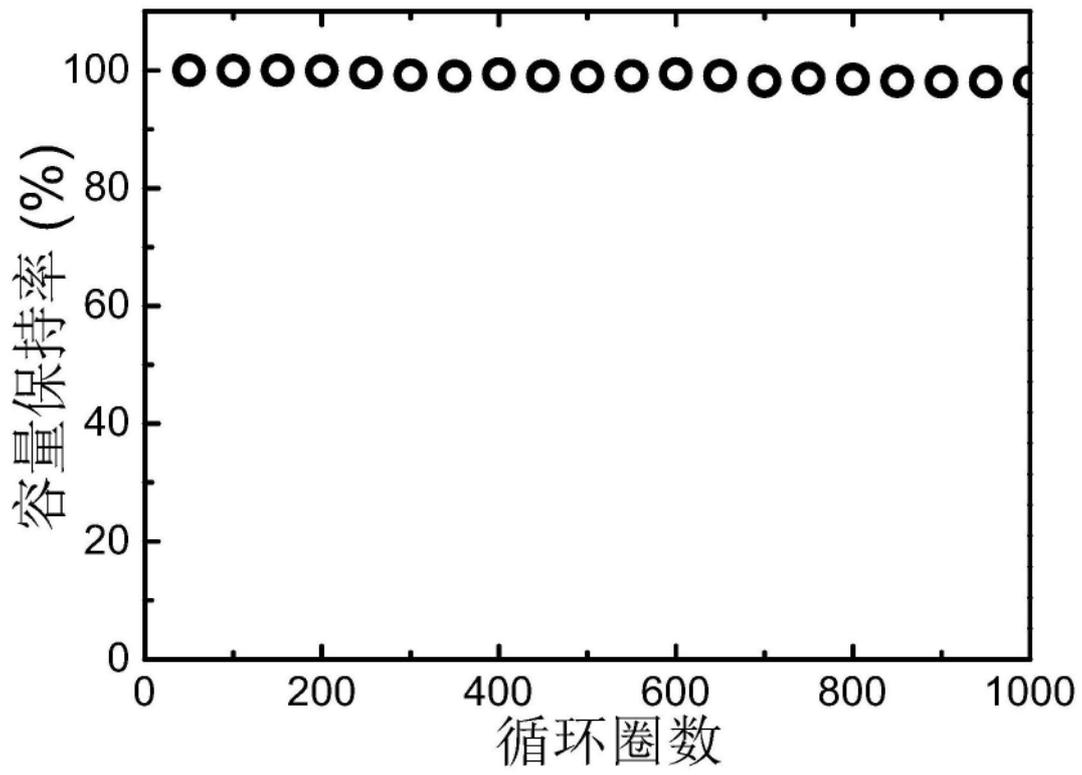


图4

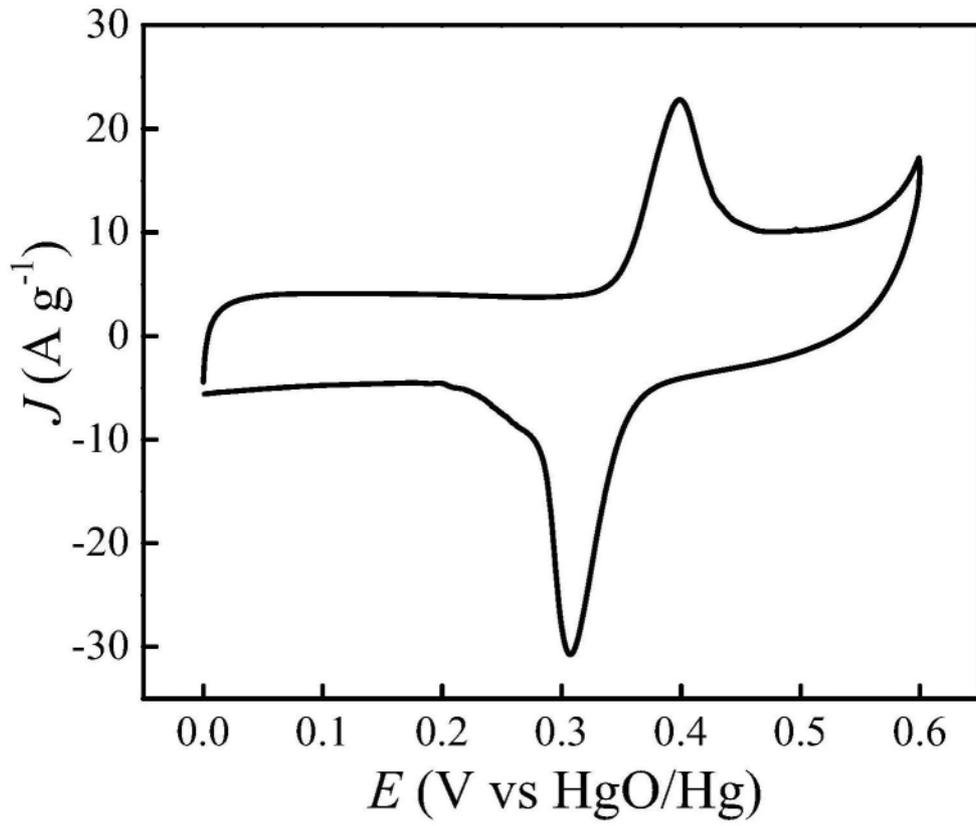


图5

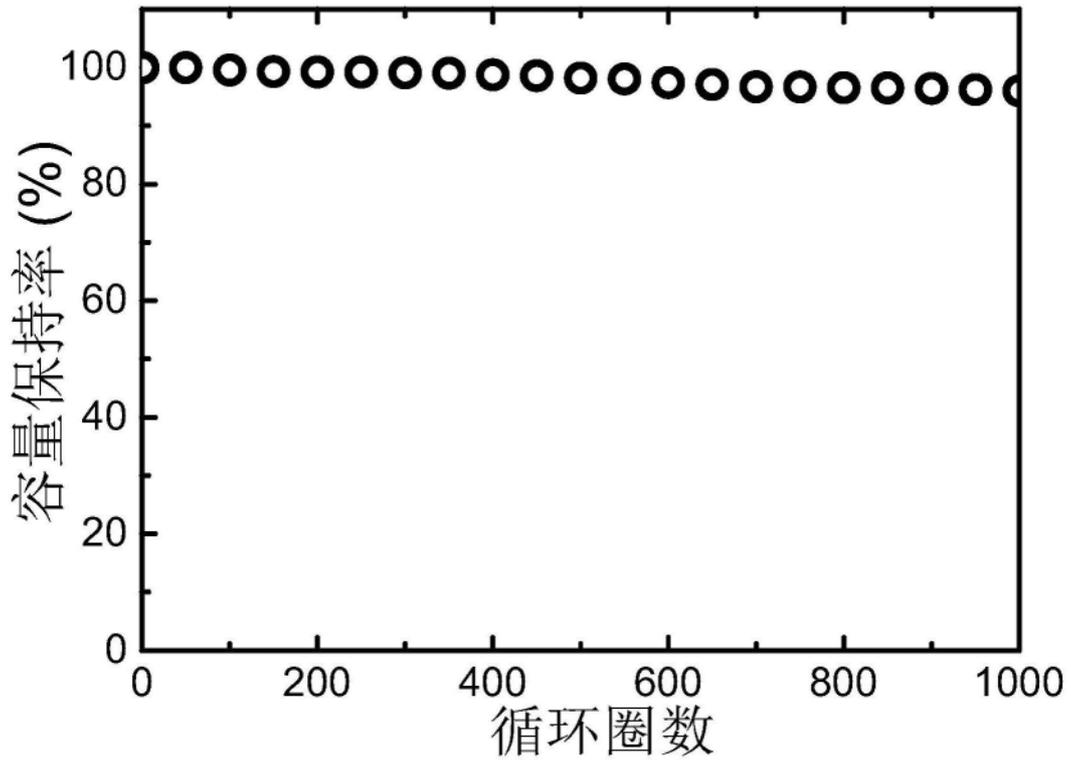


图6

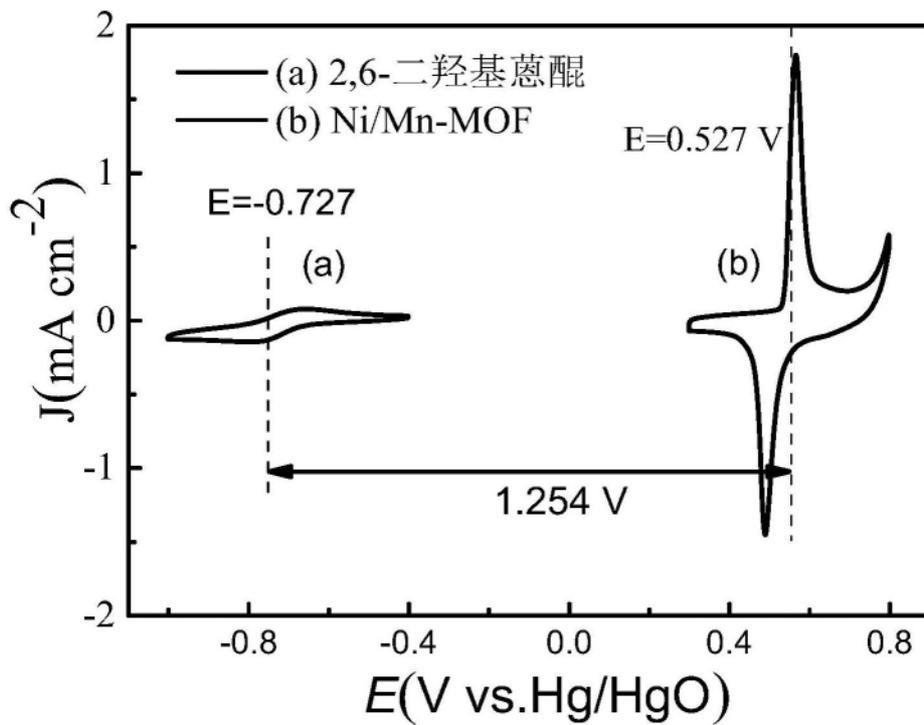


图7

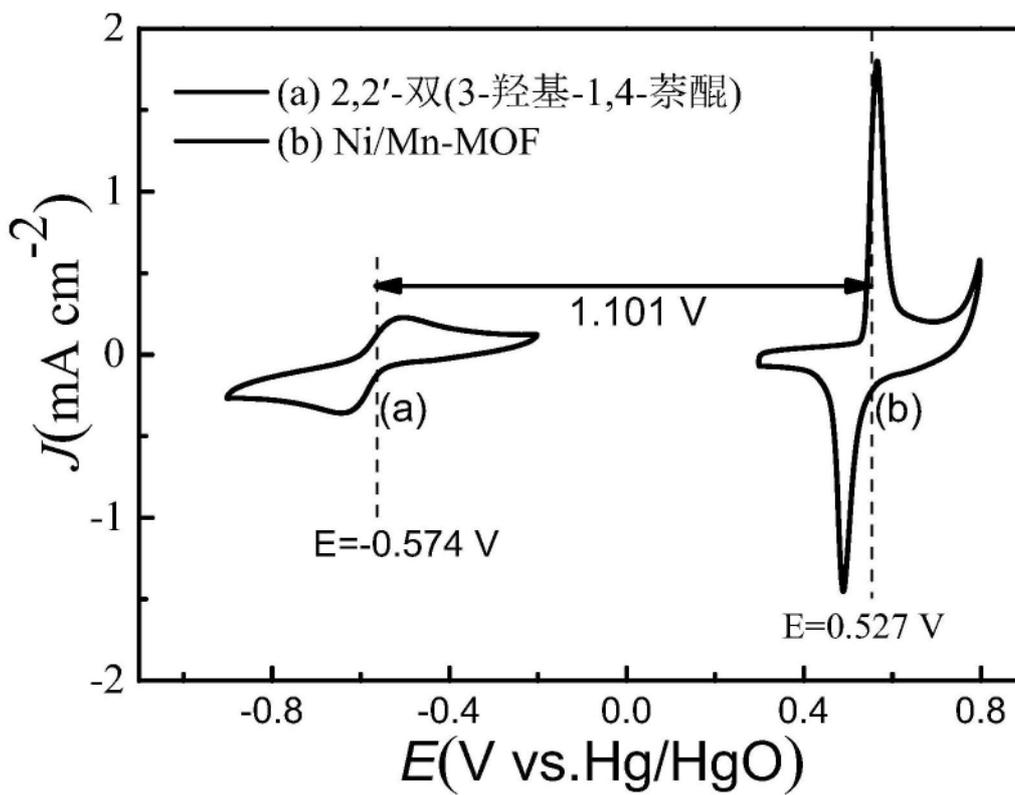


图8