



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114069159 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202111322870.7

(22) 申请日 2021.11.09

(71) 申请人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东
路729号

(72) 发明人 陈超 徐娟 林展 张振宇 林铮

(74) 专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329

代理人 彭玉婷

(51) Int. Cl.

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

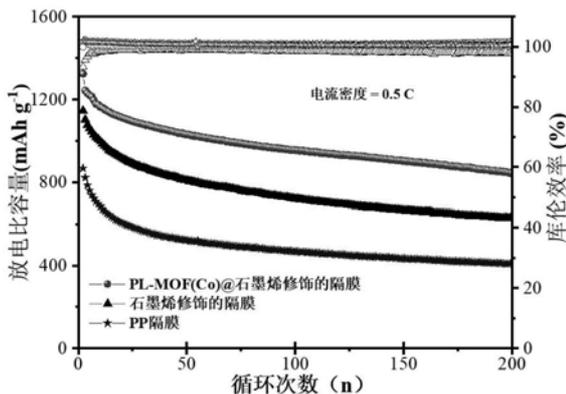
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于锂硫电池制备技术领域,公开了一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜及其制备方法和应用。所述隔膜是将PL-MOF(Co)@石墨烯负载在PP隔膜上。该隔膜是将钴盐、4,5-咪唑二羧酸和4,4-联吡啶反应制得具有富氮柱层结构的PL-MOF(Co)材料;再将PL-MOF(Co)与石墨烯超声混合;然后将混合物经抽滤负载于PP隔膜上并干燥制得。本发明的隔膜能有效抑制多硫化物的穿梭效应,使锂硫电池的电化学性能得到大幅提升。本发明的制备方法简单方便,可实现大规模生产,对锂硫电池体系的商业化有一定的推动作用。



1. 一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜,其特征在于,所述隔膜是将PL-MOF (Co)@石墨烯负载在PP隔膜上。

2. 根据权利要求1所述的基于富氮柱层结构MOF的隔膜,其特征在于,所述PP隔膜上PL-MOF (Co)@石墨烯的负载量为 $0.08\sim 0.32\text{mg}/\text{cm}^2$;所述PL-MOF (Co)@石墨烯中PL-MOF (Co) 的比表面积为 $200\sim 478\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.1\sim 0.21\text{cm}^3/\text{g}$;MOF材料中的Co载量为 $14\sim 17\%$ 。

3. 一种根据权利要求1或2所述的基于富氮柱层结构MOF的隔膜的制备方法,其特征在于,包括如下具体步骤:

S1. 将钴盐溶液、4,5-咪唑二羧酸和4,4-联吡啶溶解在碱性溶液中,在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 水热反应,所得固体经去离子水洗涤,在 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥,制得PL-MOF (Co);

S2. 将PL-MOF (Co)、石墨烯和PVDF在NMP中超声混合,以PP隔膜为基底进行抽滤,最后干燥制得PL-MOF (Co)@石墨烯修饰的隔膜,即为基于富氮柱层结构MOF的隔膜。

4. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构MOF隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述钴盐溶液中钴盐为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;所述钴盐溶液的浓度为 $0.2\sim 0.5\text{mol}/\text{L}$ 。

5. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构MOF隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述碱性溶液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液;所述碱性溶液的浓度为 $0.2\sim 0.4\text{mol}/\text{L}$ 。

6. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构MOF隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述钴盐溶液、4,5-咪唑二羧酸、4,4-联吡啶、碱性溶液的摩尔比为 $(0.2\sim 0.5) : (0.1\sim 0.4) : (0.1\sim 0.4) : (0.2\sim 0.5)$ 。

7. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构的MOF隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述水热反应的时间为 $2\sim 4$ 天,所述干燥的时间为 $12\sim 36\text{h}$ 。

8. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构MOF隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述PL-MOF (Co) 和石墨烯的质量比为 $(3.6\sim 7.2) : (10.8\sim 14.4)$ 。

9. 根据权利要求3所述的基于富氮柱层结构MOF的功能性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述PL-MOF (Co)@石墨烯的质量、PVDF的质量、NMP的体积比为 $(14.4\sim 18.0)\text{mg} : (1.6\sim 2.0)\text{mg} : (28.8\sim 36.0)\text{mL}$ 。

10. 权利要求1或2所述的基于富氮柱层结构MOF的隔膜在锂硫电池领域中的应用。

一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂硫电池制备技术领域,更具体地,涉及一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池是目前应用最广泛的电能存储设备。然而,尽管多年来取得了重要进展,研究人员逐渐达成共识:锂离子电池的比能量密度将无法未来科技的需求,如新能源电动汽车。锂硫电池是目前最有前途的候选储能系统之一,其理论比能量密度可达到2600Wh/kg,远大于现阶段所使用的商业化锂离子电池。此外,单质硫价格低廉、环境友好的特性又使该体系极具商业化价值。目前,阻碍锂硫电池商业化的关键问题是多硫化物的穿梭效应,即硫物种在正负电极之间的来回迁移,导致电池循环效率低、活性物质损失、锂负极钝化等一系列问题。如何有效抑制多硫化物的穿梭效应是锂硫电池体系研究的重点及难点。

[0003] 作为锂硫电池的重要组成部分,隔膜具有分隔正负极、防止短路、并使电解质离子通过的功能。单纯的隔膜完全不具备抑制多硫化物穿梭的功能。2012年,德克萨斯大学的Arumugam Manthiram课题组首次提出了隔膜修饰(modified separator)的概念,即在商用隔膜上负载少量对多硫化物具有物理或化学吸附作用的材料,抑制多硫化物向锂负极迁移。研究表明,修饰后的隔膜能有效地抑制穿梭效应,进而提高锂硫电池的电化学性能。隔膜修饰材料一般具有以下一种或多种特点:(1)多孔结构,或丰富的多硫化物吸附位点,限制多硫化物的扩散和转移;(2)出色的导电性,可以提高活性物质S的利用率;(3)丰富的催化活性位点,提高S物种之间的转化动力学。另外,材料的制备工艺简单,有利于实际应用。现有商用锂硫电池隔膜无法阻止多硫化物的穿梭。

发明内容

[0004] 为了解决目前商用锂硫电池隔膜无法阻止多硫化物穿梭的不足,本发明提供一种基于富氮柱层结构金属-有机框架材料(MOF)的隔膜。该隔膜可以抑制锂硫电池穿梭效应,提高锂硫电池的电化学性能。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述富氮柱层结构MOF的隔膜的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于提供基于上述富氮柱层结构MOF的隔膜在锂硫电池中的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0008] 一种基于富氮柱层结构MOF的隔膜,所述隔膜是将PL-MOF(Co)@石墨烯负载在PP隔膜上。

[0009] 优选地,所述PP隔膜上PL-MOF(Co)@石墨烯的负载量为0.08~0.32mg/cm²;所述PL-MOF(Co)@石墨烯中PL-MOF(Co)的比表面积为200~478m²/g,孔体积为0.1~0.21cm³/g;MOF材料的Co载量为14~17%。

[0010] 一种所述的基于富氮柱层结构MOF的隔膜的制备方法,包括如下具体步骤:

[0011] S1.将钴盐溶液、4,5-咪唑二羧酸和4,4-联吡啶溶解在碱性溶液中,在160~200℃水热反应,所得固体经去离子水洗涤,在60~120℃干燥,制得PL-MOF (Co);

[0012] S2.将PL-MOF (Co)、石墨烯和PVDF在NMP中超声混合,以PP隔膜为基底进行抽滤,最后干燥制得PL-MOF (Co)@石墨烯修饰的隔膜,即为基于富氮柱层结构MOF的隔膜。

[0013] 优选地,步骤S1中所述钴盐溶液中钴盐为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;所述钴盐溶液的浓度为0.2~0.5mol/L;所述碱性溶液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液;所述碱性溶液的浓度为0.2~0.4mol/L。

[0014] 优选地,步骤S1中所述钴盐溶液、4,5-咪唑二羧酸、4,4-联吡啶、碱性溶液的摩尔比为(0.2~0.5):(0.1~0.4):(0.1~0.4):(0.2~0.5)。

[0015] 优选地,步骤S1中所述水热反应的时间为2~4天,所述干燥的时间为12~36h。

[0016] 优选地,步骤S2中所述PL-MOF (Co)和石墨烯的质量比为(3.6~7.2):(10.8~14.4)。

[0017] 优选地,步骤S2中所述PL-MOF (Co)@石墨烯的质量、PVDF的质量、NMP的体积比为(14.4~18.0)mg:(1.6~2.0)mg:(28.8~36.0)mL。

[0018] 所述的基于富氮柱层结构MOF的隔膜在锂硫电池领域中的应用。

[0019] 本发明拟构建基于MOF材料的隔膜修饰层,将其负载到商用隔膜上,以抑制多硫化物的穿梭效应,进而改善锂硫电池的电化学性能。该隔膜修饰层是由一种富氮、柱层结构MOF材料和石墨烯混合,后通过抽滤的方法得到的一层薄膜。该修饰层在抑制多硫化物穿梭效应方面具有多种优势:(1)MOF材料中的N原子和Co原子可与多硫化物形成强烈的静电吸引力,对多硫化物产生很强的锚定效应;(2)该MOF材料可通过“离子筛”效应拦截多硫化物分子,从而抑制其向负极穿梭;(3)材料的多孔结构有利于促进了锂离子的扩散;(4)丰富的孔结构有利于电解质的渗透和保留。电化学性能测试结果表明,该隔膜修饰层可以有效提高锂硫电池的比容量和循环性能。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下优势:

[0021] 1.本发明中的MOF材料中金属Co的载量为14~17%,高载量的金属Co原子有利于提高对多硫化物的吸附性能;细小的孔道可以有效阻拦多硫化物向锂负极迁移,提升电池的循环稳定性。

[0022] 2.本发明PL-MOF (Co)@石墨烯可以充当第二个集流体,提供额外的导电网络,促使电池内反应的充分进行,隔膜修饰层PL-MOF (Co)@石墨烯可使锂硫电池的电化学性能得到了大幅提升。

[0023] 3.本发明中的MOF材料,相对于其他MOF,其未经过任何化学处理,价格低廉易得且绿色安全。

附图说明

[0024] 图1为实施例2得到的PL-MOF (Co)的结构图。

[0025] 图2为实施例2得到的PL-MOF (Co)的XRD谱图。

[0026] 图3为实施例2得到的PL-MOF (Co)的氮气吸脱附等温线图片。

[0027] 图4为实施例2制得的PL-MOF (Co)的SEM和TEM照片。

[0028] 图5为实施例2、对比例1和对比例2制备电池的循环性能对比图。

[0029] 图6为实施例2制备的电池的长循环性能图。

[0030] 图7为实施例2、对比例1和对比例2制备的电池在不同倍率下的电化学性能对比图。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0032] 本发明采用XRD(设备型号:JCPDS no.01-070-1849)、 N_2 吸附脱附性能测试(设备型号:BELSORP-mini)、SEM(设备型号:德国-蔡司-ZEISS sigma500)、TEM(设备型号:日本-JEOL-JEM 2100F)表征。

[0033] 实施例1

[0034] 将S/CNT(S:CNT=8:2)复合材料、CNT和PVDF以质量比7:2:1进行混合,之后加入一定体积的NMP作为溶剂制得有粘结性的浆料,将其涂覆在用酒精擦拭后的铝箔之上,S的面载量控制在 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右。涂有浆料的铝箔在 60°C 烘箱中干燥12h后取出,用压片机将其切成直径14mm的圆片作为扣式电池的正极片备用。

[0035] 扣式电池的组装:电池壳型号:CR2032,PP隔膜的类型:Celgard2400,负极:锂片(纯度 $\geq 99.5\%$),电解液成分:1MLiTFSI,DOL/DME(1:1,v/v),1%LiNO₃(wt),电解液用量:10~20 μL ,手套箱:Ar气($O_2 < 0.1\text{ppm}$, $H_2O < 0.1\text{ppm}$)。

[0036] 实施例2

[0037] 1.PL-MOF(Co)的合成:将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4365g,1.5mmol)溶解在5mL水中搅拌0.5h,形成钴盐溶液A;

[0038] 2.将氢氧化钠(0.0601g,1.5mmol)、5mL水、4,5-咪唑二羧酸(0.1581g,1mmol)和4,4-联吡啶(0.1562g,1mmol),搅拌0.5h,形成溶液B;

[0039] 3.将钴盐溶液A加入到溶液B中转移到反应釜中,密封,在 180°C 加热,反应时间为3天。所得固体经去离子水洗涤,最后放入 60°C 烘箱中干燥,得到富氮柱层状金属-有机框架(MOF)材料,简称为PL-MOF(Co)。

[0040] 4.将5.4mgPL-MOF(Co),12.6mg石墨烯,2.0mgPVDF,加入36.0mLNMP超声1h,以PP隔膜为基底进行抽滤,最后在室温下干燥24h,制得PL-MOF(Co)@石墨烯修饰的隔膜,即为基于富氮柱层结构MOF的隔膜。

[0041] 将正极极片、PL-MOF(Co)@石墨烯修饰的隔膜、锂片、在手套箱组装为扣式电池,在电池测试系统中进行电化学性能测试。

[0042] 图1为实施例2得到的PL-MOF(Co)的结构图。从图1可知,该MOF材料具有柱层状结构。该结构的“层”由钴离子和4,5-咪唑二羧酸配位得到,而各“层”又被由钴离子和4,4-联吡啶配位得到的“柱”支撑。图2为实施例2得到的PL-MOF(Co)的XRD谱图。从图2可知,该MOF材料具有晶体结构。图3为实施例2得到的PL-MOF(Co)的氮气吸脱附等温线图片。从图3可知,该曲线呈典型的I型等温线,证明其微孔结构。图4为实施例2制得的PL-MOF(Co)的SEM和TEM照片。其中,(a)为扫描电镜图片,(b)为透射电镜图片。从图4中可以看出,材料的微观形

貌呈纳米棒,纳米棒长度约为300nm。图5为实施例2、对比例1和对比例2制备的电池的循环性能对比图。从图5中可以看出,在相同的测试条件下,基于PL-MOF (Co)@石墨烯修饰隔膜的电池循环性能要远超目前锂硫电池PP隔膜的性能。图6为实施例2制备的电池的长循环性能图。从图6中可知,在1C的倍率下,循环300圈的容量衰减率为0.31%,说明了基于PL-MOF (Co)@石墨烯修饰隔膜的电池循环稳定性好。图7为实施例2、对比例1和对比例2制备的电池在不同倍率下的电化学性能对比图。从图7中可知,在相同的测试条件下,基于PL-MOF (Co)@石墨烯修饰隔膜的电池倍率性能要远超目前锂硫电池商用隔膜的性能。

[0043] 对比例1

[0044] 1.将18.0mg石墨烯和2.0mgPVDF加入36.0mLNMP超声1h,以PP隔膜为基底进行抽滤,在室温下干燥24h,用模具切成圆片备用。

[0045] 2.将正极极片、石墨烯修饰的隔膜、锂片、在手套箱组装为扣式电池,在电池测试系统中进行电化学性能测试。

[0046] 对比例2

[0047] 将正极极片、PP隔膜、锂片、在手套箱组装为扣式电池,在电池测试系统中进行电化学性能测试。

[0048] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合和简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

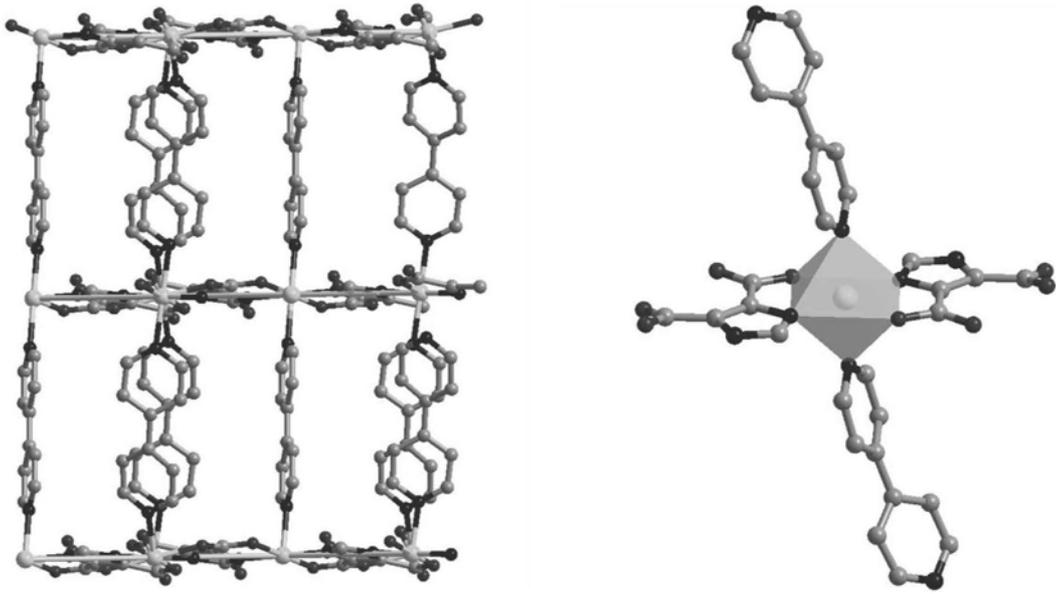


图1

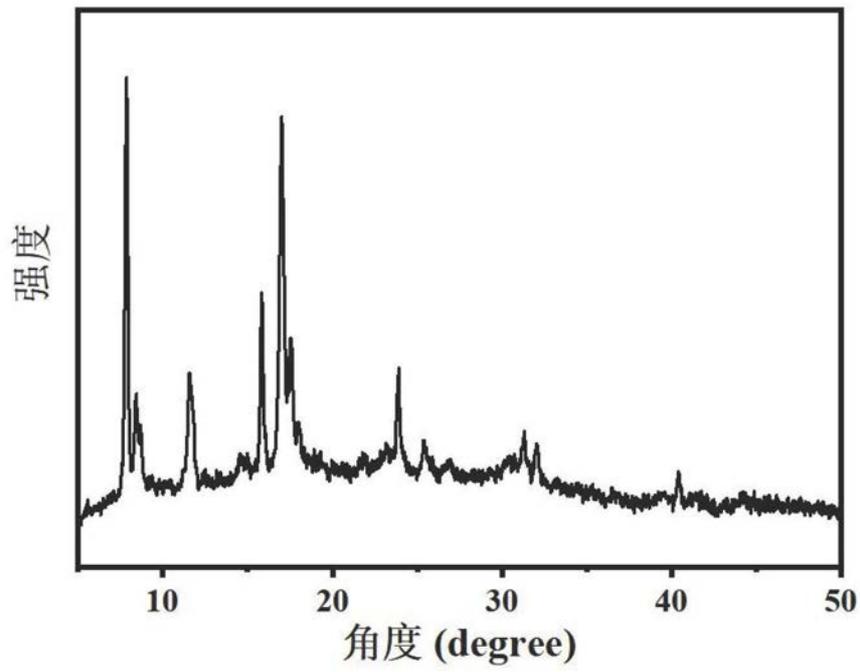


图2

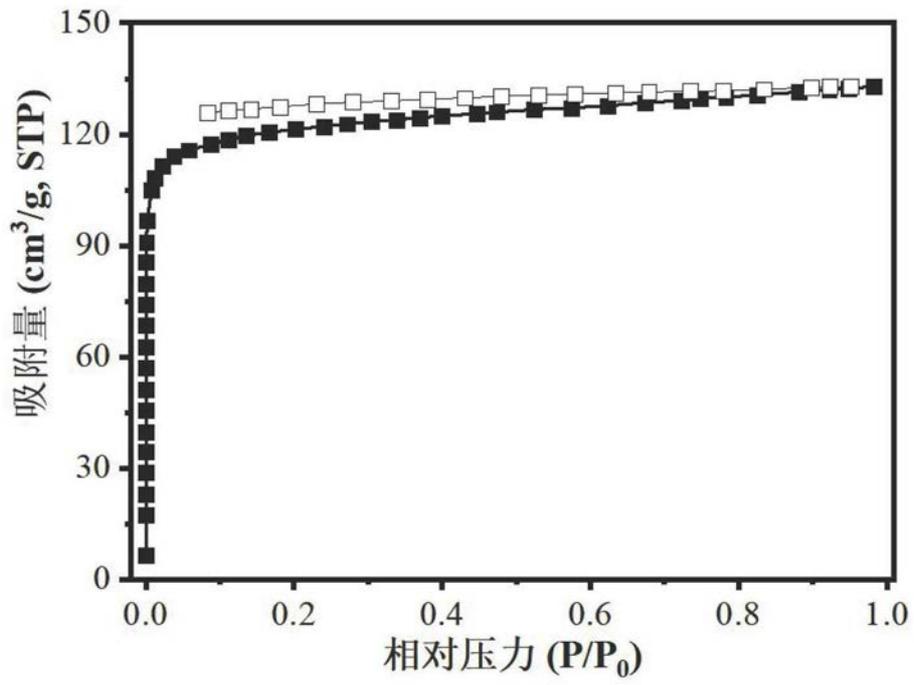


图3

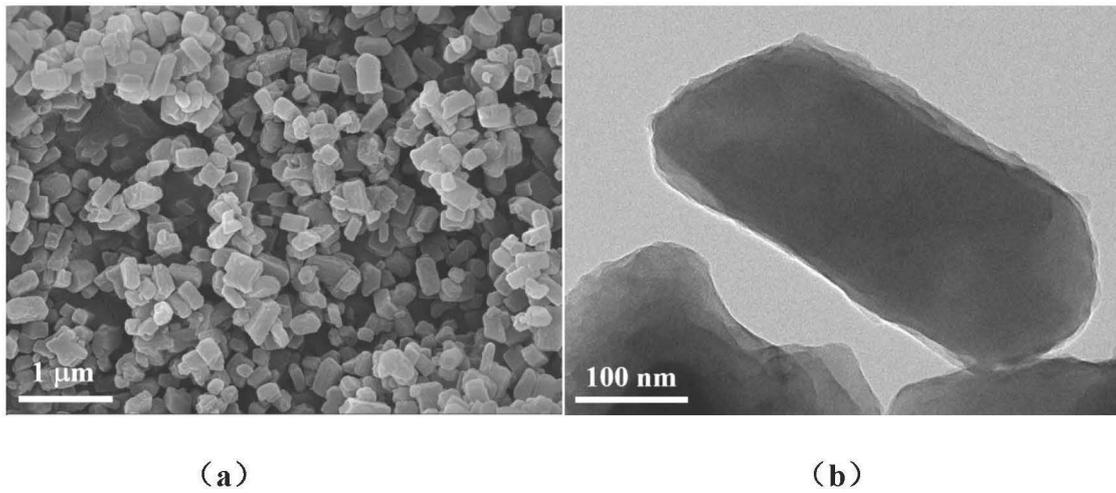


图4

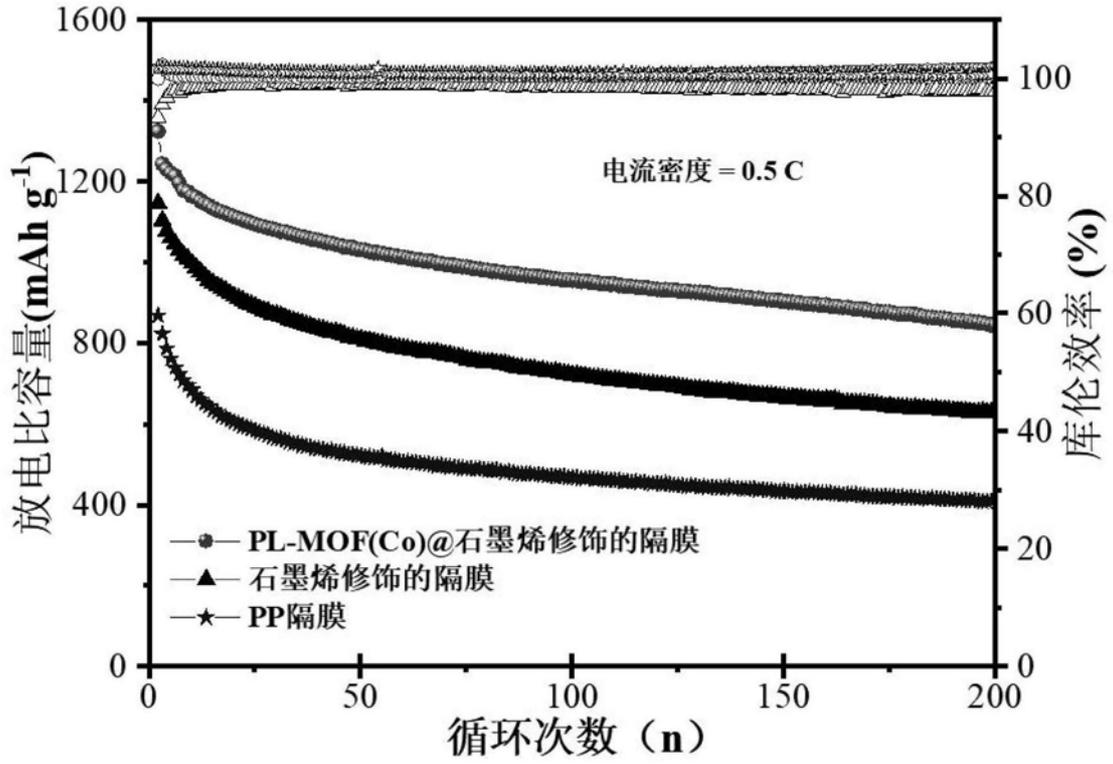


图5

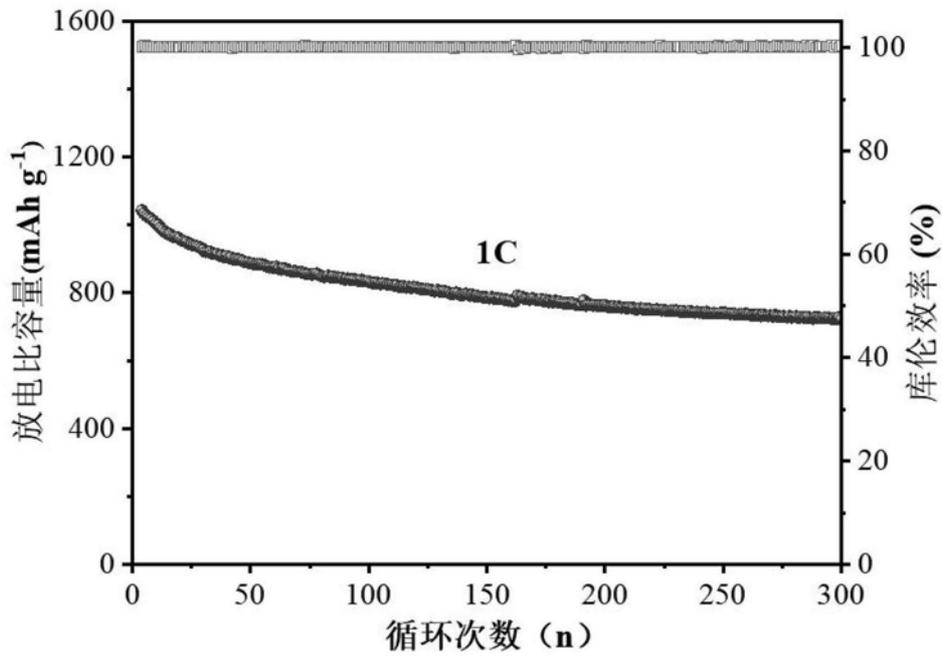


图6

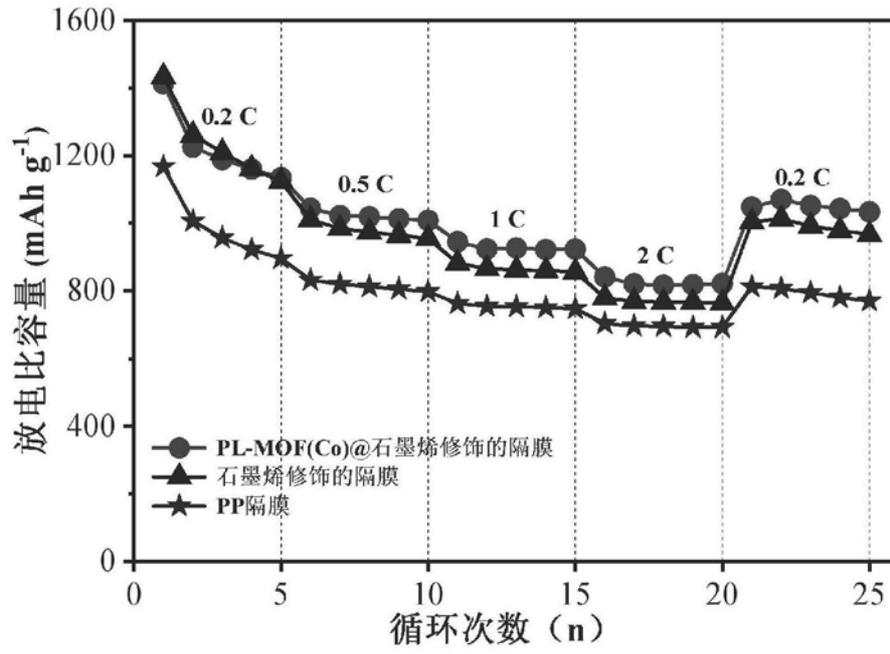


图7