



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114300789 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202111647402.7

H01M 8/1016 (2016.01)

(22) 申请日 2021.12.29

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114300789 A

### (56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.04.08

CN 108878963 A, 2018.11.23

CN 109904519 A, 2019.06.18

(73) 专利权人 吉林大学

CN 111848892 A, 2020.10.30

US 2013280611 A1, 2013.10.24

地址 130000 吉林省长春市前进大街2699号

US 2019284212 A1, 2019.09.19

WO 2018013682 A1, 2018.01.18

(72) 发明人 徐吉静 王晓雪 管德慧 李玛琳

WO 2021220166 A1, 2021.11.04

Yuanyuan Zhang et al. Three-

(74) 专利代理机构 深圳众邦专利代理有限公司  
44545

Dimensional Anionic Cyclodextrin-Based Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, 第56卷 (第51期), 16313-16317.

专利代理师 李茂松

审查员 马倩倩

(51) Int. Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

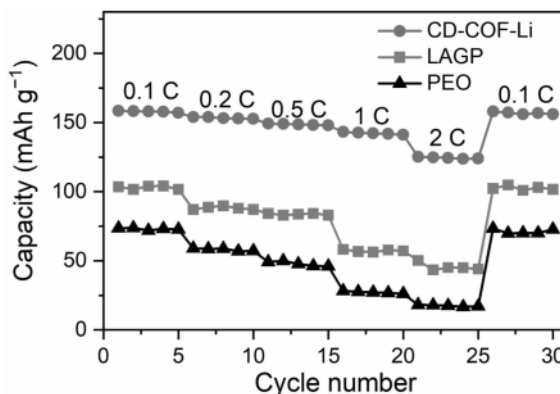
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

### (54) 发明名称

一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法,属于金属空气电池技术领域,解决了现有单一的聚合物电解质室温下离子电导率低和无机固态电解质空气稳定性差的问题,无法满足固态锂空气电池在室温下工作的要求的问题,其技术要点是:提供一种COF基空气正极,其具备稳定性高、离子及电子电导率高且孔隙率高的优点,以解决现有固态空气正极设计困难的技术难点,有效地减少界面阻抗,增加反应位点,从而提高固态锂空气电池的电化学性能。



1. 一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤1:在基底上先原位生长CNT,所述基底包含不锈钢网、碳布、碳纸和镍网;

步骤2:在反应釜中加入 $\gamma$ -环糊精、氢氧化锂、硼酸三甲酯、超干均三甲苯、超干N,N-二甲基甲酰胺,微波加热,得到浑浊液体,离心收集固体,用N,N-二甲基甲酰胺和丙酮洗,真空活化,得到CD-COF-Li一体化正极,加入步骤1得到的CNT电极,通过微波水热的方法原位得到CD-COF-Li-CNT一体化正极;以及

步骤3:将步骤2得到的CD-COF-Li-CNT一体化正极材料加入到锂化溶液中,在充满氩气的手套箱中静置,然后真空干燥条件下去除溶剂,得到具有离子传导能力的CD-COF-Li(Li)-CNT一体化正极材料。

## 一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属空气电池技术领域,具体是涉及一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法。

### 背景技术

[0002] 节能和环保是当今世界发展的两大主题,人们不断致力于新能源以及储能设备的开发。太阳能、风能、潮汐能和生物能等新能源受地理和气候不定因素的影响而无法得到广泛的应用。新兴电化学储能设备由于其稳定及高存储能力而受到了广泛的关注。其中,具有多次能量转换和高充放电能力的二次电池成为了研究热点。目前的商用锂离子电池,随着社会的快速发展也暴露出了许多问题,如电动汽车单次行程距离已经无法满足人们出行距离的要求。因此,开发具有更高能量密度的储能设备具有重要的战略意义。

[0003] 具有超高能量密度的锂空气电池( $11140\text{Wh kg}^{-1}$ )有望满足未来不断增长的储能需求。目前开发的锂空气电池的实际能量密度已经超过了 $1200\text{Whkg}^{-1}$ ,具有极大的应用前景。但是在锂空气电池迈过应用的门槛之前,安全性是必须要考虑的问题。不同于传统锂离子电池的封闭体系,锂空气电池是一种独特的开放的体系,液体电解质的挥发是不可避免的问题。此外,有机电解质燃烧、锂金属产生枝晶、粉化等现象都使锂空气电池面临着严重的安全问题。

[0004] 用空气中稳定存在的固态电解质替代有机电解质的固态锂空气电池是彻底解决上述电池安全性和稳定性问题的最有效途径,而且本身高致密、高模量的特点使得锂金属的实际应用成为可能,有望同时实现高能量密度和高安全性。但是,目前对锂空气电池的研究尚处于初始阶段,高性能高空气稳定的固态电解质的缺乏以及固态空气正极设计的复杂性都是急需解决的核心技术难题。固态锂空气电池主要由金属锂负极,固态电解质层以及空气正极几部分组成。已经在锂空气电池中使用过的固态电解质可以分为无机固态电解质和聚合物电解质两类。固态正极一般是选择无机固态电解质和催化材料混合的方法或直接将聚合物电解质与正极堆叠进行组装电池。

[0005] 共价有机框架材料(COF),由于其高的比表面积,高孔隙率,规整开放性孔道,高的热稳定性等优点,在气体分离、能量储存、传感和催化等领域拥有广泛的应用前景。COF应用于锂空气电池固态电解质领域具有如下优势:1、COF材料绝缘,不会连同正极和负极导致短路;2、能实现在二维和三维方向上的长程有序的排列,为孔内填充锂盐创造了得天独厚的条件;3、可精准控制结构单元的构成,进而调节COF孔内的环境来调控主客体的相互作用,加上其开放的孔道,有利于锂离子传输,有效地提高电解质的电导率和迁移数;4、可精准调控成分和结构,提高对空气成分的稳定性,适用于电池在空气中运行的环境;5、易于在催化材料表面原文合成,有利于构筑一体化空气正极。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在的不足,本发明实施例的目的在于提供一种固态锂空气电池用

COF基固态空气正极的制备方法,以解决上述背景技术中的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法,一种CD-COF-Li固态电解质粉末和一体化COF基固态空气正极的制备方法,步骤如下:

[0009] 步骤1:在反应釜中加入 $\gamma$ -环糊精、氢氧化锂、硼酸三甲酯、超干均三甲苯、超干N,N-二甲基甲酰胺,微波加热,得到浑浊液体,离心收集固体,用N,N-二甲基甲酰胺和丙酮洗,真空活化,得到CD-COF-Li;

[0010] 步骤2:将得到的CD-COF-Li粉末加入到的锂化溶液中,在充满氩气的手套箱中静置,然后真空干燥条件下去除溶剂,得到具有离子传导能力的CD-COF-Li(Li)粉末;

[0011] 步骤3:将得到的CD-COF-Li(Li)粉末压成片,得到固态电解质片;

[0012] 步骤4:在基底上先原位生长CNT;

[0013] 步骤5:在步骤1中加入步骤4得到的CNT电极,通过微波水热的方法原位得到CD-COF-Li(Li)-CNT一体化正极;以及

[0014] 步骤6:将步骤5得到的电极-电解质一体化材料重复步骤2的操作过程。

[0015] 作为本发明进一步的方案,所述微波加热时间为4-6h。

[0016] 作为本发明进一步的方案,所述真空活化时间为8-16h。

[0017] 作为本发明进一步的方案,所述锂化溶液为0.1-1M,锂化时间为6-12h。

[0018] 作为本发明进一步的方案,锂化溶液包括锂盐和有机溶剂,锂盐包括六氟磷酸锂、高氯酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂和三氟甲磺酸锂的一种或多种。

[0019] 作为本发明进一步的方案,有机溶剂包括碳酸乙烯酯、二甲亚砜和四乙二醇二甲醚的一种或多种。

[0020] 作为本发明进一步的方案,所述基底包含不锈钢网、碳布、碳纸和镍网。

[0021] 综上所述,本发明实施例与现有技术相比具有以下有益效果:

[0022] (1)本发COF基固态电解质材料,具有高阻燃性、高离子电导率及高空气稳定性,应用于锂空气电池,作为固态电解质隔层可以有效地保护负极免受腐蚀,能够有效地降低电解质隔层与正极/负极之间的界面阻抗。

[0023] (2)本发COF基固态空气正极,其中碳纳米管丰富的纳米孔,在与固态电解质紧密接触后依然能够不阻碍气体的扩散,不仅能够给正极提供更多的多孔结构保证氧气流动,而且还将固态电解质材料和导电材料紧密结合形成连续的离子及电子传导,从而构筑大量的三相反应界面来发生电池的氧化还原反应。而且正极具有优异的稳定性,在多圈循环过程中依然可以保持;解决了现有固态锂空气电池存在的界面阻抗大和正极三相界面少的问题。

[0024] (3)本发COF基固态锂空气电池表现出高比容量、低过电势和良好的循环稳定性。与现有的PEO聚合物电解质、LAGP固态电解质相比,都展现出优异的电化学性能。

[0025] (4)本发明提供的制备方法简单、可控、高效,为新型固态锂空气电池的设计和开发开辟了新的方向,拓展了固态储能体系的应用前景。

[0026] 为更清楚地阐述本发明的结构特征和功效,下面结合附图与具体实施例来对本发明进行详细说明。

## 附图说明

- [0027] 图1为本发明实施例1中COF固态电解质片的厚度图片；
- [0028] 图2为本发明实施例1中COF固态电解质片的电化学阻抗谱；
- [0029] 图3为本发明实施例1中COF固态电解质片的阻燃性测试；
- [0030] 图4为本发明实施例2中COF基空气正极的扫描电镜图片；
- [0031] 图5为本发明实施例3与对比例1和对比例2中固态锂氧气电池的第一圈深度充放电曲线；
- [0032] 图6为本发明实施例3与对比例1和对比例2中固态锂氧气电池的循环曲线；
- [0033] 图7为本发明实施例4与对比例1和对比例2中固态锂金属电池的倍率曲线；
- [0034] 图8为本发明实施例4与对比例1和对比例2中固态锂金属电池的循环曲线；
- [0035] 图9为本发明对比例1中PEO聚合物电解质的形貌表征；
- [0036] 图10为本发明对比例1中PEO聚合物电解质的电化学阻抗谱；
- [0037] 图11为本发明对比例2中LAGP无极陶瓷电解质的形貌表征；
- [0038] 图12为本发明对比例2中LAGP无极陶瓷电解质的电化学阻抗谱。

## 具体实施方式

[0039] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0040] 以下结合具体实施例对本发明的具体实现进行详细描述。

[0041] 在一个实施例中,一种固态锂空气电池用COF基固态空气正极的制备方法,一种CD-COF-Li固态电解质粉末和一体化COF基固态空气正极的制备方法,步骤如下:

[0042] 步骤1:在反应釜中加入 $\gamma$ -环糊精、氢氧化锂、硼酸三甲酯、超干均三甲苯、超干N,N-二甲基甲酰胺,微波加热,得到浑浊液体,离心收集固体,用N,N-二甲基甲酰胺和丙酮洗,真空活化,得到CD-COF-Li;

[0043] 步骤2:将得到的CD-COF-Li粉末加入到的锂化溶液中,在充满氩气的手套箱中静置,然后真空干燥条件下去除溶剂,得到具有离子传导能力的CD-COF-Li(Li)粉末;

[0044] 步骤3:将得到的CD-COF-Li(Li)粉末压成片,得到固态电解质片;

[0045] 步骤4:在基底上先原位生长CNT;

[0046] 步骤5:在步骤1中加入步骤4得到的CNT电极,通过微波水热的方法原位得到CD-COF-Li(Li)-CNT一体化正极;以及

[0047] 步骤6:将步骤5得到的电极-电解质一体化材料重复步骤2的操作过程。

[0048] 在本实施例中,第一方面提供了一种COF基固态空气正极及制备方法,将固态电解质材料原位生长在正极活性物质表面,即可得到所述的一体化COF基固态空气正极;

[0049] 所述的COF基固态电解质包括CD-COF-Li固态电解质粉末;

[0050] 所述的空气正极活性物质包括:碳纳米管(CNT)、石墨烯、活性炭、SuperP等;

[0051] 优选的,采用高比表面积CNT作为空气正极的活性物质;

[0052] 优选的,所述微波加热时间为4-6h;

[0053] 优选的,所述真空活化时间为8-16h;

- [0054] 优选的,所述锂化溶液为0.1-1M;
- [0055] 优选的,所述锂化时间为6-12h;
- [0056] 优选的,锂化溶液包括锂盐和有机溶剂;
- [0057] 优选的,锂盐包括六氟磷酸锂、高氯酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂的一种或多种;
- [0058] 优选的,有机溶剂包括碳酸乙烯酯、二甲亚砜、四乙二醇二甲醚的一种或多种;
- [0059] 所述的,基底包含不锈钢网、碳布、碳纸、镍网;
- [0060] 本发明第二方面提供了一种COF基固态锂空气电池,包括电极-电解质一体化材料与金属锂负极;
- [0061] 所述电极-电解质一体化材料为上述所述的CD-COF-Li(Li)-CNT电极-电解质一体化材料;
- [0062] 所述组装方式为叠片法。
- [0063] 在一个实施例1中,一种COF材料为三维CD-COF-Li,其制备方法,步骤如下:
- [0064] 步骤1:在反应釜中加入 $\gamma$ -环糊精0.1373g、氢氧化锂0.0132g、硼酸三甲酯0.5mL、超干均三甲苯7mL、超干N,N-二甲基甲酰胺8mL,于120°C条件下微波加热反应4h,得到浑浊液体,离心收集固体,用N,N-二甲基甲酰胺和丙酮洗,100°C下真空活化12h,得到CD-COF-Li;
- [0065] 步骤2:将得到的CD-COF-Li粉末加入到1M的LiPF<sub>6</sub>/TEGDME锂化溶液中,在充满氩气的手套箱中静置12h,然后真空干燥条件下去除溶剂,得到具有离子传导能力的CD-COF-Li(Li)粉末;以及
- [0066] 步骤3:将得到的CD-COF-Li(Li)粉末压成片,压力为5MPa,压片的时间为180s,得到固态电解质片。
- [0067] 在本实施例中,参见图1,是对实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片的厚度测试,如图1所示,实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片的厚度为0.55mm,参见图2,是对实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片的电化学阻抗谱测试;
- [0068] 如图2所示,实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片的离子电导率经计算可达 $2.7\text{mScm}^{-1}$ ,说明CD-COF-Li(Li)电解质具有理想的离子传导能力。
- [0069] 参加图3,是对实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片的阻燃性测试;
- [0070] 如图3所示,实施例1得到的CD-COF-Li(Li)电解质片在酒精灯的火焰上放置60s后依然可以保持稳定,不会被点燃,说明了CD-COF-Li(Li)电解质片具有理想的阻燃能力,解决了液态电解质泄露和燃烧的问题。
- [0071] 在一个实施例2中,在一个实施例1中,一种具有丰富反应界面的COF基固态空气正极及其制备方法,步骤如下:
- [0072] 步骤1:先将碳布进行前处理,在浓硝酸中浸泡1h;
- [0073] 步骤2:将处理过的碳布在惰性气体下加热30min后,通入乙炔和氢气混合气,30min后关闭气路,然后在惰性保护下冷却降温,得到CNT-碳布;以及
- [0074] 步骤3:将CNT-碳布加入到实施例1的步骤1的溶液中,原位生长可得到CD-COF-Li/CD-COF-Li-CNT电极-电解质一体化材料。
- [0075] 在本实施例中,参见图4,是对实施例2得到的CD-COF-Li/CD-COF-Li-CNT电极-电

解质一体化材料的形貌表征；

[0076] 如图4所示,实施例2得到的CD-COF-Li/CD-COF-Li-CNT电极-电解质一体化材料具有连续的离子、电子及气体传输通道。

[0077] 在一个实施例3中,一种COF基固态锂空气电池,将实施例2中制备的CD-COF-Li/CD-COF-Li-CNT电极-电解质一体化材料剪裁成直径为16mm的圆片,以直径为14mm的锂片作为固态锂空气电池的负极,以2025型号的纽扣电池壳作为固态锂空气电池的负极壳和正极壳,将电极-电解质一体化材料与负极依次叠放组装成扣式固态锂空气电池。

[0078] 在本实施例中,参见图5,是对实施例3得到的固态锂空气电池进行的深度充放电容量测试；

[0079] 如图5所示,实施例3得到的固态锂空气电池在 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,放电截止电压为2V,充电截止电压为4.5V条件下,放电容量可以达到 $9340\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,充电容量为 $8200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0080] 参见图6,是对实施例3得到的固态锂空气电池进行的循环性能测试；

[0081] 如图6所示,实施例3得到的固态锂空气电池在 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,限制容量为 $500\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下,可以在100次循环后稳定工作。

[0082] 在一个实施例4中,一种COF基固态锂金属电池,将实施例1中制备的CD-COF-Li(Li)电解质片裁成直径为16mm的圆片,以直径为14mm的磷酸铁锂电极作为正极,以直径为14mm的锂片作为固态锂空气电池的负极,以2032型号的纽扣电池壳作为固态锂金属电池的负极壳和正极壳,将负极壳、弹片、垫片、负极、电解质片、正极以及正极壳依次叠放组装成扣式固态锂金属电池。

[0083] 在本实施例中,参见图7,是对实施例4得到的固态锂金属电池进行的倍率性能测试;如图7所示,实施例4得到的固态锂金属电池在0.1C、0.2C、0.5C、1C和2C的电流密度下进行放电,放电容量可以依然可以达到 $125\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0084] 参见图8,是对实施例4得到的固态锂金属电池进行的循环性能测试;如图8所示,实施例4得到的固态锂空气电池在0.1C的电流密度下,可以在100次循环后仍然具有非常好的容量保持率。

[0085] 在一个实施例中,一种PEO聚合物电解质的制备及固态锂空气电池,步骤如下:

[0086] 步骤1:将LiTFSI( $[\text{E}_0]:[\text{Li}^+]=10:1$ )溶解在乙腈中,并通过在 $55^\circ\text{C}$ 下搅拌12h形成均匀溶液。然后将浆液浇铸到水平的聚四氟乙烯板上,并在真空烘箱中在 $50^\circ\text{C}$ 下干燥24h以除去大部分乙腈溶剂。并剪裁成直径为16mm的电解质圆片;

[0087] 步骤2:将LiTFSI( $[\text{E}_0]:[\text{Li}^+]=10:1$ )溶解在乙腈中,并通过在 $55^\circ\text{C}$ 下搅拌12h形成均匀溶液。称取CNT粉末加入到上述溶液中,搅拌2h,形成均匀的溶液,然后将浆液浇铸到水平的聚四氟乙烯板上,并在真空烘箱中在 $50^\circ\text{C}$ 下干燥24h以除去大部分乙腈溶剂。并剪裁成直径为16mm的电极-电解质圆片;

[0088] 步骤3:将电极-电解质片与金属锂负极叠片组装固态锂空气电池;以及

[0089] 步骤4:将电解质片与磷酸铁锂正极和金属锂负极叠片组装固态锂金属电池。

[0090] 在本实施例中,作为对比例1,参加图9,是对比例1的PEO聚合物电解质进行形貌表征;如图9所示,对比例1中PEO聚合物电解质呈薄膜状,表面有粗糙的颗粒。

[0091] 参加图10,是对比例1的PEO聚合物电解质的电化学阻抗谱测试;

[0092] 如图10所示,对比例1中PEO聚合物电解质的离子电导率经计算是 $1.05 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ 。

[0093] 参见图5,是对比例2的固态锂空气电池的深度充放电容量测试曲线;

[0094] 如图5所示,对比例2的固态锂空气电池在 $100 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,放电截止电压为2V,充电截止电压为4.5V条件下,放电容量可以达到 $2100 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,充电容量为 $1200 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明了PEO聚合物电解质室温离子电导率比较低的问题。

[0095] 参见图7,是对比例1的固态锂金属电池的倍率性能测试曲线,在大电流下,容量急剧衰减;

[0096] 如图8所示,对比例1的固态锂金属电池的循环次数仅有50次,容量便已急速衰减。

[0097] 在一个实施例中,一种LAGP无极陶瓷电解质的制备及固态锂空气电池,步骤如下:

[0098] 步骤1:将 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的粉末按照质量比0.7:0.3:1.8:4混合反复球磨三次和退火,将所得的粉末压制成直径为16mm的固态电解质圆片,将电解质片在 $900^\circ\text{C}$ 再退火2h后打磨抛光;

[0099] 步骤2:将CNT、LAGP与PVDF按照7:2:1的质量比混合后,加入N-甲基吡咯烷酮溶液分散,超声均匀分散后将溶液旋涂在电解质片上,得到电极-电解质一体化材料;

[0100] 步骤3:将电极-电解质片与金属锂负极叠片组装固态锂空气电池;以及

[0101] 步骤4:将电解质片与磷酸铁锂正极和金属锂负极叠片组装固态锂金属电池。

[0102] 在本实施例中,作为对比例1,参加图11,是对比例2的LAGP固态电解质进行形貌表征;如图11所示,对比例2中LAGP固态电解质是由方块颗粒紧密连接而成,但是由于大的晶界电阻,致密度较差。

[0103] 参见图6,是对比例2的固态锂空气电池的循环性能测试曲线;如图6所示,对比例1的固态锂空气电池的循环次数仅有38次,对比例2的固态锂空气电池的循环次数仅有50次;

[0104] 参加图12,是对比例2的LAGP固态电解质的电化学阻抗谱测试;如图12所示,对比例2中LAGP固态电解质的离子电导率经计算是 $4.15 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-5}$ ;

[0105] 参见图5,是对比例2的固态锂空气电池的深度充放电容量测试曲线;如图5所示,对比例2的固态锂空气电池在 $100 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,放电截止电压为2V,充电截止电压为4.5V条件下,放电容量可以达到 $5040 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,充电容量为 $4020 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明了无极陶瓷电解质存在界面比较大的问题。

[0106] 参见图7,是对比例2的固态锂金属电池的倍率性能测试曲线,在大电流下,容量急剧衰减;

[0107] 如图8所示,对比例2的固态锂金属电池的循环次数仅有76次,容量便已急速衰减。

[0108] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。





图1

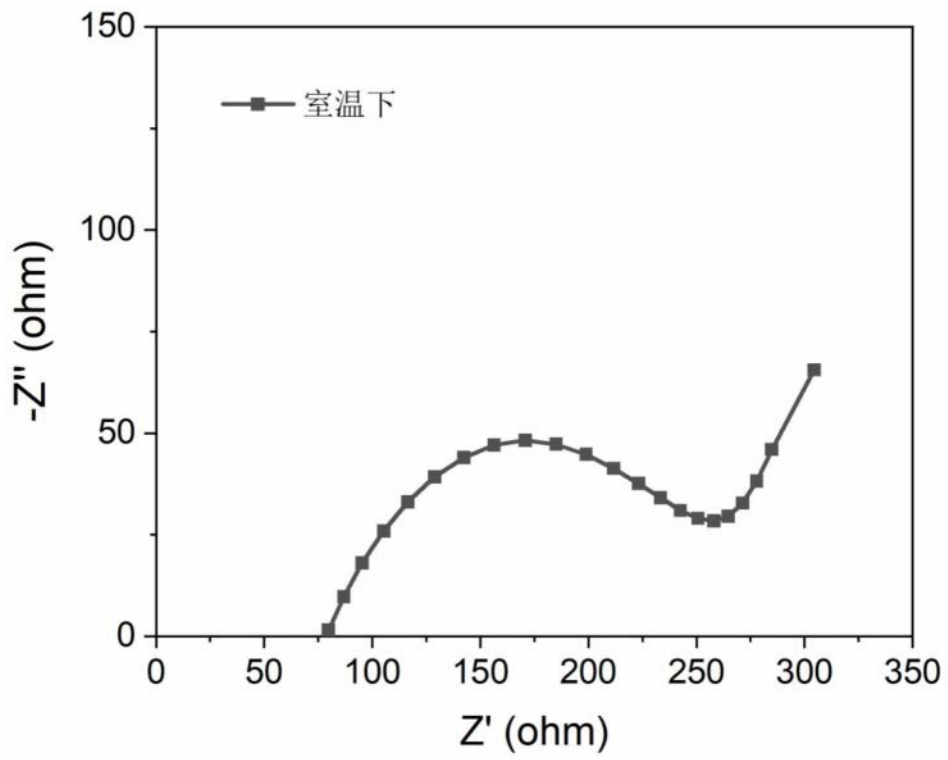


图2

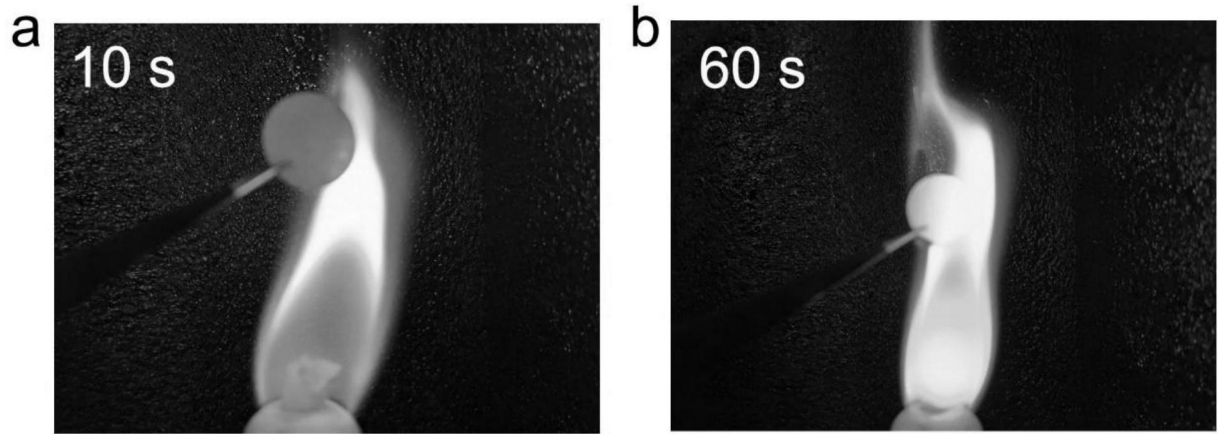


图3

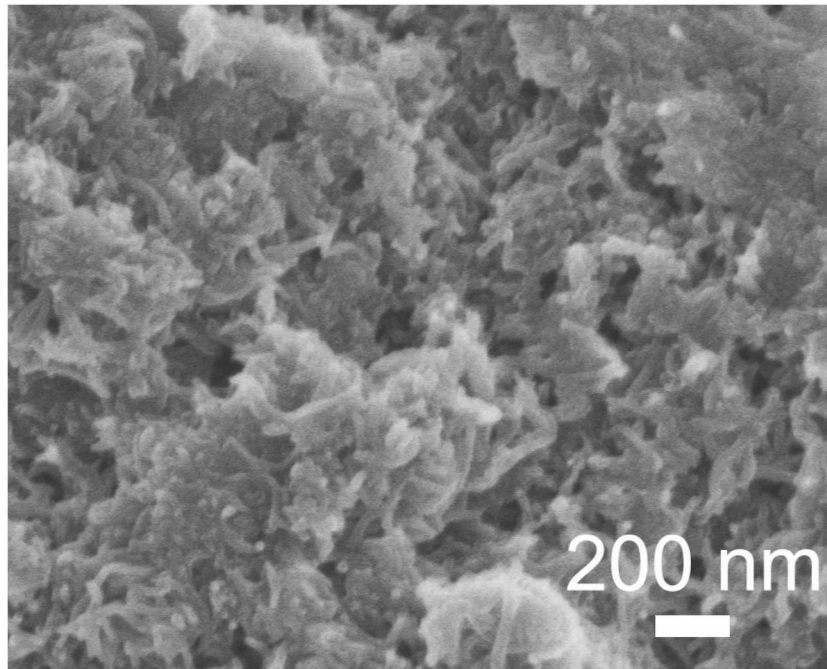


图4

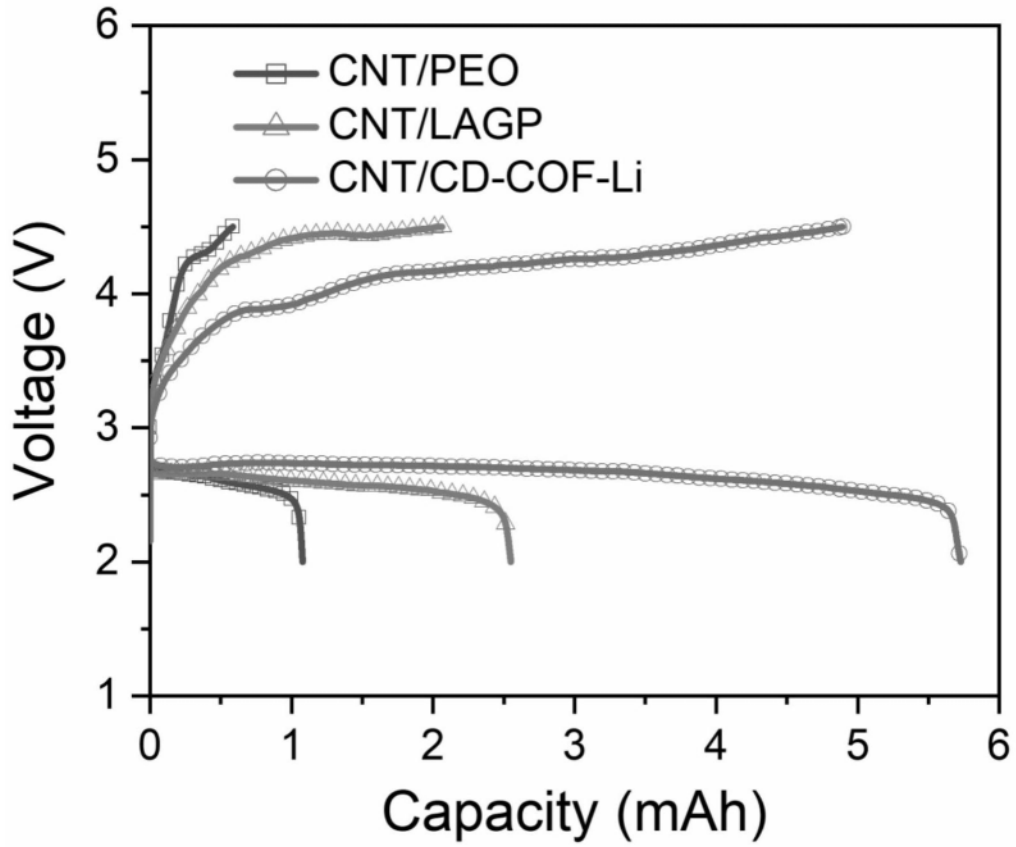


图5

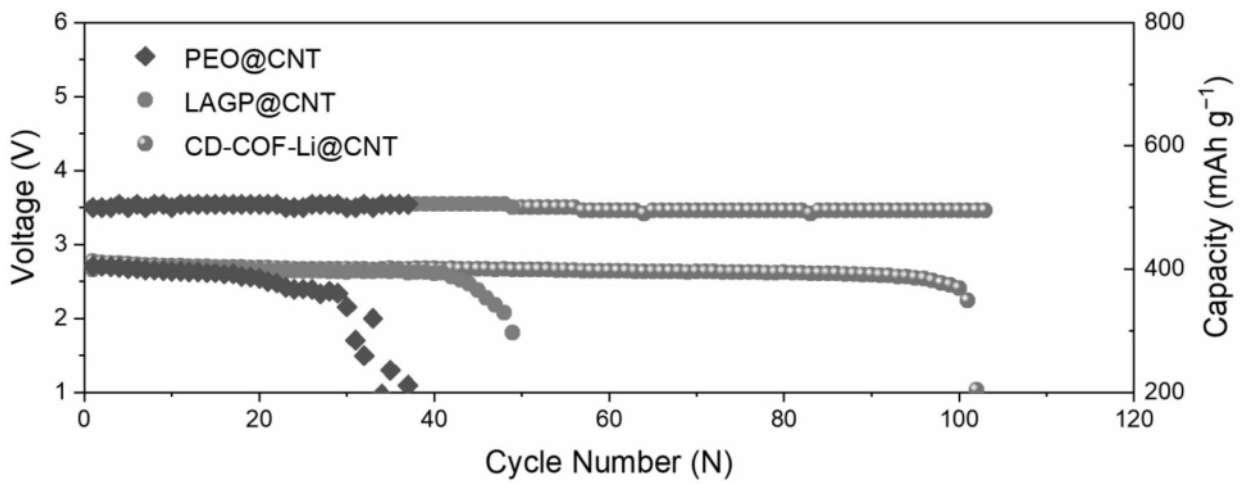


图6

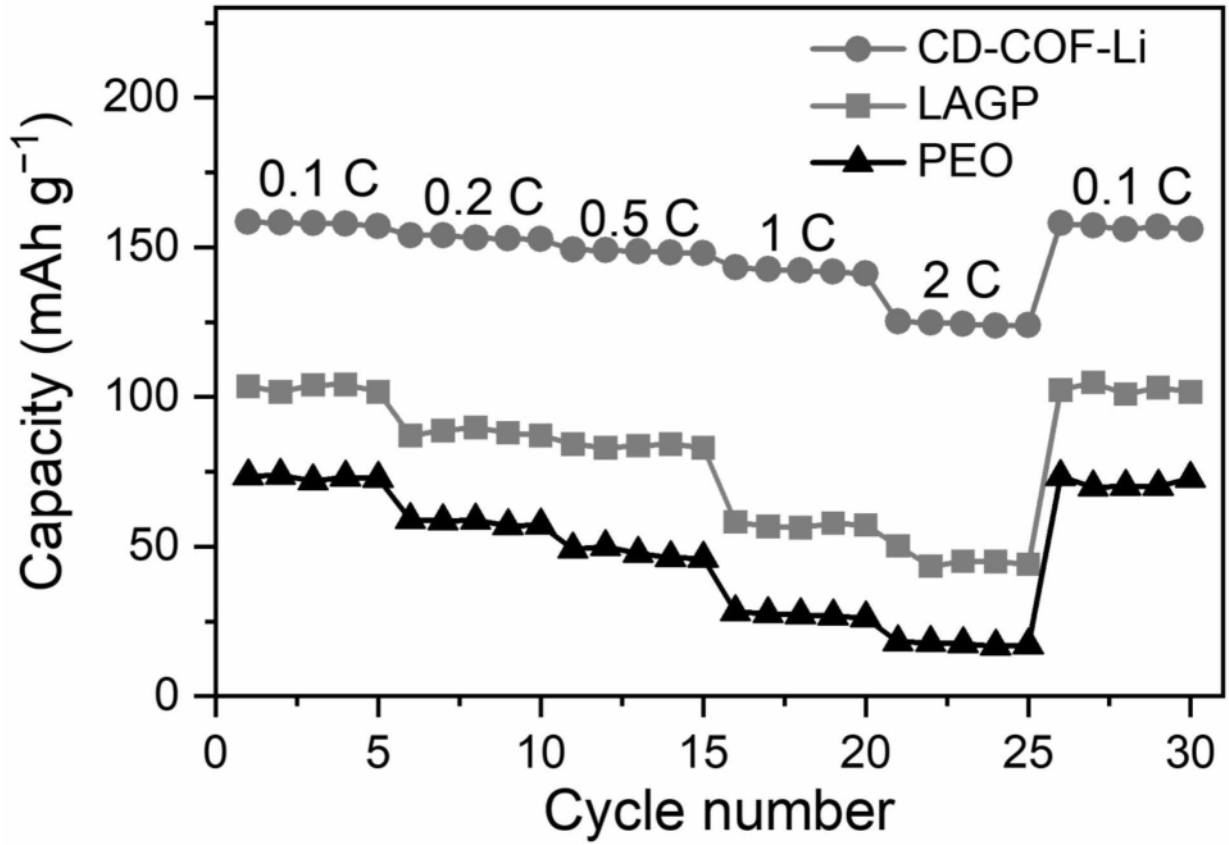


图7

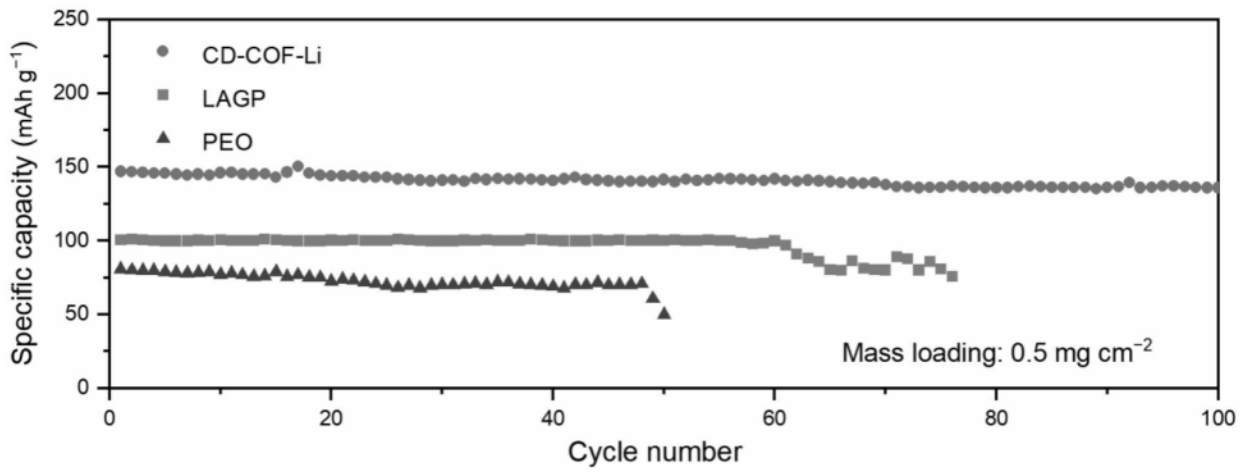


图8

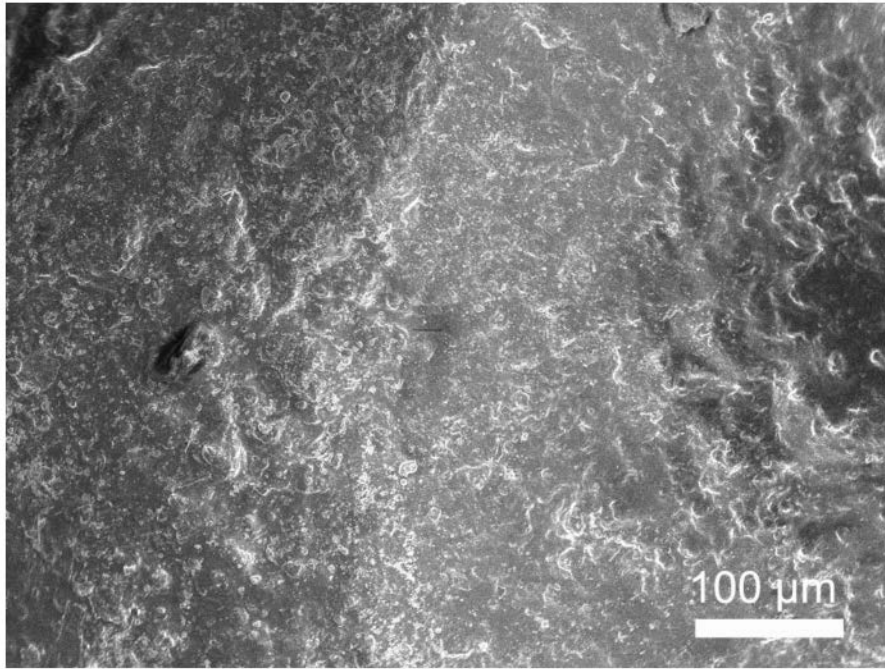


图9

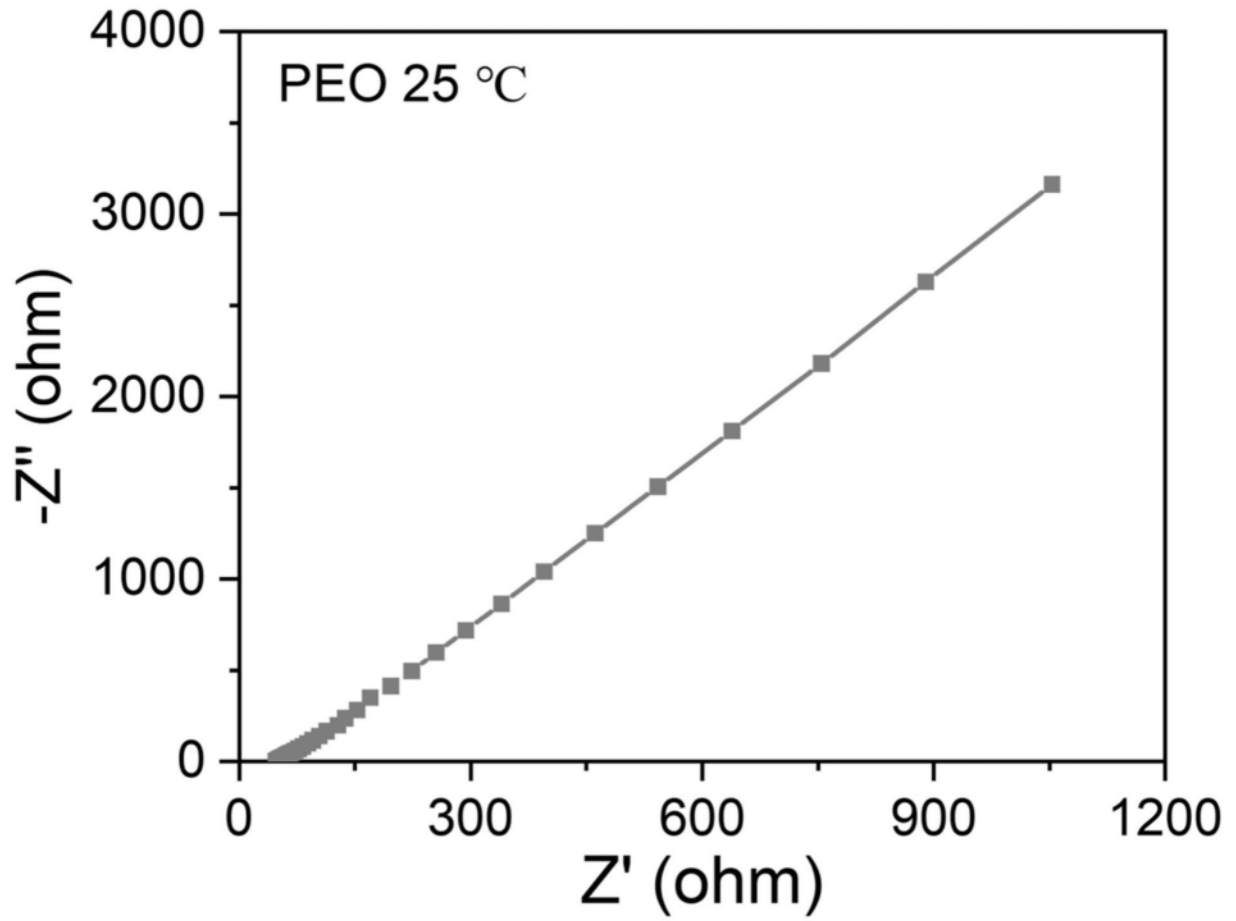


图10

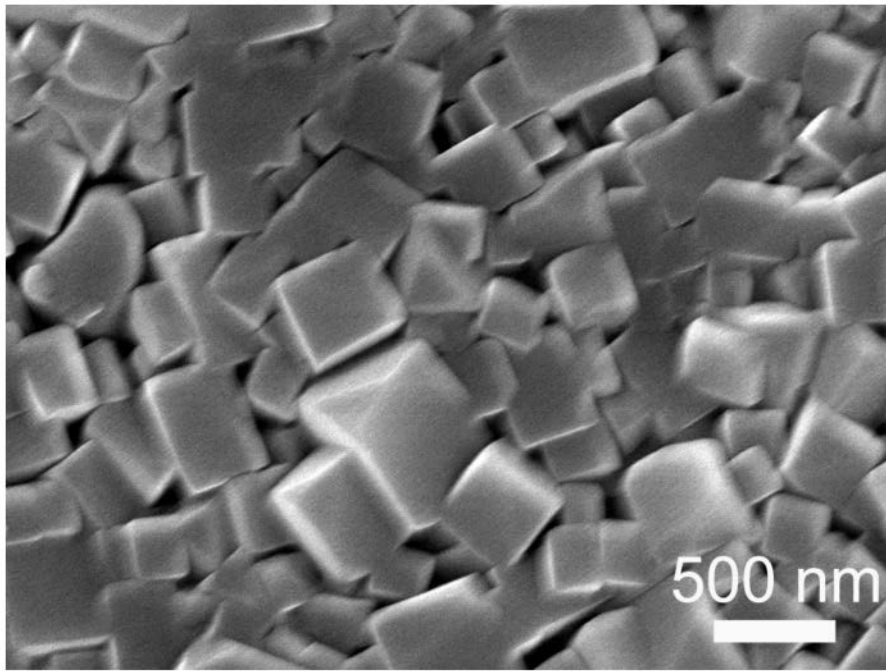


图11

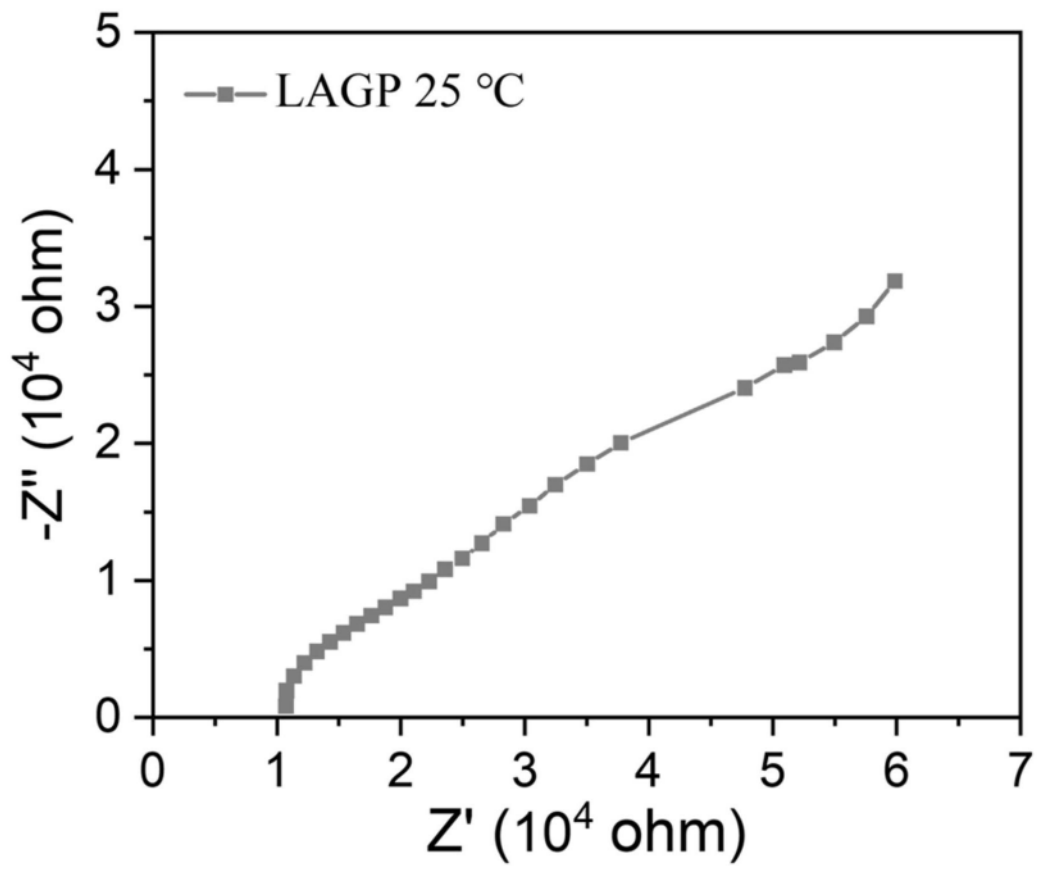


图12