



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709557 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 27

(21) 申请号 202210388858.4

(22) 申请日 2022.04.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114709557 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 南京工业大学
地址 210000 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 于海洲 李明明

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
专利代理师 吴频梅

(51) Int. Cl.
H01M 50/409 (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/403 (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

- WO 2020006788 A1, 2020.01.09
- CN 110684203 A, 2020.01.14
- CN 111554862 A, 2020.08.18
- CN 104497031 A, 2015.04.08
- CN 110105404 A, 2019.08.09
- CN 111777730 A, 2020.10.16
- CN 112574019 A, 2021.03.30
- CN 112661780 A, 2021.04.16
- CN 113717337 A, 2021.11.30
- CN 113773340 A, 2021.12.10
- CN 114188669 A, 2022.03.15
- JP 2005029569 A, 2005.02.03
- JP 2007238530 A, 2007.09.20
- WO 9509178 A1, 1995.04.06

审查员 温晓宁

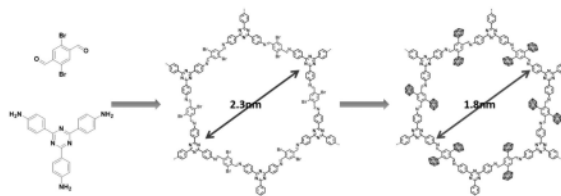
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种后修饰碳硼烷的共价有机框架材料的设计合成及其在锂硫电池隔膜中的应用

(57) 摘要

本发明通过一种合成后修饰 (PSM) 策略, 通过交叉偶联反应来功能化共价有机框架材料, 在 COFs 中有效地安装了功能化结构—碳硼烷, 同时保留了 COFs 的结晶度和孔隙度。应用在锂硫电池中时, 使用的修饰隔膜选用的是以聚合物隔膜为主体, 在聚合物隔膜的一侧涂布一层修饰层, 所述修饰层为一种后修饰含碳硼烷的 COFs 材料。由于碳硼烷的高度缺电子结构, 为吸附多硫化物 (LiPSs) 提供了极丰富的极性位点, 通过碳硼烷的功能化改性, 产生具有显著增强扩散锂离子的多孔结构并吸收多硫化物。独特的后修饰碳硼烷共价有机框架提高了锂硫电池的充放电比容量和循环稳定性, 使其具有快速反应动力学和出色的电化学稳定性。



1. 一种锂硫电池,其特征在于:所述的锂硫电池是由后修饰碳硼烷类COFs材料修饰的隔膜、硫阴极、金属锂阳极以及含硝酸锂添加剂的有机醚类电解液组装成,所述的硫阴极是将升华硫或硫磺粉、导电剂、粘结剂按照重量比8:1:1,经过分散、干燥、制片的流程制得,所述的硫阴极的制备中所述的导电剂为Super-P、碳纤维、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑中的一种或多种;所述的粘结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液、海藻酸钠(SA)水溶液、聚四氟乙烯(PTFE)水溶液、LA 133水溶液的一种或多种;

所述的后修饰碳硼烷类COFs材料修饰的隔膜制备如下:

(1)将23.3 mg, 0.08 mmol 2,5-二溴对苯二醛和19.1 mg, 0.054 mmol 2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪和1ml邻氯苯和0.2ml 6 M 醋酸在10 mL管中混合超声5min,经3次冷冻泵-解冻循环脱气;密封管在120°C加热72小时;产物离心后,用THF洗涤3次,用THF索氏萃取彻夜纯化;最后,产物物质I在80°C真空下干燥8小时,产率为96%;

在氮气下,360 mg邻碳硼烷溶解于10 ml四氢呋喃中;0°C冷却,滴加n-BuLi 1.8 ml;室温下搅拌2 h, 0°C再次冷却,加入物质I;混合物在50°C下搅拌24小时;然后用5ml去离子水淬灭;沉淀过滤收集后,用去离子水洗涤至少3次,得到材料A在80°C真空下干燥8小时,产率为92%;

(2)将水热反应得到的新型的后修饰碳硼烷COFs材料A、乙炔黑以及5%LA 133按照重量比5:4:1的比例称取,研磨30min,置于密闭烧杯中,滴加适量的水和丙醇混合溶剂,随后强力磁力搅拌5h,形成均匀的浆料,用刮刀将浆料均匀的涂覆在聚丙烯隔膜上,修饰层厚度为20 μ m,自然干燥5min,随后置于真空干燥箱中65°C干燥过夜;最后,将干燥后的隔膜用模具冲成直径16mm的圆片即可得到修饰隔膜备用;

后修饰碳硼烷类COFs材料应用于锂硫电池时,在1C 的电流密度下,其中C=1675mA g⁻¹,稳定循环1500圈,初始比容量为946mAh g⁻¹,通过后修饰方法合成含碳硼烷的COFs材料比表面积为931 m² g⁻¹,后修饰碳硼烷类COFs材料孔径为1.8nm。

一种后修饰碳硼烷的共价有机框架材料的设计合成及其在锂硫电池隔膜中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料技术领域,具体涉及一种新型的后修饰共价有机框架材料涂覆的隔膜及其制备方法,具有该隔膜的锂硫电池。

背景技术

[0002] 第一次工业革命给人类带来了由燃烧化石燃料获得的能量驱动机器,随后是电能时代到来。随着世界人口的繁荣和电力的使用急剧增加,对煤和石油等化石燃料的需求稳步增长,以便提供足够的能源。从而电能逐渐成为现代社会中人类最重要的生活必需品。二十一世纪以来,人们以更低的成本获得了前所未有的能源需求。但是,伴随着化石燃料的大量消耗,引发了人们对资源枯竭和环境污染的持续关注。显然传统能源消费结构不再是可行的选择,这是因为利用化石燃料生产能源对人类产生极端不利的影响,包括有害气体排放(例如 CO_2 、 CO 和 CH_4 等),空气和水污染,损害公众健康和全球变暖等。因此,在替代的更绿色、清洁的能源领域中正在进行广泛的研究。锂硫电池作为一种新型储能技术,通过化学反应,实现化学能与电能的转化。利用硫作为正极材料,其材料理论比容量和电池理论能量密度,分别高达 1675mAh/g 和 2600Wh/kg ,受到学者和业界的广泛关注而成为研究热点。

[0003] 尽管锂硫电池(Li-S)相对于其他二次电池具有压倒性的优势,但Li-S电池的商业化应用仍受到一些技术障碍的困扰。主要有以下几个问题:(1)硫和固态放电产物(Li_2S_2 和 Li_2S)的导电性差,降低了活性物质的利用率;(2)硫锂化后有严重的体积膨胀现象。由于硫($\rho=2.03\text{g/cm}^3$)和固态放电产物 Li_2S ($\rho=1.66\text{g/cm}^3$)的密度相差较大,因此,在放电完成后,阴极材料会有较大的体积膨胀($\approx 80\%$)。导致在循环过程中,阴极材料会产生不可逆的形貌变化,材料结构遭到破坏并导致活性物质的脱落,降低了电池的电化学性能和使用寿命;(3)在充放电过程中,硫形成的中间体多硫化物($\text{LiPS}_n, \text{Li}_2\text{S}_n, 4 \leq n \leq 8$)易溶于有机电解液。硫在阴极一侧形成的多硫化物后,隔膜两侧的电解液会产生浓度差,在浓度梯度差的作用力下,可溶性的多硫化物在正负极之间往复自由的迁移,这导致了臭名昭著的“穿梭效应”,因此,“穿梭效应”严重阻碍了Li-S的商业化进展和实际应用。

[0004] 功能性锂硫电池隔膜是一种有效的多硫化物阻隔方式,因此引起了人们的极大兴趣。它主要基于以下两种机制:第一,纳米孔或微孔的构建可以物理抑制多硫化物的迁移,如还原的氧化石墨烯、金属有机框架材料和具有固有微孔的聚合物。第二,在隔膜或者夹层中引入极性物质可以化学捕获多硫化物;以共价有机框架材料(COF)为改性隔膜层,由于其具有孔隙有序、重量轻的优点,可以通过物理吸附和化学吸附的方式有效阻止多硫化物穿梭。因此在锂硫电池应用领域,功能化的COFs被认为是理想的硫和多硫化物宿主材料。人们尝试利用COFs的周期性纳米孔道,对多硫化物进行物理吸附。另外,通过对构筑基元的选择、修饰等方法,引入不同的功能基团,利用亲锂或亲硫作用,增强对多硫化物的吸附能力,达到抑制“穿梭效应”的目的。尽管在阴极中使用COFs可以显著捕集LiPSs,但LiPSs仍易于溶解在电解质中并通过隔膜。因此,需要开发出一种先进的策略在阴极和隔膜之间引入一

个中间层,该中间层不仅可以抑制LiPSs的“穿梭效应”,而且可以作为LiPSs沉积的“第二收集器”。进而抑制多硫化物的“穿梭效应”,提升锂硫电池能量密度和循环稳定性。

发明内容

[0005] 为了改善锂硫电池主要存在“穿梭效应”的不足,本发明一种后修饰碳硼烷的共价有机框架材料的合成及其在锂硫电池隔膜中应用,该修饰隔膜能有效的抑制充放电过程中的穿梭效应并且对多硫化物产生了较强的吸附,实现锂硫电池高的充放电比容量、高的循环稳定性和寿命。

[0006] 本发明的目的是提供一种后修饰碳硼烷的共价有机框架材料的合成及其在锂硫电池隔膜中应用,修饰隔膜以聚合物隔膜为主体,在聚合物隔膜的一侧涂布一层修饰层,这种修饰隔膜的修饰层为一种后修饰碳硼烷COFs材料,所述后修饰碳硼烷COFs是在COFs结构中引入碳硼烷。

[0007] 所述后修饰碳硼烷COFs的制备方法如下:含溴二醛有机物,多氨基有机物和碳硼烷盐类为原料,采用经典的溶剂热法制备后修饰碳硼烷COFs材料,所述含溴二醛有机物为2,5-二溴乙二醛,多氨基有机物为2,4,6三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0008] 为了解决本发明技术问题,提出的技术方案为:一种后修饰碳硼烷共价有机框架材料的修饰隔膜的制备方法,通过交叉偶联来功能化共价有机框架材料,同时保留了COFs的结晶度和孔隙度;并将其作为锂硫电池隔膜材料;所述后修饰碳硼烷COFs材料是在含卤素基 COFs结构中引入功能性单体碳硼烷;具体制备方法包括以下步骤:

[0009] (1) 通过以2,5-二溴乙二醛和2,4,6三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪为前体,基于经典的溶剂热法制备一种具有晶体结构的含溴COFs 材料;

[0010] (2) 再通过含溴COFs和邻碳硼烷锂盐为原料制备后修饰碳硼烷COFs 材料;

[0011] (3) 将后修饰碳硼烷COFs材料、导电剂和粘结剂按照一定的比例混合,研磨20-30min后,加入到密闭的小烧杯中,搅拌3-6h,然后将浆料涂布在聚合物隔膜上,自然干燥5-10min,随后,将涂布后的隔膜置于50-70℃的真空干燥箱干燥20-25h;最后,将干燥后的隔膜用模具冲成直径12-16mm的圆片即可得到该修饰隔膜。

[0012] 优选的,所述后修饰碳硼烷COFs材料的制备方法如下:含卤素多醛基有机物,多氨基有机物根据产率计算出含卤素多醛基实际参与反应的物质的量,并使1当量的COFs材料分别与1当量与2当量的邻碳硼烷锂盐反应,采用经典的溶剂热法制备后修饰碳硼烷COFs材料,所述含溴二醛有机物为2,5-二溴乙二醛,多氨基有机物为2,4,6三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪,邻碳硼烷锂盐为邻碳硼烷单锂盐(1-Li-1,2-C₂B₁₀H₁₁)。

[0013] 优选的,所述后修饰碳硼烷COFs材料的制备方法如下:通过2.7 mol的2,5-二溴乙二醛和4mol的2,4,6三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪为原料,采用经典的溶剂热法制备COFs材料,再通过交叉偶联反应来功能化共价有机框架材料,制备后修饰碳硼烷COFs材料。

[0014] 优选的,所述聚合物隔膜是聚乙烯,聚丙烯或聚酰亚胺隔膜,所述后修饰碳硼烷COFs材料修饰层的厚度为20um。

[0015] 优选的,其制备方法包括以下步骤:

[0016] 通过以2,5-二溴乙二醛和2,4,6三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪为前体,在密闭体系如高压釜或者火焰的高温密封玻璃管内,以有机物为溶剂,在一定的温度120℃和溶液的自

生压力下,原始混合物进行反应,反应时间72小时,制备一种具有晶体结构的含溴COFs材料;(1)360mg邻碳硼烷溶解在10ml四氢呋喃中,在0℃下冷却溶液,滴注加入1.8ml n-BuLi,此时生成了碳硼烷单锂盐(1-Li-1,2-C₂B₁₀H₁₁),在室温下搅拌2h后,加入含溴COFs材料,将混合物在50℃下搅拌24小时,然后用5ml去离子水淬灭并洗涤,制备得到后修饰碳硼烷COFs材料;

[0017] (2)将后修饰碳硼烷COFs材料、导电剂和粘结剂按照一定的比例混合,研磨30min后,加入到密闭的小烧杯中,搅拌6h,然后将浆料涂布在聚合物隔膜上,自然干燥10-20min,随后,将涂布后的隔膜置于60℃的真空干燥箱干燥24h;最后,将干燥后的隔膜用模具冲成直径12-16mm的圆片即可得到该修饰隔膜。

[0018] 优选的,步骤(2)中碳硼烷盐类是碳硼烷单锂盐,步骤(3)中所述的后修饰碳硼烷COFs材料,导电剂,粘合剂的比例是按重量比为:4-6:3-5:1。

[0019] 优选的,步骤(3)中所述的后修饰碳硼烷COFs材料,导电剂,粘合剂的比例是按重量比为:5:4:1。

[0020] 优选的,步骤(3)中所述的导电剂为Super-p,碳纤维,乙炔黑,碳纳米管,科琴黑中的一种或多种,所述的粘合剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液,海藻酸钠(SA)水溶液,聚四氟乙烯(PTFE)水溶液,LA 133水溶液的一种或多种。

[0021] 为了解决本发明技术问题,提出的另一技术方案为:一种锂硫电池,其中修饰隔膜采用以上任一方法制备的后修饰碳硼烷COFs材料的修饰隔膜。

[0022] 优选的,所述的锂硫电池是由碳硼烷类COFs材料修饰的隔膜、硫阴极、金属锂阳极以及含硝酸锂添加剂的有机醚类电解液组装成,所述的硫阴极是将升华硫或硫磺粉、导电剂、粘结剂按照重量比8:1:1,经过分散、干燥、制片的流程制得,所述的硫阴极的制备中所述的导电剂为Super-P、碳纤维、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑中的一种或多种;所述的粘结剂为粘结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液、海藻酸钠(SA)水溶液、聚四氟乙烯(PTFE)水溶液、LA 133水溶液的一种或多种。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优势在于:

[0024] 本发明通过一种合成后修饰(PSM)策略,通过交叉偶联来功能化共价有机框架材料。这样,在COFs中有效地安装了功能化结构——碳硼烷,同时保留了COFs的结晶度和孔隙度。应用在锂硫电池中时,使用的修饰隔膜选用的是以聚合物隔膜为主体,在聚合物隔膜的一侧涂布一层修饰层,所述修饰层为一种后修饰含碳硼烷的COFs材料。所述后修饰碳硼烷COFs材料修饰层中含有碳硼烷结构,由于碳硼烷特殊的高度缺电子结构,结构中极性位点硼与多硫化物形成强烈的键合作用,并且碳硼烷结构为吸附多硫化物(LiPSs)提供了极丰富的极性位点,通过碳硼烷的功能化改性,产生具有显著增强扩散锂离子的多孔结构并吸收多硫化物。独特的后修饰碳硼烷共价有机框架具有C=N和B-H的双活性位点,并且提高了锂硫电池的充放电比容量和循环稳定性,使其具有快速反应动力学和出色的电化学稳定性。

[0025] (1)将COFs材料应用到锂硫电池中,COFs材料有诸多的优良物理化学性质,例如具有比表面积大、密度小、孔隙率高、热稳定性好、孔道规整、结构可测定模拟和不溶的性质,将COFs材料应用到锂硫电池中,更有助于吸附多硫化物(LiPSs)。

[0026] (2)本发明的后修饰有机框架材料能够更好的保留原始材料的结晶度进而有利于

模拟真实结构,分析作用机理。

[0027] (3) 本发明中在COFs中后修饰引入的碳硼烷具有12顶点,笼各顶点原子均是六配位,存在三中心二电子化学键,属于高度缺电子结构,为吸附多硫化物(LiPSs)提供了极丰富的极性位点,有效地抑制了穿梭效应的产生。

[0028] (4) 当应用于隔膜材料时,后修饰碳硼烷COFs材料、导电剂和粘结剂的比例是按重量比5:4:1能得到最优的性能。

[0029] (5) 本发明通过后修饰碳硼烷来合成功能化共价有机框架,相比于之前直接合成碳硼烷的共价有机框架材料,具有合成方法的简便性,结构的可预测性,合成成本的更优性等特点。同时通过二维共价有机框架材料的后修饰,相比于直接合成碳硼烷骨架的三维共价有机框架材料更易实际应用与锂硫电池,有利于推进锂硫电池商业化进程。

[0030] 同时,本发明的修饰隔膜组成的电池具有快速反应动力学和出色的电化学稳定性,以及具有优异的可逆性。与之前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料,本发明中后修饰策略合成的COFs在应用于锂硫电池时,在1C($C=1675\text{mA g}^{-1}$)的电流密度下,稳定循环1500圈,远大于之前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料的1000圈,初始比容量为 946mAh g^{-1} ,本发明中的材料在不同电流密度下,材料的充放电性能很稳定,优于前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料。本发明中通过后修饰方法合成含碳硼烷的COFs材料比表面积为 $931\text{m}^2\text{g}^{-1}$,比表面积大于直接合成含有碳硼烷的COFs。

[0031] (6) 本发明利用含溴共价有机框架材料和碳硼烷锂盐的交叉偶连反应,首次通过交叉偶连反应在COFs材料中引入碳硼烷结构,这种含溴的结构与碳硼烷锂盐的直接偶连反应成功率较高。对比例1,对比例2采用含氟COFs进行后修饰碳硼烷的反应、含碘COFs进行后修饰碳硼烷的反应,反应条件苛刻,不易发生交叉偶连。

[0032] (7) 本发明在进行后修饰时,碳硼烷锂盐的选择可为碳硼烷单锂盐和碳硼烷双锂盐,同时碳硼烷的修饰量可分为部分修饰和完全修饰,最终证明碳硼烷完全修饰的COFs材料电化学性能优于部分修饰碳硼烷的COFs材料,也进一步说明碳硼烷在锂硫电池中独特的作用。

[0033] 综合以上七点,一种新型的后修饰碳硼烷共价有机框架材料修饰的隔膜显著地提高了锂硫电池的充放电比容量和循环稳定性,在1C下提供了 946mA h g^{-1} 的高可逆比容量,并且它们每循环一圈的容量衰减率仅为0.04% (阴极中硫含量为80%)。目前的工作可能会激发开发低成本、可持续和耐用的可充电电池的先进有机材料。并且这种涂布工艺简单,节省了大量成本。

附图说明

[0034] 图1为合成物质I和后修饰碳硼烷COFs材料A的流程图;

[0035] 图2为合成I和后修饰碳硼烷COFs材料A的红外光谱对比图;

[0036] 图3为实施例1新型的含后修饰碳硼烷COFs材料A的XRD图;

[0037] 图4为实施例1新型的含后修饰碳硼烷COFs材料A的固体核磁碳谱。图5为实施例1所制得的新型的COFs材料A高分辨透射电镜图

[0038] 图6为实施例1新型的含后修饰碳硼烷COFs材料A的可视化吸附实验前后对比图和紫外光谱对比图;

- [0039] 图7为实施例1中制得的新型的后修饰碳硼烷COFs材料A修饰隔膜的SEM图；
- [0040] 图8为实施例1中制得的修饰隔膜的截面SEM图；
- [0041] 图9为实施例1所制得的锂硫电池在1C倍率下的循环性能；
- [0042] 图10为实施例1所制得的锂硫电池的倍率性能；
- [0043] 图11为实施例1所制得的锂硫电池在0.1mV s⁻¹下,最初5个周期的循环伏安曲线。
- [0044] 图12为基于DFT计算的COF分子与各种多硫化物硫(Li₂S_x, 1 ≤ x ≤ 8) 的吸附能数值比较。

具体实施方式

[0045] 以下结合具体实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0046] 实施例1:

[0047] 1.新型的后修饰碳硼烷共价有机框架材料修饰的隔膜制备 1)将2,5-二溴对苯二醛(23.3mg,0.08mmol)和2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(19.1mg,0.054mmol)和1ml邻氯苯和0.2ml6M醋酸在10mL管中混合超声5min,经3次冷冻泵-解冻循环脱气。密封管在120℃加热72小时。产物离心后,用THF洗涤3次,用THF索氏萃取彻夜纯化。最后,产物物质I在80℃真空下干燥8小时,产率为96%。

[0048] 在氮气下,360mg邻碳硼烷溶解于10ml四氢呋喃中。0℃冷却,滴加n-BuLi 1.8ml。室温下搅拌2h,0℃再次冷却,加入物质I。混合物在50℃下搅拌24小时。然后用5ml去离子水淬灭。沉淀过滤收集后,用去离子水洗涤至少3次,得到材料A在80℃真空下干燥8小时,产率为92%。

[0049] 图1是物质1和新型的后修饰碳硼烷COFs材料A合成的流程示意图,从示意图中可以看出首先是生成含溴的共价有机框架材料,然后通过交叉偶联反应生成了新型的后修饰碳硼烷的COFs材料A

[0050] 图2表明新型的后修饰碳硼烷的COFs材料A在2608cm⁻¹处的响应,代表新型的后修饰碳硼烷的COFs材料A的生成。

[0051] 图3表明了新型的后修饰碳硼烷COFs材料A的结晶度较好,同时与模拟计算相比较,各个晶面一一对应且堆积方式为AA堆积。

[0052] 图4表明了新型的后修饰碳硼烷COFs材料A的固体核磁谱图。表示了其含碳骨架的结构,证实了后修饰碳硼烷COFs材料A,133ppm 和116ppm证实了邻碳硼烷的存在,表明了后修饰碳硼烷的成功。

[0053] 图5表明了后修饰碳硼烷COFs材料A的晶格间隙为0.41nm,与模拟理论计算相契合,同时可以在图中找出(001)晶面。

[0054] 图6表明了新型的后修饰碳硼烷COFs材料A吸附多硫化物的效果十分明显。

[0055] 2)将水热反应得到的新型的后修饰碳硼烷COFs材料A、乙炔黑以及5%LA133按照重量比5:4:1的比例称取,研磨30min,置于密闭烧杯中,滴加适量的水和丙醇混合溶剂,随后强力磁力搅拌5h,形成均匀的浆料,用刮刀将浆料均匀的涂覆在聚丙烯隔膜(Celgard2400)上,修饰层厚度为20μm,自然干燥5min,随后置于真空干燥箱中65℃干燥过

夜。最后,将干燥后的隔膜用模具冲成直径 16mm的圆片即可得到修饰隔膜备用。

[0056] 图7的SEM图表明了这种新型的后修饰碳硼烷COFs材料A与导电剂均匀的分散在 Celgard 2400上;

[0057] 图8的SEM图表明了制得的修饰隔膜的修饰层厚度。

[0058] 实施例2

[0059] 将实施例1中制备的修饰隔膜制备成锂硫电池及其电化学性能的测试

[0060] 1) 硫阴极的制备:将升华硫、乙炔黑以及5%LA 133按照重量比 8:1:1的比例称取,用球磨机球磨混合30min,滴加适量的水和丙醇混合溶剂,随后强力磁力搅拌5h,形成均匀的浆料,用刮刀将浆料均匀的涂覆在碳铝箔集流体上,在65℃的干燥箱中干燥过夜,用模具冲成直径10mm的圆片即得到硫阴极。

[0061] 2) 锂硫纽扣电池组装:以硫阴极(硫含量80%)、新型的COFs材料A修饰的隔膜、金属锂阳极以及含硝酸锂添加剂的有机醚类电解液(电解质为1M双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(LiTFSI),它是溶解在1,3- 二氧戊环(DOL)和二甲氧基甲烷(DME)溶液(1:1v/v)中,另外还含有0.1M LiNiO₃添加剂),在水氧含量小于0.1ppm的氩气氛围手套箱中完成CR2032纽扣电池的组装,其中组装电池时修饰隔膜的修饰层面是朝向硫阴极一侧的。静置1h后进行电化学性能的测试。

[0062] 3) 电化学性能的测试:本发明是采用武汉市蓝电电子股份有限公司的LandCT2001进行恒流充放电性能测试。

[0063] 图9表明了电流密度1C(C=1675mA g⁻¹)下能提供高达 946mAh g⁻¹初始比容量,可以高效率循环1500圈并且每圈的容量衰减率为0.040%,说明本发明的修饰隔膜显著的提高了锂硫电池的充放电比容量和循环稳定性。

[0064] 图10表明了本发明的修饰隔膜组成的电池具有快速反应动力学和出色的电化学稳定性,以及具有优异的可逆性。与之前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料,本发明中后修饰策略合成的COFs在应用于锂硫电池时,在1C(C=1675mA g⁻¹)的电流密度下,稳定循环1500圈,远大于之前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料的1000圈,初始比容量为946mAh g⁻¹,本发明中的材料在不同电流密度下,材料的充放电性能很稳定,优于前合成的含碳硼烷骨架的COFs材料。本发明中通过后修饰方法合成含碳硼烷的COFs材料比表面积为931m²g⁻¹,比表面积大于直接合成含有碳硼烷的COFs。

[0065] 图11在固定扫速下前五圈的循环伏安曲线几乎重合,表明了本发明的修饰隔膜组成的电池具有较好的电化学可逆性。

[0066] 图12通过DFT理论计算证明了后修饰碳硼烷COFs材料A对多硫化物有着较强的吸附,且碳硼烷的氢有助于与多硫化物形成化学吸附。

[0067] 对比例1

[0068] 在借助于含溴COFs的偶连反应后修饰共价有机框架材料,当利用含氟COFs进行后修饰碳硼烷的反应,碳硼烷锂盐类物质与含氟 COFs的反应条件苛刻,不易发生交叉偶连。

[0069] 对比例2

[0070] 当利用含碘COFs进行后修饰碳硼烷的反应时,碳硼烷锂盐类物质与含碘COFs的反应条件接近,但是利用含溴配体的产率大于利用含碘配体的产率,并且利用含碘配体的成本约是含溴配体成本的3倍,不利于后续锂硫电池的应用。

[0071] 对比例3

[0072] 通过改变碳硼烷锂盐的与含溴COFs材料的摩尔比(根据合成产物产率计算的实际反应摩尔比),1当量的含溴COFs材料分别与1当量和2当量的碳硼烷锂盐便可分别得到部分修饰和全修饰碳硼烷的COFs,在进行电化学测试时,全修饰碳硼烷的COFs电化学性能更优。

[0073] 应当理解,以上借助优化实施例对本发明的技术方案进行的详细说明是示意性的而非限制性的,不能认定本发明的具体实施方式仅限于此,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,对各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换,都应当视为属于本发明提交的权利要求书确定的专利保护范围。

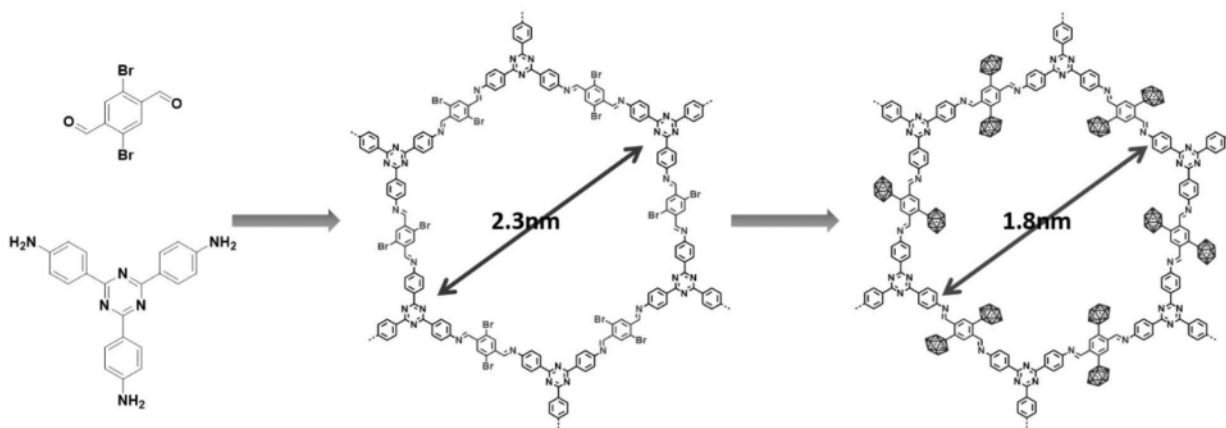


图1

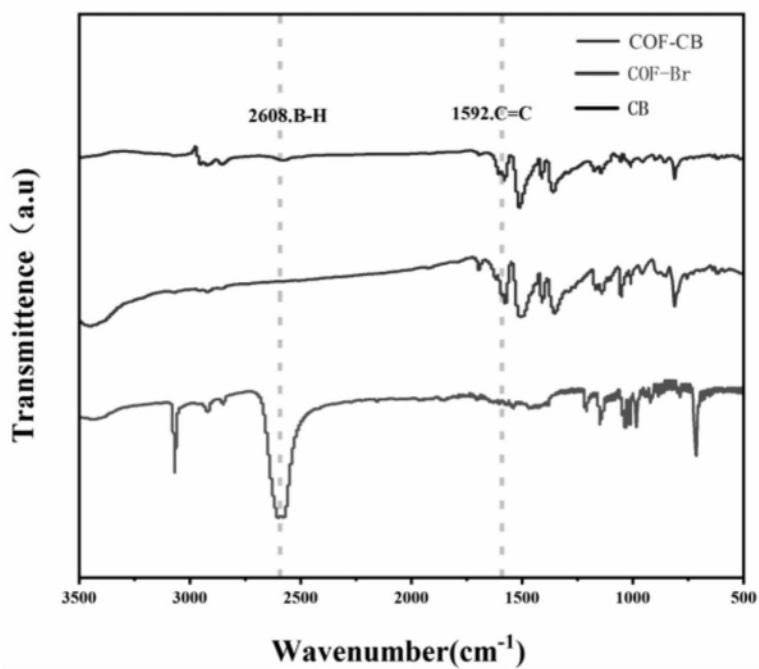


图2

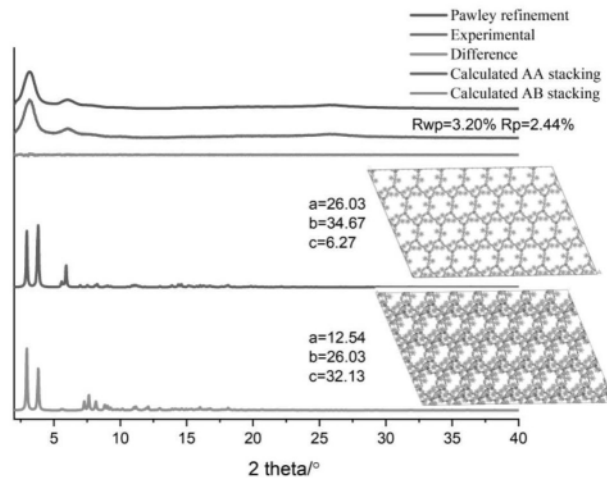


图3

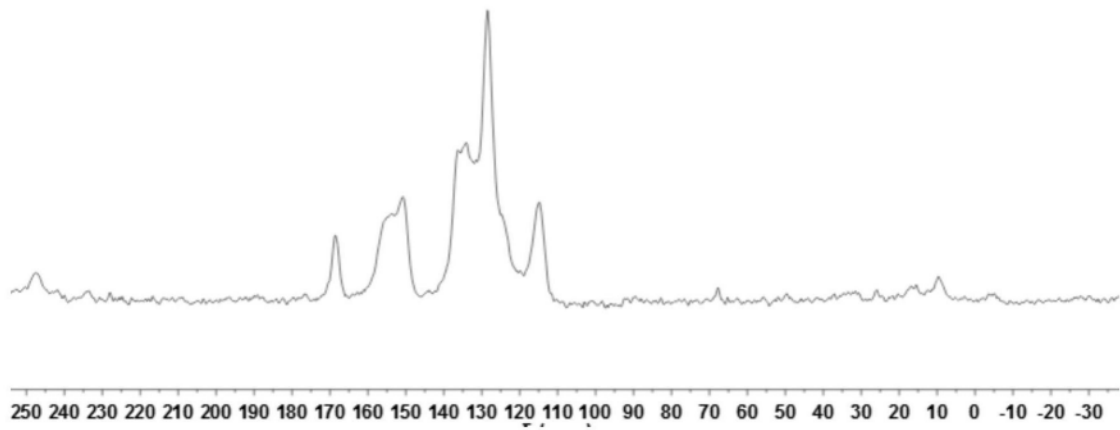


图4

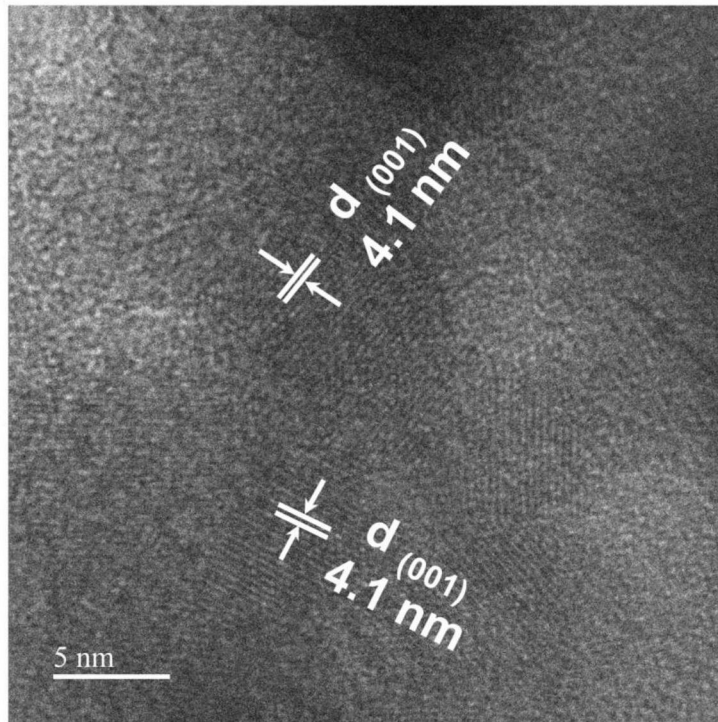


图5

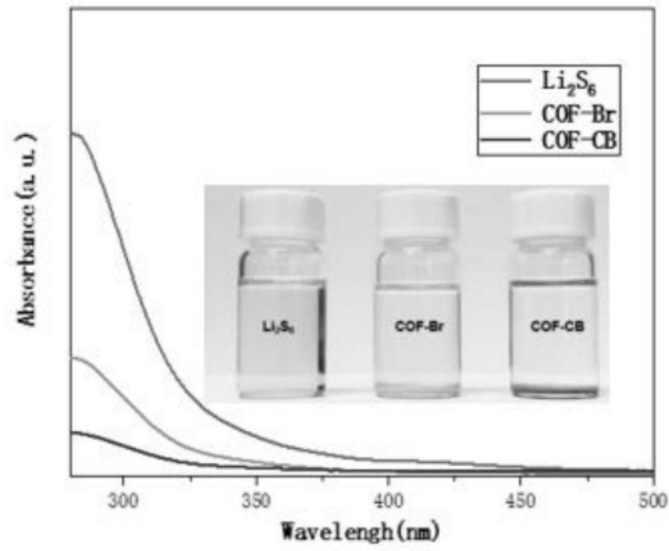


图6

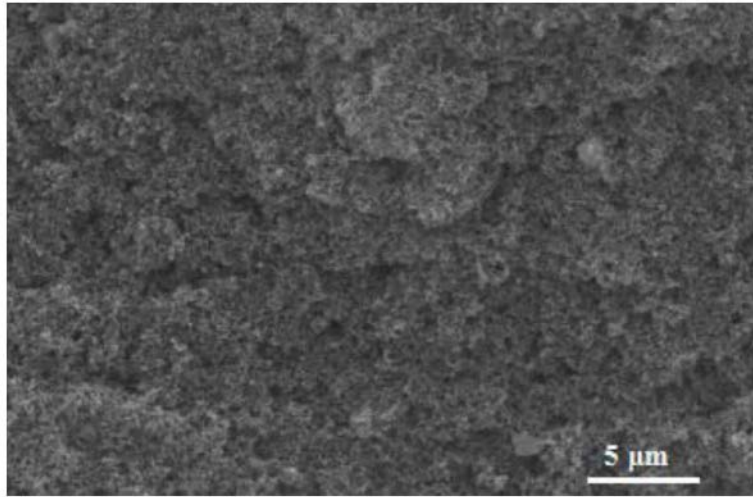


图7

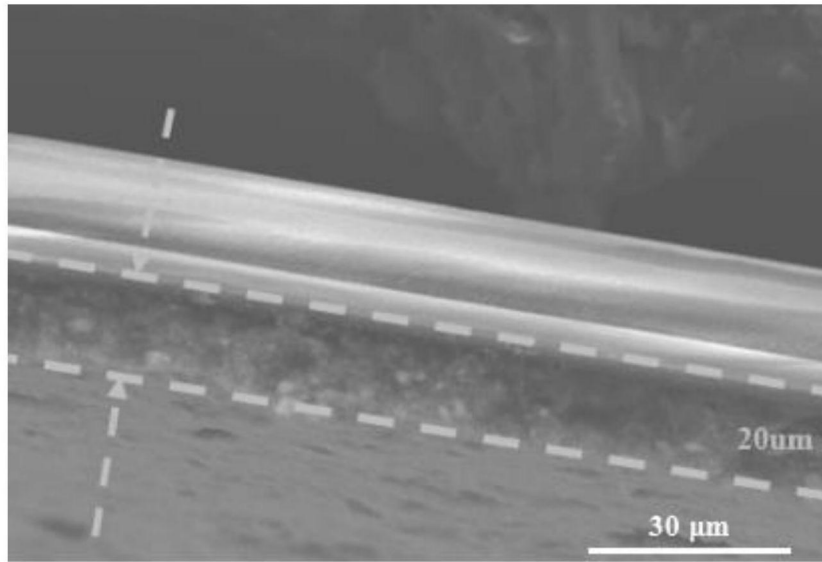


图8

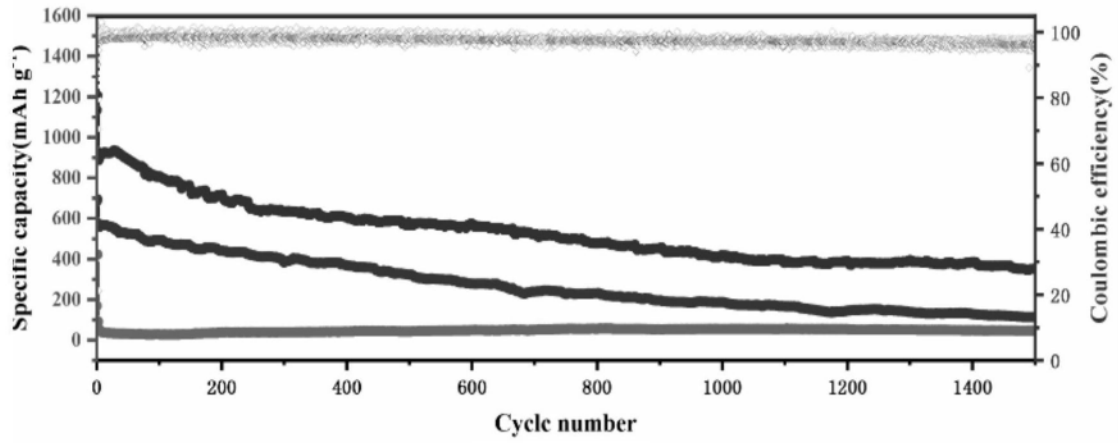


图9

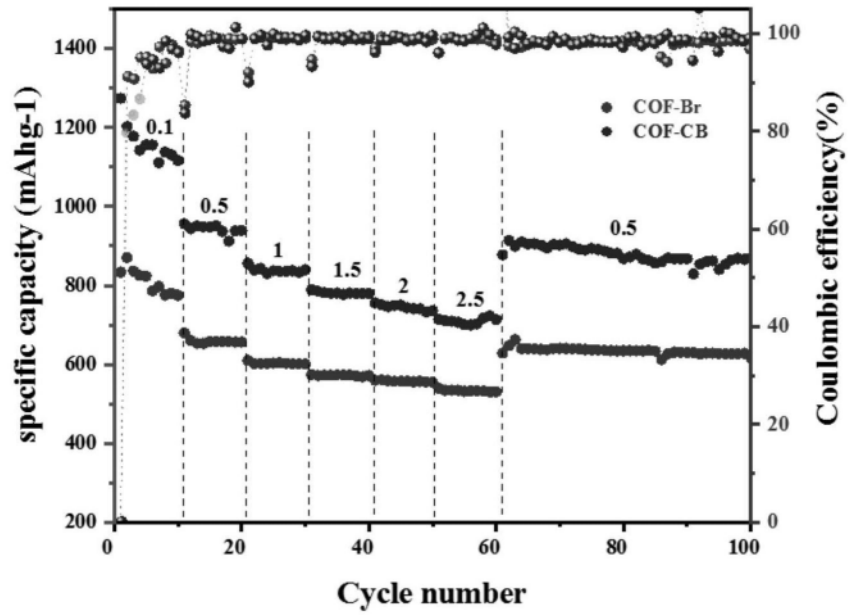


图10

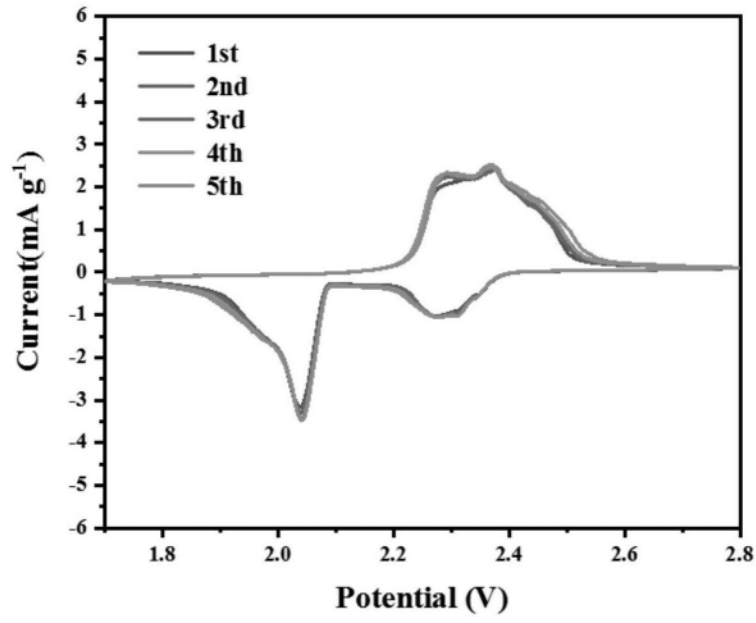


图11

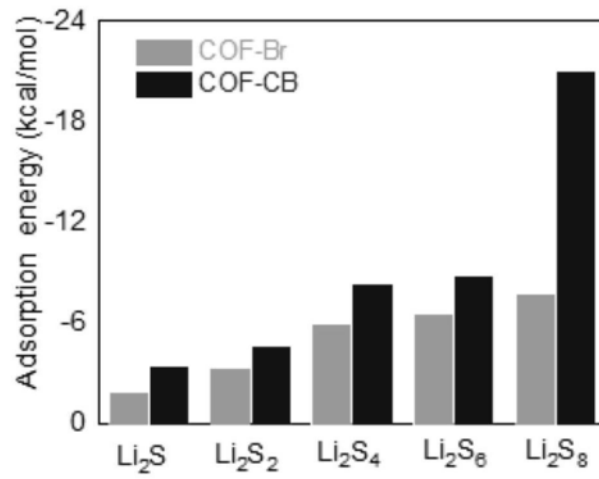


图12