



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116190801 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202310288162.9

(22) 申请日 2023.03.23

(71) 申请人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市京口区梦溪路2号

(72) 发明人 袁爱华 周博茵 李方刚 李小岗
孟春风

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

专利代理师 金诗琦

(51) Int.Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

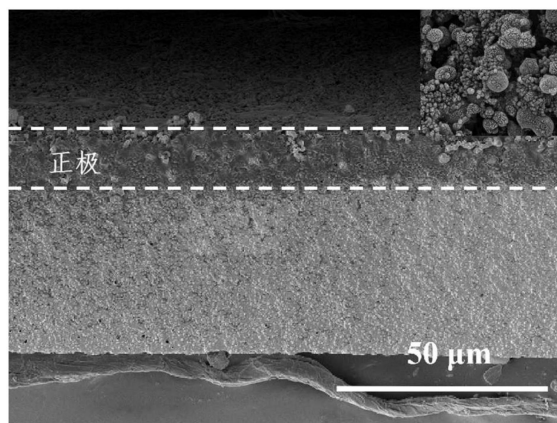
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质及其制法

(57) 摘要

本发明公开了一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:将活化后的MOFs负载处理后的锂离子液体,制得Li-IL@MOFs;在Li-IL@MOFs中滴加光固化聚合物单体溶液,加入有机分散剂,超声搅拌直至成均匀的浆料;在正极上滴加或涂敷步骤二所得浆料,静置并烘干有机分散剂,在充满惰性气体手套箱内采用紫外光照射,固化后制得原位正极一体MOFs基复合固态电解质。本发明还公开了该制备方法所得金属有机骨架基复合固态电解质。本发明采用的原位光固化技术可以让电解质进入到正极孔隙内,解决固态电解质与正极界面接触问题,光固化后的固态电解质可以起到抑制锂枝晶的作用。



1. 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

步骤一, 将活化后的MOFs负载处理后的锂离子液体, 混合均匀后, 制得Li-IL@MOFs;

步骤二, 在Li-IL@MOFs中滴加光固化聚合物单体、引发剂和有机分散剂, 超声搅拌直至成均匀的浆料;

步骤三, 在正极上滴加或涂敷步骤二所得浆料, 静置并烘干, 在充满惰性气体手套箱内采用紫外光照射, 固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

2. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤一中, MOFs使用前在真空环境下完全活化, MOFs为ZIF-8、MIL101、CuBTC等。

3. 根据权利要求2所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述活化温度为120~160℃, 活化时间为2~24h。

4. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤一中, 锂离子液体使用前在100~120℃下真空干燥4~48h。

5. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤一中, 反应温度为0~120℃。

6. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤二中, 光固化聚合物单体溶液包括光引发剂和功能单体, 所述光引发剂为 α -羟基异丁酰苯, 所述功能单体为乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

7. 根据权利要求6所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述光引发剂与功能单体的质量比为1:100~150。

8. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤二中, 有机分散剂为二氯甲烷、乙腈、丙酮中的任意一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法, 其特征在于: 所述步骤三中, 紫外光照射的时间为30s~2h。

10. 根据权利要求1~9任一所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法所得金属有机骨架基复合固态电解质, 其特征在于: 包括质量百分数为80~95%的Li-IL@MOFs, 所述复合固态电解质的厚度为50 μ m~150 μ m。

一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质及其制法

技术领域

[0001] 本发明属于固态电池领域,具体为一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质及其制法。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车广泛普及和智能电子设备蓬勃发展,开发安全性高和能量密度大的储能设备是推进时代潮流前进的必行之策。锂金属电池采用金属锂直接作为电池负极,拥有极高的比容量。然而过充、过热和短路使得传统高活性有机电解液燃烧诱发大量安全问题。因此,使用固体电解质的固态锂电池被认为是传统锂电池的最有希望的替代品。然而固态电解质与正极固固接触从而导致界面阻抗大,影响了固态电解质的实际应用。

[0003] 由于原位固化技术可以将正极与固态电解质一体化,可以优化固体之间的界面阻抗。现有的原位固化主流技术分为光固化和热固化。热固化耗能较高,产出效率较低,并且工艺更为复杂。光固化中,引发剂在紫外光的作用下产生自由基,在室温下可引发丙烯酸酯类的单官能团或多官能团单体聚合和交联。聚合物单体和引发剂溶液可渗透至正极材料孔隙内,原位固化后固态电解质与正极材料紧密结合,解决界面阻抗过大的问题。

发明内容

[0004] 发明目的:为了克服现有技术中存在的不足,本发明目的是提供一种改善电极与固态电解质界面、简单方便、能耗较低的正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,本发明的另一目的是提供一种循环稳定性好的正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质。

[0005] 技术方案:本发明所述的一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤一,按质量比1:1.5将活化后的MOFs(金属有机骨架)负载锂离子液体(Li-IL),混合均匀后,制得Li-IL@MOFs;

[0007] 步骤二,在Li-IL@MOFs中滴加光固化聚合物单体溶液,加入有机分散剂,超声搅拌直至成均匀的浆料;

[0008] 步骤三,在正极上滴加或涂敷步骤二所得浆料,静置并烘干,在氩气手套箱内采用紫外光照射,固化后制得正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质。

[0009] 进一步地,步骤一中,MOFs使用前在真空环境下完全活化,MOFs为ZIF-8、MIL101或CuBTC,比表面积大,热稳定性好,活化位点多。活化温度为120~160℃,活化时间为2~24h。锂离子液体使用前在100~120℃下真空干燥4~48h,除去水分子。反应温度为0~120℃。

[0010] 进一步地,步骤二中,光固化聚合物单体溶液包括光引发剂和功能单体,光引发剂为 α -羟基异丁酰苯(HMPP),功能单体为乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)。光引发剂与功能单体的质量比为1:100~150。有机分散剂为二氯甲烷、乙腈、丙酮中的任意一种或多种。

[0011] 进一步地,步骤三中,紫外光照射的时间为30s~2h。

[0012] 上述正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法所得正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质,包括质量百分数为80~95%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为50 μ m~150 μ m。

[0013] 制备原理:通过原位工艺使电解质前驱体浆料进入正极孔隙,光固化后电解质与正极紧密接触,并且大量负载了锂离子液体的MOFs在电解质内部构建了有序的锂离子传输通道,金属有机骨架具有的不饱和位点与阴离子结合,使得大量游离态的锂离子迁移。金属有机骨架作为无机填料应用在固态电解质中展现出良好的前景,其具有大量不饱和金属位点能够结合离子液体中的阴离子,促进锂盐的解离。MOFs材料的多孔结构为锂离子有序迁移提供路径,促使锂金属均匀沉积,抑制锂枝晶生长。

[0014] 有益效果:本发明和现有技术相比,具有如下显著性特点:

[0015] 1、采用原位光固化技术组装的固态锂金属电池,让电解质能够进入到正极孔隙内,解决与正极界面接触问题,光固化后的固态电解质可以起到抑制锂枝晶的作用;

[0016] 2、金属有机骨架表面包覆的锂离子液体具有纳米润湿效应,能够在锂金属负极拥有刚柔并济的界面接触;

[0017] 3、锂离子液体相比传统电解液具有高的热稳定性和化学稳定性,可循环利用且对环境友好,被视为“绿色”化学溶剂;

[0018] 4、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯比其它丙烯酸酯类单体更容易固化交联,固化产物的力学性能更好。此外,负载的Li-IL@MOFs也有利于增强固态电解质的力学性能,抑制枝晶。

附图说明

[0019] 图1是本发明实施例5的负载锂离子液体后ZIF-8的扫描电镜图;

[0020] 图2是本发明实施例5所得物脆断后截面的扫描电镜图;

[0021] 图3是实施例4、实施例5、实施例5与对比例1中制备的电解质装置的不锈钢对称电池在不同温度下的离子电导率图;

[0022] 图4是实施例5、实施例6和对比例1中制备的电解质装置的锂对称电池的循环性能图;

[0023] 图5是实施例5和对比例2装置的锂金属电池的循环性能图。

具体实施方式

[0024] 以下各实施例中,锂离子液体的制备方法为:在充满惰性气体手套箱内称取1g的双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI),滴加5.46g的1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(EMITFSI)离子液体,搅拌并超声除去气泡,制得锂离子液体。

[0025] 实施例1

[0026] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0027] (a) 称取0.5g的ZIF-8在120 $^{\circ}$ C真空活化24h;锂离子液体在100 $^{\circ}$ C下真空干燥48h,除去水分子;

[0028] (b) 向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,0 $^{\circ}$ C反应,直至Li-

IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0029] (c)称取4g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0030] (d)在0.8g Li-IL@MOFs中滴加0.05g光固化聚合物单体溶液,加入7ml二氯甲烷,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0031] (e)在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面30s,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0032] 本实施例所得正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质,包括质量百分数为80%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为50 μ m。

[0033] 实施例2

[0034] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (a)称取0.5g的MIL101在160 $^{\circ}$ C真空活化2h;锂离子液体在120 $^{\circ}$ C下真空干燥4h,除去水分子;

[0036] (b)向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,120 $^{\circ}$ C反应,直至Li-IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0037] (c)称取6g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0038] (d)在0.95g Li-IL@MOFs中滴加0.2g光固化聚合物单体溶液,加入7ml乙腈,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0039] (e)在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面2h,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0040] 本实施例所得正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质,包括质量百分数为95%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为150 μ m。

[0041] 如图1,本实施例所得负载锂离子液体的ZIF-8,ZIF-8经过锂离子液体修饰后晶体形状完整。

[0042] 如图2,将本实施例所制得的正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质通过液氮脆断后的截面图中可以看出:正极与复合固态电解质之间紧密接触无多余孔隙,正极厚度约为12 μ m,电解质厚度约为50 μ m。内嵌小图为涂敷电解质前驱体前正极表面结构,从中可见正极表面有较多孔隙。

[0043] 实施例3

[0044] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (a)称取0.5g的CuBTC在140 $^{\circ}$ C真空活化13h;锂离子液体在110 $^{\circ}$ C下真空干燥26h,除去水分子;

[0046] (b)向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,60 $^{\circ}$ C反应,直至Li-IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0047] (c)称取5g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0048] (d) 在0.87g Li-IL@MOFs中滴加0.14g光固化聚合物单体溶液,加入7ml丙酮,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0049] (e) 在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面1h,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0050] 本实施例所得正极一体化MOFs基复合固态电解质,包括质量百分数为87%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为100 μ m。

[0051] 实施例4

[0052] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (a) 称取0.5g的ZIF-8在160 $^{\circ}$ C真空活化12h;锂离子液体在120 $^{\circ}$ C下真空干燥12h,除去水分子;

[0054] (b) 向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,80 $^{\circ}$ C反应,直至Li-IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0055] (c) 称取6g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0056] (d) 在0.8g Li-IL@MOFs中滴加0.2g光固化聚合物单体溶液,加入7ml二氯甲烷,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0057] (e) 在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面30s,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0058] 本实施例所得正极一体化MOFs基复合固态电解质,包括质量百分数为85%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为50 μ m。

[0059] 实施例5

[0060] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (a) 称取0.5g的ZIF-8在160 $^{\circ}$ C真空活化12h;锂离子液体在120 $^{\circ}$ C下真空干燥12h,除去水分子;

[0062] (b) 向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,120 $^{\circ}$ C反应,直至Li-IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0063] (c) 称取6g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0064] (d) 在0.9g Li-IL@MOFs中滴加0.1g光固化聚合物单体溶液,加入7ml二氯甲烷,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0065] (e) 在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面30s,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0066] 本实施例所得正极一体化MOFs基复合固态电解质,包括质量百分数为90%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为55 μ m。

[0067] 实施例6

[0068] 一种正极一体化金属有机骨架基复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0069] (a) 称取0.5g的ZIF-8在160℃真空活化12h;锂离子液体在120℃下真空干燥12h,除去水分子;

[0070] (b) 向活化后的MOFs滴加0.75g的锂离子液体,研磨混合均匀,110℃反应,直至Li-IL@MOFs表面出现微量润湿,Li-IL@MOFs呈类固态状;

[0071] (c) 称取6g单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,滴加0.04g光引发剂 α -羟基异丁酰苯,搅拌混合均匀制得光固化聚合物单体溶液;

[0072] (d) 在0.95g Li-IL@MOFs中滴加0.05g光固化聚合物单体溶液,加入7ml二氯甲烷,超声搅拌制成均匀的乳白色浆料;

[0073] (e) 在正极上滴加或涂敷步骤(d)所得浆料,室温下静置挥发溶剂,再放入真空干燥箱阶梯式升温烘干以除去剩余溶剂,在充满氩气的手套箱内采用365nm紫外光照射电解质表面30s,固化后制得正极一体化MOFs基复合固态电解质。

[0074] 本实施例所得正极一体化MOFs基复合固态电解质,包括质量百分数为95%的Li-IL@MOFs,复合固态电解质的厚度为80 μ m。

[0075] 以上各实施例中,综合复合固态电解质电化学和物理性能,实施例5为最优的实施例。

[0076] 实施例7

[0077] 为了探究不同质量比的锂离子液体(Li-IL)、ZIF-8的最佳混合比例,设计五组平行实验:分别将1g ZIF-8负载0g、0.5g、1.0g、1.5g、2.0g的Li-IL。其中,加入的2g Li-IL过量剩余呈潮湿凝胶态,而1.5g Li-IL可以完全被ZIF-8吸收成类固态状。因此,Li-IL与ZIF-8质量比为1.5:1时,混合效果最好。而0-1gLi-IL比例混合时,离子电导率过低,所以不采用。

[0078] 对比例1

[0079] 本对比例将实施例5制备的Li-IL@ZIF-8,在5MPa压力下压制成厚度为直径1厘米的电解质圆片,得到金属有机骨架基固态电解质。

[0080] 对比例2

[0081] 本对比例其余步骤均与实施例5相同,区别仅仅在于:将乳白色浆料倒在聚四氟乙烯模具上,采用阶梯式升温除去溶剂,然后放置在充满惰性气体手套箱内照射紫外光线30s。得到柔韧光滑的固态电解质膜可以轻松脱模,再用切刀切成数个直径1cm的电解质圆片,可以与电极组装后,得到非原位金属有机骨架基固态锂金属电池。

[0082] 如图3,将实施例5与对比例1所得复合固态电解质装置成不锈钢对称电池,测试它们在不同温度下的离子电导率。由图3可以看出随着Li-IL@ZIF-8比例增加,离子电导率越高。

[0083] 如图4,测试了离子电导率相对高的实施例5、实施例6和对比例1所得复合固态电解质组装的锂对称电池的循环性能,在室温0.1mA cm^{-2} 的电流密度下进行。由图4可以看出,实施例5可以稳定循环900小时,对比例1虽然具有更高离子电导率,但机械强度较差,基于对比例1组装的电池拥有较低的循环寿命。

[0084] 如图5,在2.8~4V之间,0.3C的电流密度下,分别对实施例5、对比例2的固态电解质装置的纽扣电池进行恒电流循环测试,实施例5所得纽扣电池在原位光固化后循环200圈的放电比容量为134mAh g^{-1} ,与对比例2的数据相比有更高的比容量和电池寿命。

[0085] 对比例3

[0086] 本对比例其余步骤均与实施例5相同,区别仅仅在于:锂离子液体中锂盐由LiTFSI换成为LiPF₆。

[0087] 将实施5、对比例2的复合固态电解质装置成锂不锈钢电池,测试其电化学窗口性能,结果发现:化学窗口下降到3.8V,不适用于锂金属电池实际应用。

[0088] 对比例4

[0089] 本对比例其余步骤均与实施例5相同,区别仅仅在于:活化温度替换为110℃。

[0090] 将实施5、对比例3的复合固态电解质装置成不锈钢对称电池,测试离子电导率,结果发现:由于活化温度降低,MOF的孔隙未被充分利用,负载的Li-IL量过低,导致离子电导率由 $6.53 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 下降至 $2.36 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 。

[0091] 对比例5

[0092] 本对比例其余步骤均与实施例5相同,区别仅仅在于:锂离子液体的处理温度为170℃,而锂离子液体在170℃下会分解。制备出的复合固态电解质不具有导电能力。

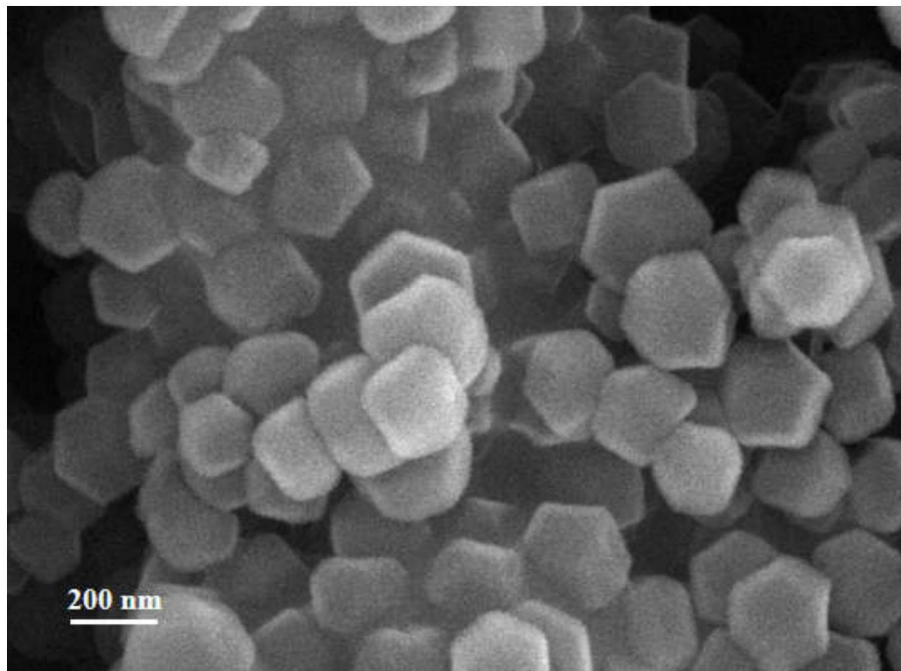


图1

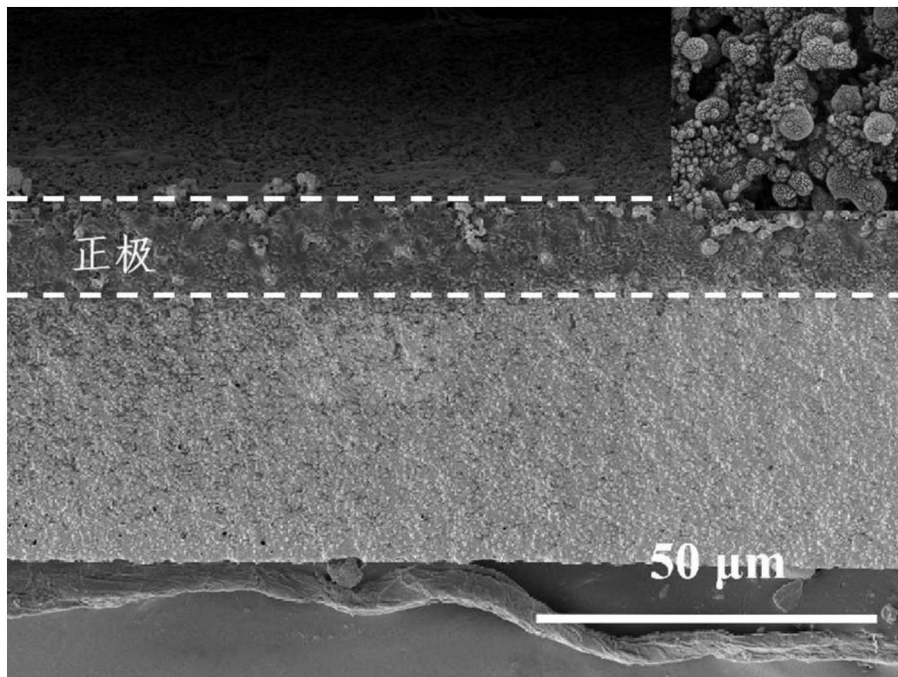


图2

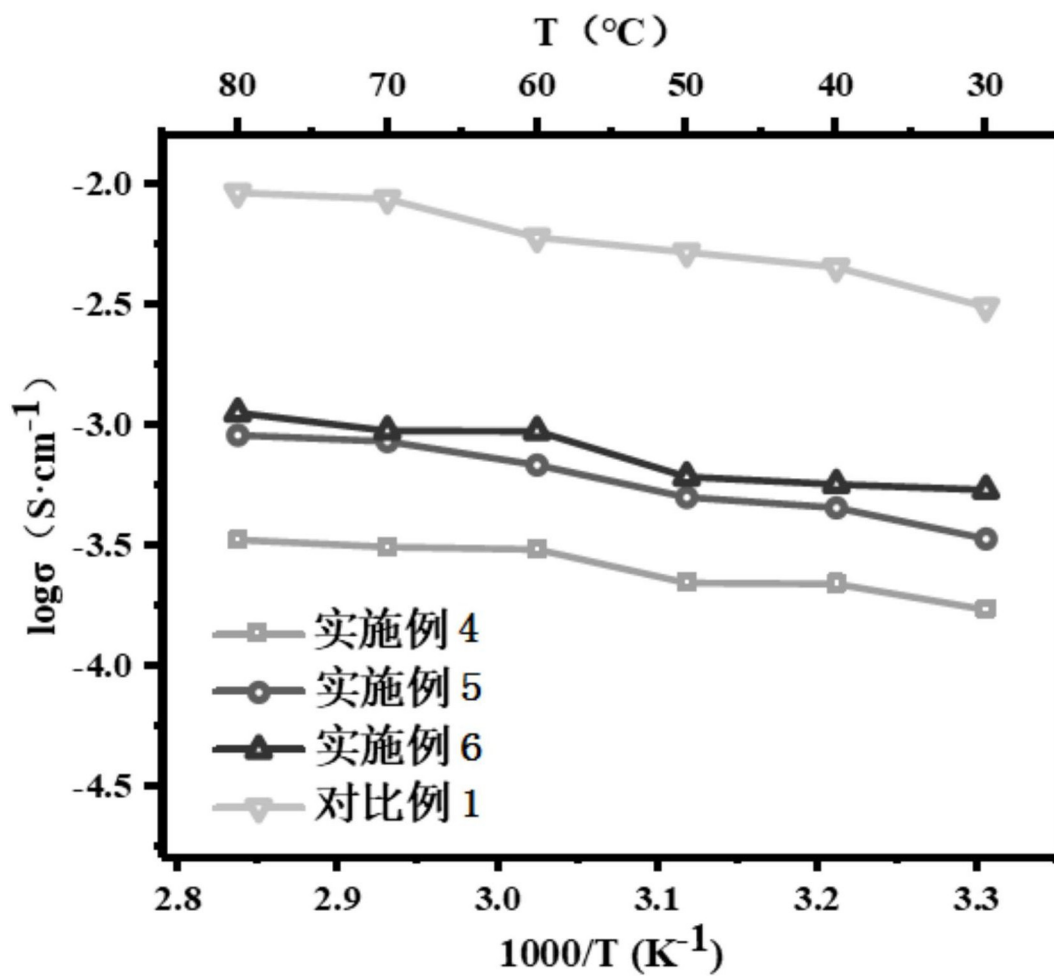


图3

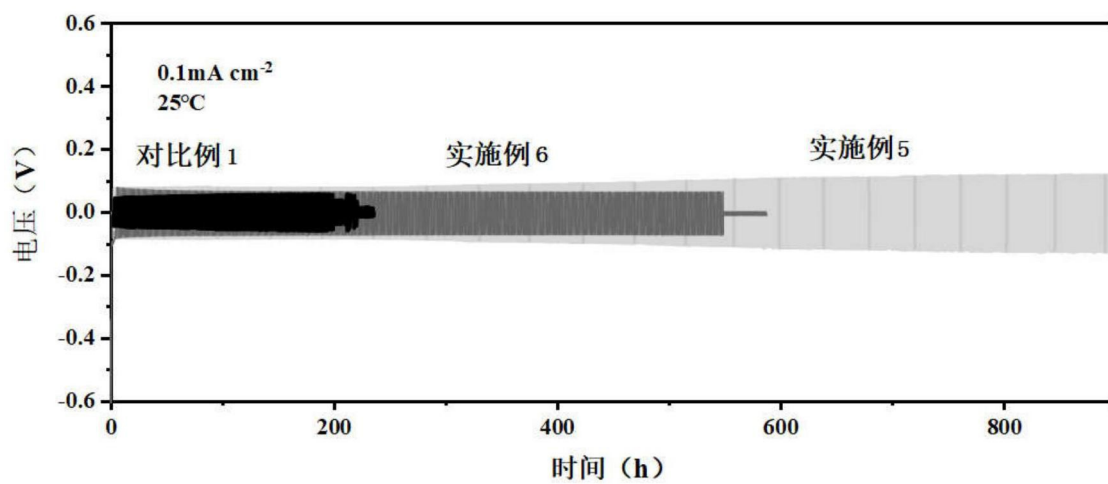


图4

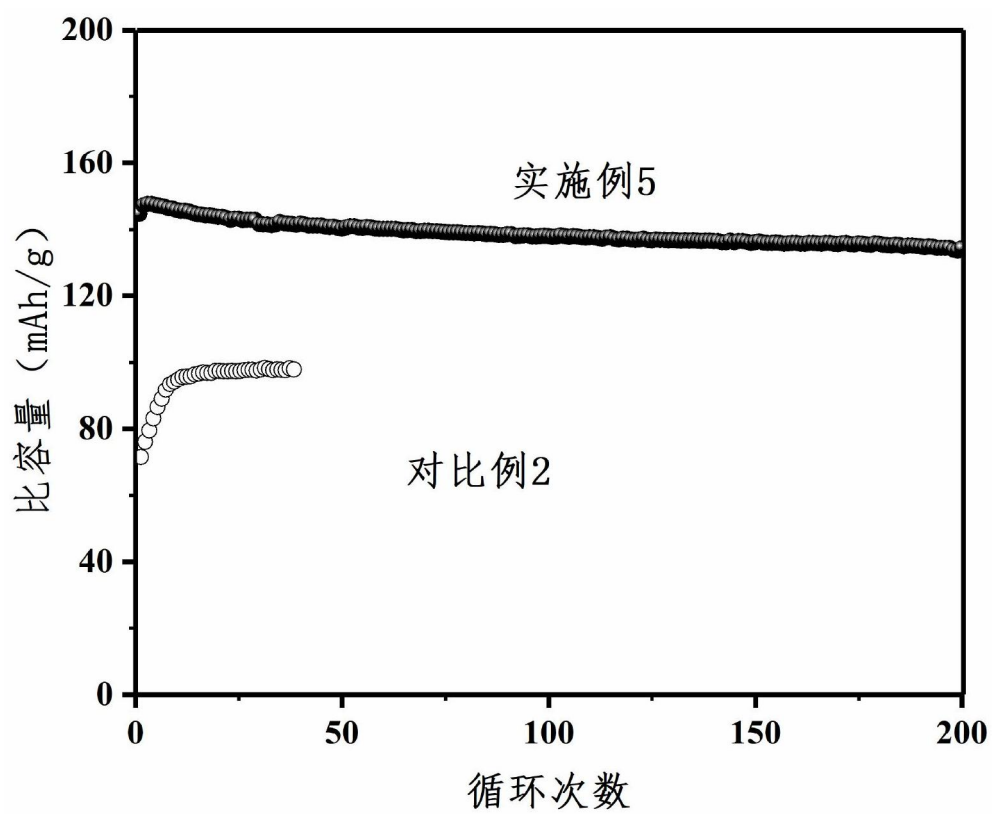


图5