



(21) 申请号 202410768764.9

(22) 申请日 2024.06.14

(71) 申请人 重庆理工大学

地址 400054 重庆市巴南区红光大道69号

(72) 发明人 胡忠利 苏莉洪 张力

(74) 专利代理机构 重庆智盛东唐专利代理事务
所(普通合伙) 50309

专利代理师 张秀霞

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

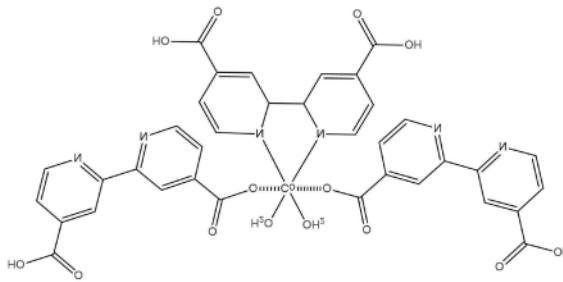
权利要求书2页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种金属有机框架化合物纳米材料的制备
方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法与应用,涉及能源器件技术领域。本发明使用硝酸钴和2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸分别作为金属源材料和有机配体,通过水热合成方法制备得到纳米化的钴基金属有机框架化合物,作为锂离子电池负极材料,金属钴和有机配体的双氧化还原活性中心能够为锂离子存储提供更多活性点位,同时钴金属离子和有机配体的配位作用有助于电子传导,进而钴基金属有机框架化合物表现出高的可逆容量和出色的倍率性能。



1. 一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:至少包括以下步骤:

S1:将无机金属盐和有机配体按照摩尔比2:1加入到体积比为1:1的乙醇与纯水的混合溶剂中;

S2:搅拌均匀,随后通过加入氢氧化钠调节溶液pH值,搅拌20分钟后,将上述溶液转移至水热反应釜中进行水热反应;

S3:将水热反应得到的沉淀进行离心洗涤,干燥后即得到粉末金属有机框架化合物纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述S1中的有机配体材料为有机共轭小分子羧酸、环己六酮、萘四甲酸二酐、茼四甲酸二酐、有机共轭酸酐、有机共轭醌类、有机共轭硫、有机共轭偶氮苯中的一种或多种组成的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述S1中的无机金属盐为选自金属硝酸盐、金属氯化物、金属醋酸盐、金属硫酸盐和金属乙酰丙酮盐中的一种或多种组成的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述S1中的无机金属盐中的金属为铜、钴、镍、铁、锌、钼和钒中的一种或多种组成的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述S2中氢氧化钠加入量为7.5mmol,溶液的pH值为8,所述S2中的水热反应条件为温度160℃,保温时间12小时-16小时。

6. 根据权利要求1所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述S3中的离心条件为离心转速5000rpm,离心时间10分钟,所述S3中的干燥条件为真空环境60℃干燥12小时。

7. 一种金属有机框架化合物纳米材料的负极极片,其特征在于:包括权利要求1-6任意一项所述的金属有机框架化合物纳米材料,还包括导电剂和粘结剂。

8. 根据权利要求7所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的负极极片,其特征在于:构成所述负极极片至少包括以下步骤:

按照一定的质量比例称取金属有机框架化合物纳米材料、导电剂和粘结剂加入至搅浆溶剂中,通过双轴混料机进行研磨,使其混合均匀形成浆料;

将浆料均匀地涂布在铜箔上,先60℃的鼓风干燥6小时,随后转入120℃的真空干燥箱中干燥6小时;

最后用电池冲片机将电极极片裁剪成直径为12mm的圆形极片备用。

9. 根据权利要求8所述的一种金属有机框架化合物纳米材料的负极极片,其特征在于:所述金属有机框架化合物纳米材料、导电剂和粘结剂的质量比例为5:4:1-8:1:1;

所述导电剂为导电碳黑;

所述粘结剂为聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、海藻酸钠、LA132、木质纤维素、聚四氟乙烯中的一种或多种组成的混合物;

所述搅浆溶剂为N-甲基吡咯烷酮、去离子水和乙醇中的一种或多种组成的混合物。

10. 一种基于金属有机框架化合物纳米材料的锂离子电池,其特征在于:包括权利要求

7-9任意一项所述的负极极片和金属锂片,所述负极极片与金属锂片组装成锂离子电池;

所述组装成锂离子电池组装程序至少包括以下步骤:在充满氩气的手套箱中,以金属有机框架化合物纳米材料的负极极片作为工作电极,金属锂为对电极和参比电极,Celgrd2400为隔膜,1M LiPF_6 +EC/DEC (v/v=1:1) 为电解液,组装CR2032扣式锂离子电池,随后采用电池封口机对所组装的金属有机框架化合物纳米材料的锂离子电池进行封装。

一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源器件技术领域,具体为一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,可充电锂离子电池 (LIBs) 因其能量密度高、循环寿命长和环保等优点,被广泛应用于便携式电子产品、电动汽车和可再生能源领域。值得注意的是,锂离子电池的能量/功率密度和循环稳定性在很大程度上取决于正极和负极活性材料。迄今为止,石墨一直牢牢占据着LIBs负极材料的主流地位。然而,有限的容量 (372mAh g^{-1})、较低的氧化还原电位和较差的快速充电能力导致石墨负极难以满足未来对高能量/功率密度和高安全性锂离子电池的需求。

[0003] 因此,为填补传统石墨负极在能量/功率密度和高安全性方面的缺点,开发一种可持续且性能优异的负极材料对下一代锂离子电池至关重要。其中,小分子有机负极材料因其结构可调、环境友好、资源丰富、高可逆容量和出色的电容行为等特点,在锂离子电池中受到越来越多的关注。然而,它们较差的电子导电性、可溶性和较低的初始库仑效率限制了它们在锂离子电池中的潜在应用。

[0004] 近来,众多科学家致力于解决上述难题,如结合小分子形成聚合物、引入高极性基团形成有机盐、优化电解质、构建高导电三维有机纳米晶网络结构,以及开发化学预锂化策略以抑制大量锂离子的消耗。虽然已经取得了重大进展,但大多数研究工作只关注上述一两个问题,缺乏真正解决这些问题的综合方法。因此,开发一种通用的、可扩展的方法,同时克服这三个关键限制,进一步提高小分子有机负极材料的反应动力学、循环稳定性和容量,将是一个重要的、高要求的和理想的研究方向。

[0005] 由无机节点和有机配体通过配位键组成的金属有机框架 (MOFs) 材料最近被证明为共同解决小分子有机负极材料的客观挑战提供了一条潜在途径。首先,高度有序的结构和超大的比表面积可以提供丰富的锂离子扩散途径,从而显著提高锂离子的反应动力学,并适应锂离子的大量快速插层。其次,无限重复的金属螯合原子、ab平面上连续的 π -d共轭和c方向上的层间 π - π 堆叠可以促进更强的电荷析出,提供多种电荷传输途径,从而产生优异的电子传导能力。另一方面,MOFs框架内牢固的金属-配体和配体-配体配位键以及丰富的多孔结构有利于提高MOFs的化学稳定性。此外,金属原子与羧基之间的配位可有效抑制羧基的不可逆副反应。最后,金属阳离子和有机配体都是活性锂离子的储存位点,因此MOFs负极可以大大提高比容量。总之,多种物理化学特性使MOFs负极集高容量、优异的循环性能和非凡的倍率能力于一身。

[0006] 因此本文提出构建MOFs共同解决有机小分子负极材料的三个关键瓶颈。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法与应用,使

用硝酸钴和2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸分别作为金属源材料和有机配体,通过水热合成方法制备得到纳米化的钴基金属有机框架化合物,作为锂离子电池负极材料,金属钴和有机配体的双氧化还原活性中心能够为锂离子存储提供更多活性点位,同时钴金属离子和有机配体的配位作用有助于电子传导,进而钴基金属有机框架化合物表现出高的可逆容量和出色的倍率性能,以解决背景技术中提出的技术问题。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种金属有机框架化合物纳米材料的制备方法,至少包括以下步骤:

[0009] S1:将无机金属盐和有机配体按照摩尔比(2:1)加入到体积比为(1:1)的乙醇与纯水的混合溶剂中;

[0010] S2:搅拌均匀,随后通过加入氢氧化钠调节溶液pH值,搅拌20分钟后,将上述溶液转移至水热反应釜中进行水热反应;

[0011] S3:将水热反应得到的沉淀进行离心洗涤,干燥后即得到粉末金属有机框架化合物纳米材料。

[0012] 进一步地,所述S1中的有机配体材料为有机共轭小分子羧酸、环己六酮、萘四甲酸二酐、茚四甲酸二酐、有机共轭酸酐、有机共轭醌类、有机共轭硫、有机共轭偶氮苯中的一种或多种组成的混合物。

[0013] 进一步地,所述S1中的无机金属盐为选自金属硝酸盐、金属氯化物、金属醋酸盐、金属硫酸盐和金属乙酰丙酮盐中的一种或多种组成的混合物。

[0014] 进一步地,所述S1中的无机金属盐中的金属为铜、钴、镍、铁、锌、钼和钒中的一种或多种组成的混合物。

[0015] 进一步地,所述S2中氢氧化钠加入量为7.5mmol,溶液的pH值为8,所述S2中的水热反应条件为温度160℃,保温时间12-16小时。

[0016] 进一步地,所述S3中的离心条件为离心转速5000rpm,离心时间10分钟,所述S3中的干燥条件为真空环境60℃干燥12小时。

[0017] 一种金属有机框架化合物纳米材料的负极极片,包括金属有机框架化合物纳米材料,还包括导电剂和粘结剂。

[0018] 进一步地,所述构成负极极片至少包括以下步骤:

[0019] 按照一定的质量比例称取金属有机框架化合物纳米材料、导电剂、粘结剂加入至搅浆溶剂中,通过双轴混料机进行研磨,使其混合均匀形成浆料;

[0020] 将浆料均匀地涂布在铜箔上,先60℃的鼓风干燥6小时,随后转入120℃的真空干燥箱中干燥6小时;

[0021] 最后用电池冲片机将电极极片裁剪成直径为12mm的圆形极片备用。

[0022] 进一步地,所述金属有机框架化合物纳米材料、导电剂和粘结剂的质量比例为5:4:1-8:1:1;

[0023] 所述导电剂为导电碳黑;

[0024] 所述粘结剂为聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、海藻酸钠、LA132、木质纤维素、聚四氟乙烯中的一种或多种组成的混合物;

[0025] 所述搅浆溶剂为N-甲基吡咯烷酮、去离子水和乙醇中的一种或多种组成的混合物。

[0026] 一种基于金属有机框架化合物纳米材料的锂离子电池,包括金属有机框架化合物纳米材料负极极片和金属锂片,所述负极极片与金属锂片组装成锂离子电池。

[0027] 进一步地,所述组装成锂离子电池组装程序为:在充满氩气的手套箱中,以金属有机框架化合物纳米材料的负极极片作为工作电极,金属锂为对电极和参比电极,Celgard2400为隔膜,1M LiPF_6 +EC/DEC (v/v=1:1) 为电解液,组装CR2032扣式锂离子电池。随后采用电池封口机对所组装的金属有机框架化合物纳米材料的锂离子电池进行封装。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0029] 本发明选用2,2-联吡啶-4,4'-二羧酸(BPDCA)和硝酸钴分别作为有机配体 and 无机金属盐,通过Co-N和Co-O双重配位组装而成金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)。得益于Co-O和Co-N的强配位作用,本发明制备的CoBPDCA在酯类和醚类电解液中具有优异的抗溶解能力,不会在循环过程中出现溶解的现象。

[0030] 本发明制备的金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)具有无限重复的金属螯合原子、ab平面上连续的 π -d共轭和多重电子传导路径(Co-O和Co-N键),可以促进更强的电荷析出和产生优异的电子传导能力。

[0031] 本发明制备的金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)具有双氧化还原活性点位,分别为Co中心和BPDCA配体(包括C=O和C=N基团),同时具有相对较低的分子质量,因而CoBPDCA电极表现出高理论比容量。

[0032] 本发明制备的金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)具有宽的晶格间距(0.2-0.6nm),这些晶格间距远远大于锂离子的直径(0.074-0.134nm),使锂离子在CoBPDCA内具有快速的传输行为。

[0033] 基于CoBPDCA出色的化学稳定性,优异的电子导电能力,离子传输行为和双氧化还原活性中心,本发明制备的金属有机框架化合物(CoBPDCA)表现出高的可逆容量、卓越的倍率性能和优异的循环稳定性。

[0034] 本发明中金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)的制备过程和工艺简单,成本较低,适合工业化生成。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)的扫描电镜(SEM)图;

[0037] 图2为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)的透射电镜(TEM)图;

[0038] 图3为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)的Co K边X射线吸收近边结构(XANES)光谱图;

[0039] 图4为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)的电子导电率与压力关系图;

[0040] 图5为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)的溶解实验图;

[0041] 图6为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)负极极片的实例图;

[0042] 图7为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)电极的循环伏安(CV)曲线图;

- [0043] 图8为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)电极的循环性能图;
- [0044] 图9为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)电极的倍率性能图;
- [0045] 图10为制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)电极的反应动力学分析图;
- [0046] 图11为本发明的金属有机框架化合物纳米材料化学式。

具体实施方式

[0047] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0048] 实施例一:

[0049] 参阅图1-图5和图11,在本实施例中采用硝酸钴和2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸制备得到钴基金属有机框架化合物纳米材料CoBPDCA。其制备方法如下:

[0050] S1:称取5mmol硝酸钴和2.5mmol 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸加入30mL乙醇与纯水的混合溶剂中,其中乙醇15mL,纯水15mL;

[0051] S2:搅拌20分钟,随后加入7.5mmol氢氧化钠调节溶液pH值为8,搅拌20分钟后,将上述溶液转移至水热反应釜中进行水热反应,水热温度160℃,保温时间12小时;

[0052] S3:将水热反应得到的沉淀进行离心洗涤(离心条件为离心转速5000rpm,离心时间10分钟),真空环境60℃干燥12小时即得到粉末金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)。

[0053] 图1为本发明所制备的钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)材料的SEM图,可以看出CoBPDCA呈现出规则的类六边形片层结构。

[0054] 图2为本发明所制备的CoBPDCA材料的TEM图。图2a表明,钴基金属有机框架化合物(CoBPDCA)呈类似六边形结构,其侧边尺寸约为60nm。图2b揭示了CoBPDCA材料明确的晶格条纹,其中0.215、0.282、0.284和0.519nm的晶面间距分别对应于(033)、(221)、(212)和(200)晶面。

[0055] 图3为制备的CoBPDCA材料的Co XANES光谱图。从图3a可以看出,CoBPDCA的K边位于CoO或Co₃O₄和Co₂O₃之间,表明CoBPDCA材料中Co呈现+2和+3混合价态。如图3b所示,CoBPDCA在1.56Å处具有一个显著的峰,类似于CoPc、CoO、Co₂O₃和Co₃O₄的峰,对应于Co-O和Co-N键,表明CoBPDCA中存在Co-O和Co-N相互作用。

[0056] 图4为制备的CoBPDCA材料的电子导电率与压力关系图,从图中可以看出在2MPa下,CoBPDCA材料的室温体积电导率为 $0.98 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$,并随着压力的增加而逐渐增加,高于BPDCA材料。

[0057] 图5为制备的CoBPDCA的溶解实验图,从图中可以看出CoBPDCA材料在1M LiPF₆+EC/DEC(v/v=1:1)的电解液中表现出出色的化学稳定性。

[0058] 实施例二:

[0059] 参阅图6,本实施例用于在上述实施例的前提下进一步地公开了一种金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)负极极片的制备;

[0060] 一种金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)负极极片,包括CoBPDCA,导电剂和粘结剂。

[0061] 所述制备CoBPDCA负极极片至少包括以下步骤:

[0062] 按照6:3:1的质量比称取总质量300mg的CoBPDCA、导电剂(导电碳黑)和粘结剂(聚偏氟乙烯)加入至溶剂(N-甲基吡咯烷酮)中,通过双轴混料机进行研磨3小时,使其混合均匀形成浆料;

[0063] 将浆料均匀地涂布在铜箔上,厚度控制在200 μm ,先60 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥6小时,随后转入120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6小时;

[0064] 最后用电池冲片机将电极极片裁剪成直径为12mm的圆形极片备用。

[0065] 图6为制备的CoBPDCA负极极片的实物照片图。

[0066] 实施例三:

[0067] 参阅图7-图10,本实施例用于在上述实施例的前提下进一步地公开了一种金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)的应用,用于构成锂离子电池;

[0068] 一种基于金属有机框架化合物纳米材料的锂离子电池,包括金属有机框架化合物纳米材料(CoBPDCA)负极极片和金属锂片,所述CoBPDCA负极极片与金属锂片组装成锂离子电池。

[0069] 所述锂离子电池组装程序为:在充满氩气的手套箱中,以CoBPDCA负极极片为工作电极,金属锂为对电极和参比电极,Celgrd2400为隔膜,1M LiPF_6 +EC/DEC (v/v=1:1)为电解液,组装CR2032扣式锂离子电池。随后采用电池封口机对所组装的锂离子电池进行封装。

[0070] 图7为本发明所制备的CoBPDCA极片的CV图。显然,CoBPDCA电极在0.96V/2.02V和0.64V/1.15V处显示出两对可逆氧化还原峰,其中0.96V/2.02V的氧化还原峰对应于-C=O基团的锂化/脱锂,0.64V/1.15V的氧化还原峰归因于-C=N基团的锂化/脱锂和Co阳离子的还原/氧化。

[0071] 图8为本发明所制备的CoBPDCA极片的锂离子电池循环性能图,从图中可知,即使在10C(1C=1000mA g^{-1})电流密度下循环2500次循环后,CoBPDCA电极仍表现出166.3mAh g^{-1} 的可逆容量。

[0072] 图9为本发明所制备的CoBPDCA极片的倍率性能图,由图可见,CoBPDCA电极在0.1、0.2、0.5、1、2和5C电流密度下分别显示出964.2、848.7、691.4、566.7、451.1和303.1mAh g^{-1} 的可逆容量。即使在10C下,CoBPDCA电极仍表现出167.9mAh g^{-1} 的容量,相当于0.1C下可逆容量的17.4%。有趣的是,当电流密度恢复到0.1C时,CoBPDCA电极的可逆容量可以恢复到955.8mAh g^{-1} 。

[0073] 图10为本发明所制备的CoBPDCA极片的反应动力学分析图。由图10a可知,在0.05-2mV s^{-1} 的扫速区间内,CoBPDCA电极氧化峰和还原峰的b值分别为0.69、0.84和0.85,表明CoBPDCA极片具有较高的电容效应。从图10b可以看出,CoBPDCA电极在1mV s^{-1} 的扫速条件下,电容比例高达69.4%。

[0074] 综上所述,CoBPDCA材料具有出色的化学稳定性,理想的锂离子扩散路径和优异的电子导电特性,进而使得CoBPDCA电极表现出高可逆容量,出色的循环稳定性和优异的倍率性能,充分证明本专利提出的合成金属有机框架化合物在改善有机小分子负极材料易溶解、电子导电性差,循环稳定性差等方面具有实践上的可行性。同时,该策略具有简单易行,条件温和的特点。基于CoBPDCA电极表现出高可逆容量,出色的循环稳定性和优异的倍率性能,对于有机负极材料商业化应用有积极影响。

[0075] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在

不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

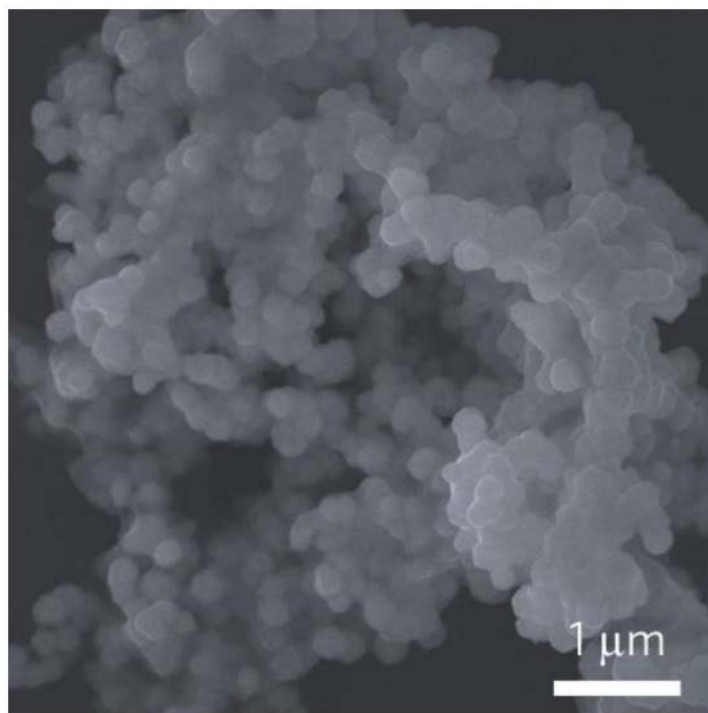


图1

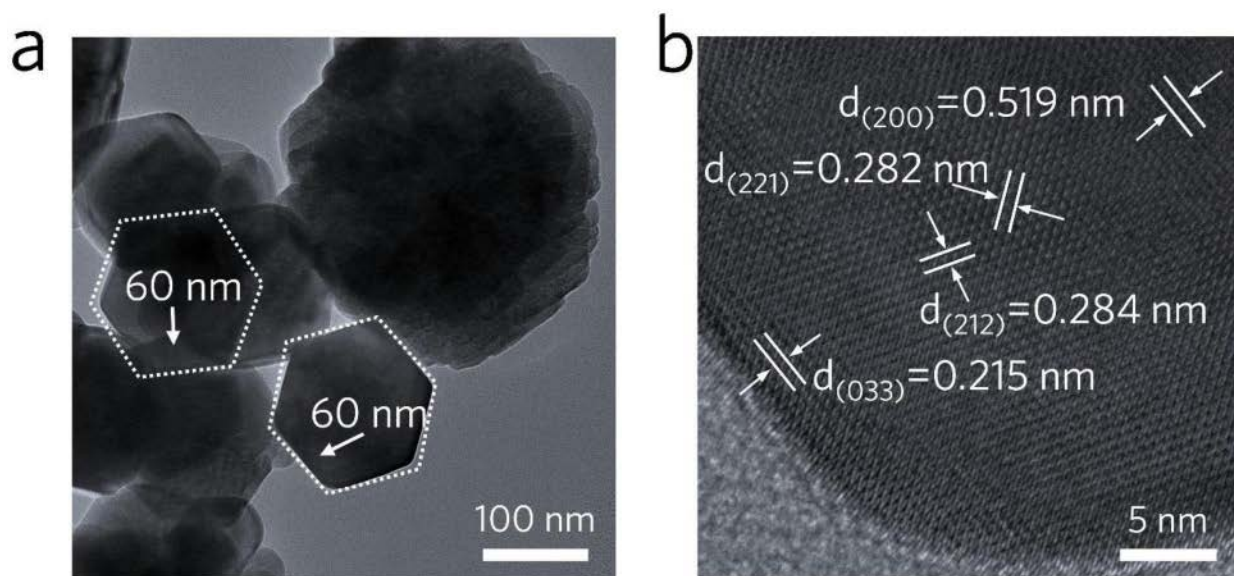


图2

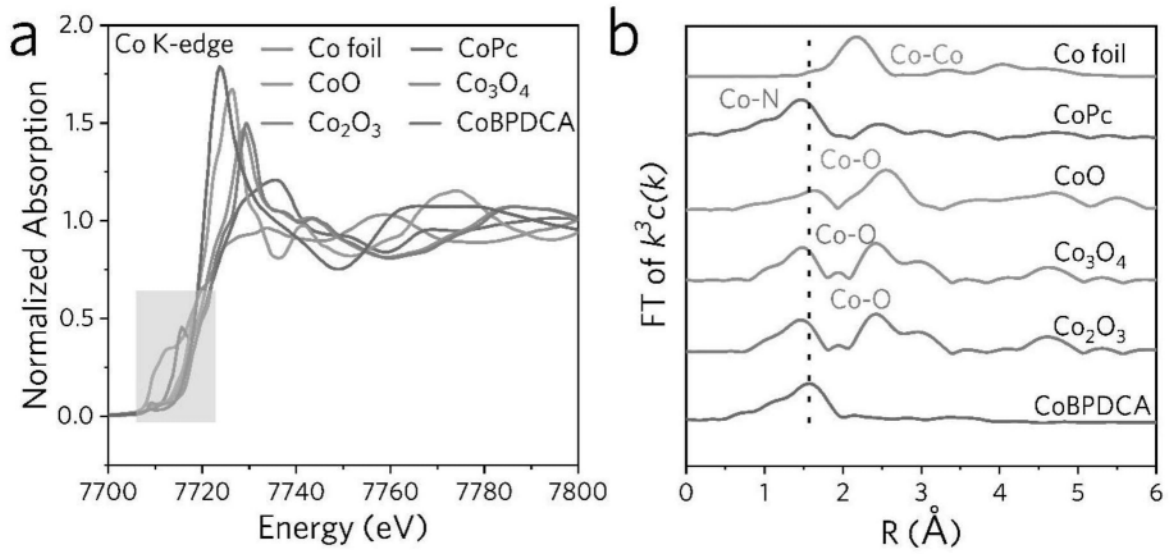


图3

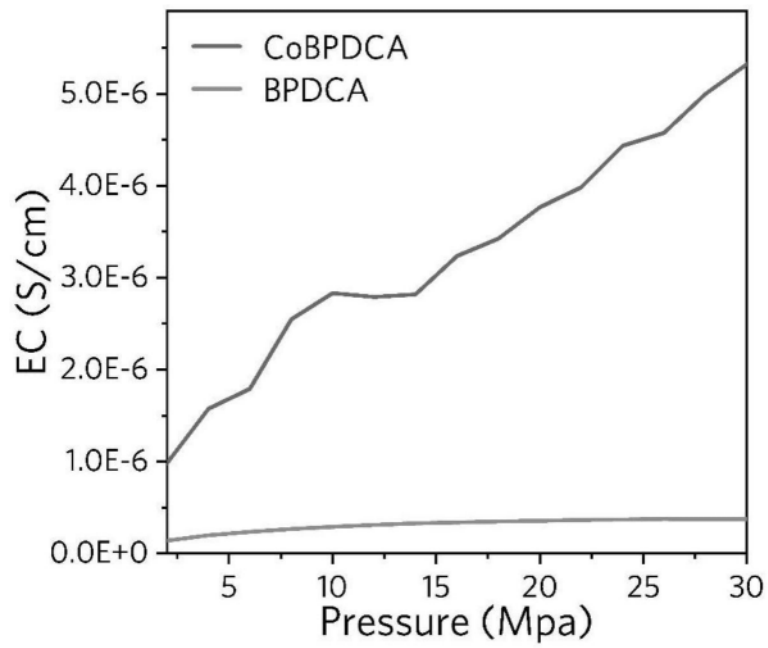


图4



图5

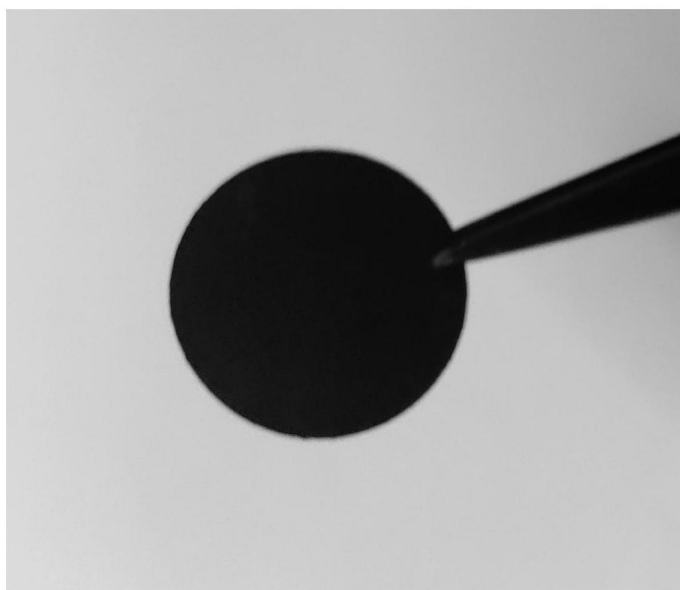


图6

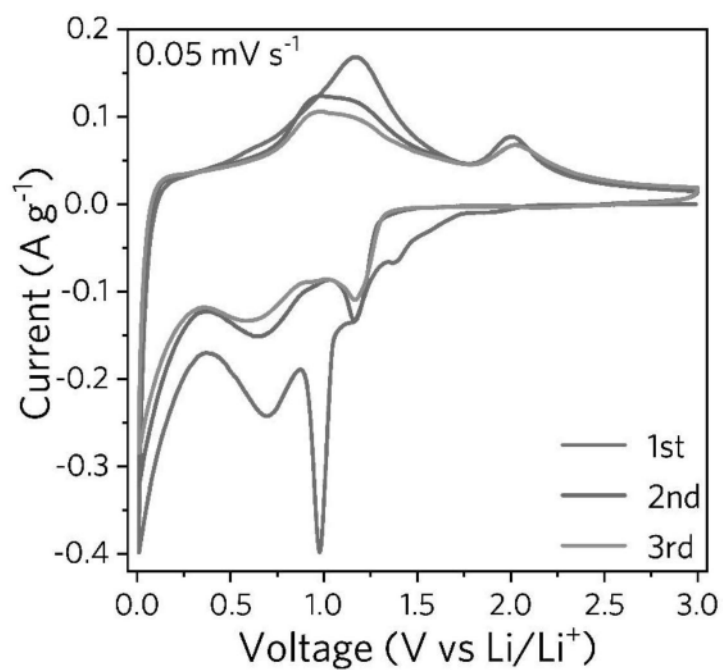


图7

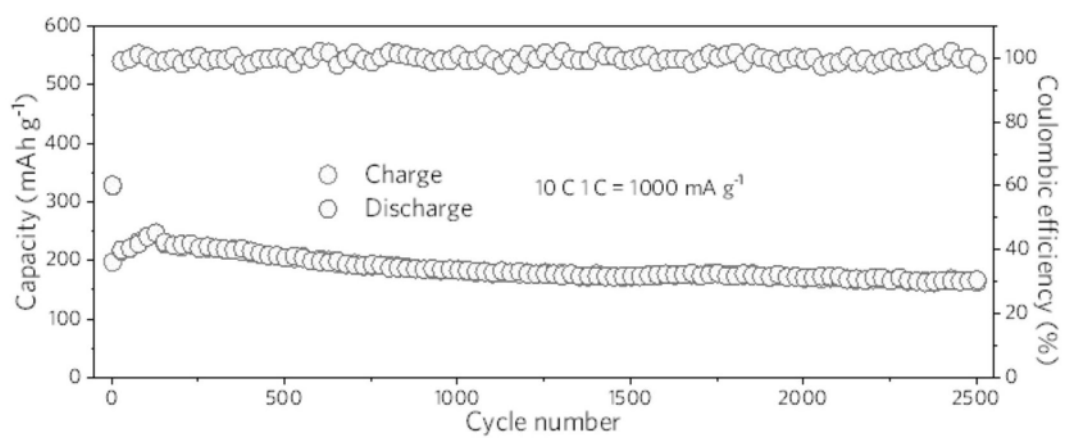


图8

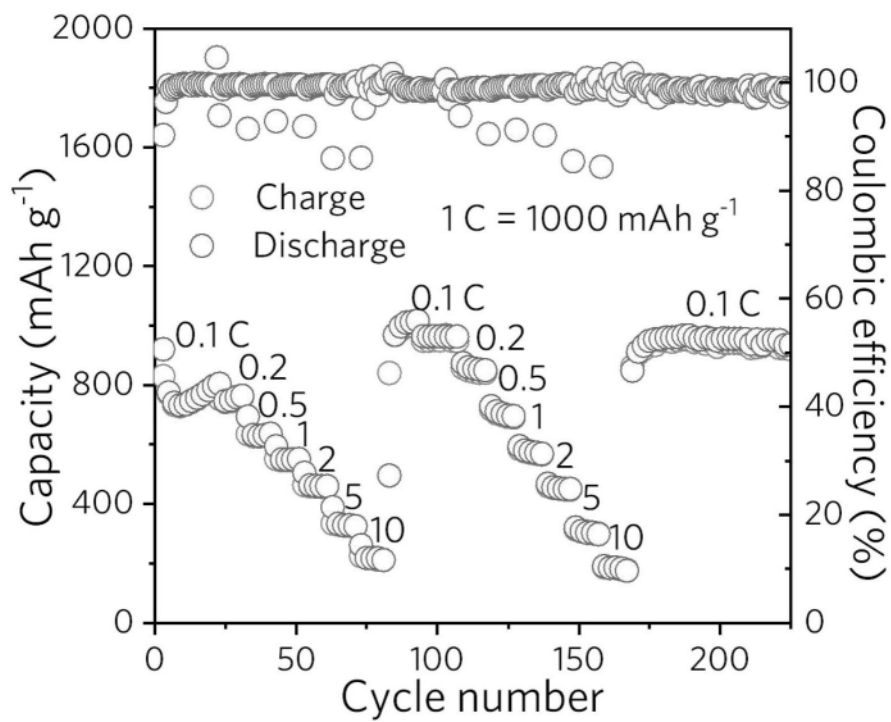


图9

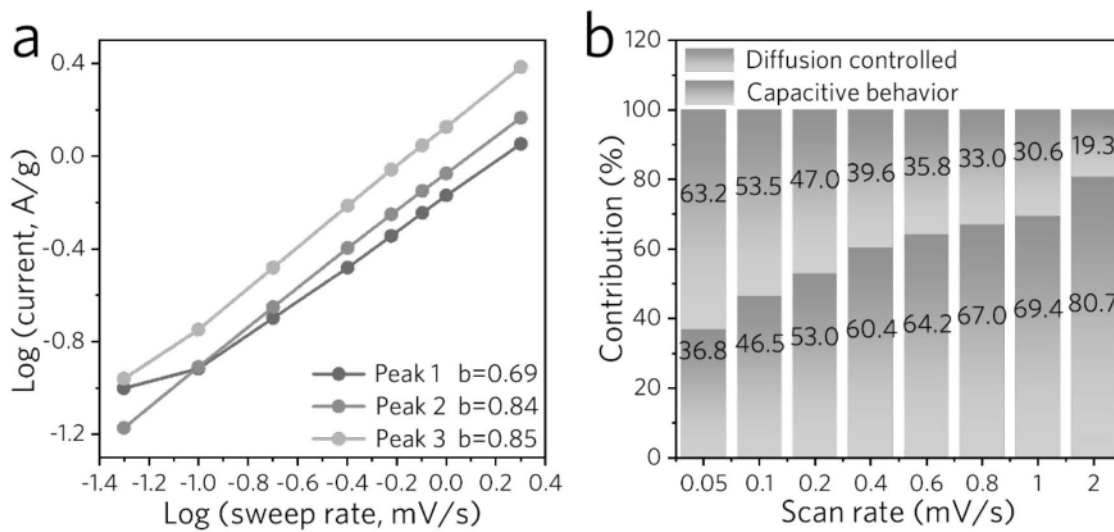


图10

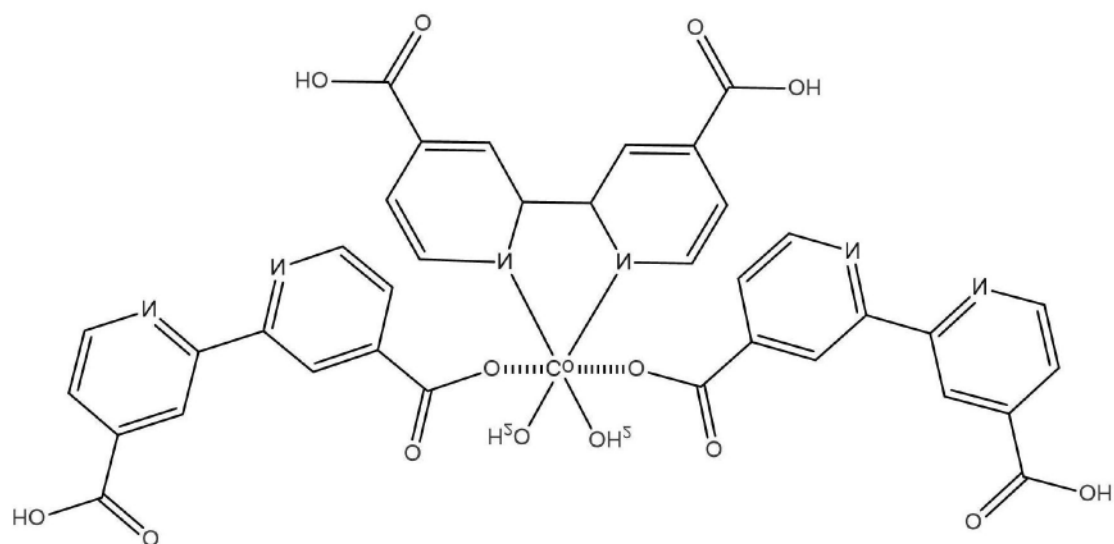


图11