



# MOFs 改性玻璃纤维膜的制备及其在锂硫电池隔膜中的应用

林 山, 朱仁霞, 马丹阳, 孙梦涛, 蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 利用金属有机框架材料丰富的孔结构来吸附由电池正极产生的溶解性多硫化物, 以及科琴黑优良的导电性来减小界面阻抗、活化被吸附的多硫化物, 提高电池放电比容量及循环稳定性。采用原位生长法, 在玻璃纤维膜表面沉积三种具有不同孔结构的金属有机框架材料 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8; 随后在玻纤膜表面涂覆科琴黑, 并将其用作锂硫电池隔膜。研究表明: 仅用涂覆科琴黑的玻璃纤维膜作为电池隔膜时, 锂硫电池在 0.2 C 倍率下首圈放电比容量为 967.4 mAh/g, 在循环 50 圈后容量仅剩 730.8 mAh/g; 采用不同的金属有机框架材料原位生长的玻璃纤维膜, 将其作为锂硫电池隔膜时, 锂硫电池表现出不同的循环性能; 当使用孔径最大且孔结构最为丰富的 UIO-66 改性的玻璃纤维膜作为锂硫电池隔膜时, 锂硫电池的循环性能最为优异, 在 0.2 C 倍率下首圈放电比容量达 1270.1 mAh/g, 100 圈后仍有 827.7 mAh/g。该研究结果为锂硫电池隔膜的制备及改性提供了一种参考方法。

**关键词:** 金属有机框架; 孔结构; 原位生长; 玻璃纤维膜; 锂硫电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0615-08

## Preparation of glass fiber membrane modified by metal organic frameworks and its application in diaphragm of lithium-sulfur batteries

LIN Shan, ZHU Renxia, MA Danyang, SUN Mengtao, CAI Yurong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this paper, the rich porous structure of the metal organic frameworks was used to adsorb dissolved polysulfide produced by the battery cathode and the excellent electric conductivity of Ketjen black was applied to reduce the interface impedance, activate the adsorbed polysulfide, and subsequently improve the discharge capacity and cycling stability of the battery. Three kinds of metal organic frameworks with different porous structure (UIO-66, MOF-5 and ZIF-8) were deposited on the surface of glass fiber by in-situ growth method, respectively. Then, Ketjen black powder was coated on the surface of glass fiber membrane to gain the modified glass fiber membrane which was used as the diaphragm of lithium-sulfur batteries. The experimental results showed that when the glass fiber membrane modified only by Ketjen black was used as the diaphragm, the initial discharge specific capacity of battery was 967.4 mAh/g and 730.8 mAh/g after 50 cycles at 0.2 C. When the glass fiber membrane in-situ growing on different metal organic frameworks was used as the battery diaphragm, lithium-sulfur batteries presented different cycling performance. When glass fiber membrane modified by UIO-66 with the largest pore diameter and the richest structure was used as the battery diaphragm, lithium-sulfur batteries presented

收稿日期: 2018-10-30 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介: 林 山(1994-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事锂硫电池隔膜方向的研究。

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

the best cycling performance. The initial discharge specific capacity reached 1270.1 mAh/g, and 827.7 mAh/g after 100 cycles at 0.2 C. This study provides an effective method for preparation and modification of lithium-sulfur battery diaphragm.

**Key words:** metal organic frameworks; pore structure; in-situ growth; glass fiber membrane; lithium-sulfur batteries

## 0 引言

近年来,随着纯电动汽车及混合动力汽车的快速发展,人们对车辆续航里程的要求也越来越高,因此提升车辆动力电池的容量迫在眉睫。通常,提升动力电池的容量有两种方法:一是增加电池组体积或质量,二是在体积或质量不变的情况下提高电芯的能量密度。显然,增加电池组的体积或质量将严重增加车的整体质量,对车的内部空间也将造成一定的体积压缩。从长远发展来看,提升电芯的能量密度才是解决车辆续航里程问题的有效办法。目前,大多数汽车动力电池用的是锂离子电池,其中提高锂离子电池的应用能量密度是研究热点,但已有研究却表明要大幅提高其能量密度已变得愈加困难<sup>[1-2]</sup>。

锂硫电池具有高能量密度,大约为锂离子电池的5~8倍。<sup>[3-7]</sup>并且硫本身无毒,成本低,环境友好,使锂硫电池具有良好的应用前景。不过锂硫电池的缺点也十分明显:硫的导电性差;循环过程中正极体积易膨胀;充放电过程中正极产生的多硫化物易溶解到电解液中并扩散至负极,导致“穿梭效应”。“穿梭效应”<sup>[8-13]</sup>将极大影响锂硫电池的循环稳定性,导致低的放电比容量及容量的快速衰减。

金属有机框架化合物(Metal-organic-frameworks, MOFs)是由金属离子与含有羧酸或氮等多齿有机配体通过配位键自组装而成的,具有高度周期性网络结构的一类新型复合多孔配位聚合物。由于该聚合物具有高比表面积和丰富的孔结构,因而在催化和客体分子吸附领域有着广泛的应用<sup>[14]</sup>。大多数MOFs的孔径大小为微孔范围,该微孔小于多硫化物的分子尺寸。目前,MOFs在锂硫电池隔膜上已有应用<sup>[15-16]</sup>,其主要应用方式是在隔膜表面进行致密涂覆,利用其小孔来阻隔多硫化物的扩散,使隔膜具有选择透过性。但是,无论怎样致密涂覆,MOFs颗粒间总会存在大量可供多硫化物分子渗透的缝隙,导致大量多硫化物分子渗透到负极,造成“穿梭效应”。

本文采用玻璃纤维膜做为锂硫电池隔膜,并利

用原位生长法在玻纤表面沉积三种具有不同孔结构的金属有机框架材料,利用MOFs的丰富孔结构来吸附充放电过程中由正极产生的多硫化物,以抑制“穿梭效应”,提升锂硫电池的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

玻璃纤维膜(GF)购买自通用电气公司,氯化锆、六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、邻苯二甲酸( $H_2BDC$ )、升华硫(S)、硫化锂( $Li_2S$ )均购买自阿拉丁试剂有限公司,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氮甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇均购自杭州高晶精细化工有限公司,科琴黑(KB)(EC-600JD)购自日本狮王公司,电解液(1 mol/L LiTFSI+DOL/DME(体积比1:1)+1%  $LiNO_3$ )购买自北京化学试剂研究所。

分析天平(EL204型,梅特勒-托利多仪器有限公司),行星式球磨机(LGB04型,南京博运通仪器科技有限公司),真空烘箱(DZF-6030 A型,上海精宏设备有限公司),扣式电池封口机(PX-HS-20型,深圳鹏翔运达机械科技有限公司),氩气手套箱(Super(1220/750/900)型,米开罗那有限公司),电化学工作站(CHI 660E 上海辰华仪器有限公司),电池测试系统(BTS-5V5mA型,深圳新威尔电子有限公司),场发射扫描电子显微镜(ULTRA 55型,德国蔡司),X射线衍射仪(ARL XTRA型,瑞士Thermo ARL),氮气吸脱附孔结构测定仪(3H-2000PS1型,北京贝士德分析仪器研究院)。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 锂硫电池正极片的制备

将升华硫与科琴黑按7:3的质量比混合,随后转移至玛瑙球磨罐中,并滴加少量无水乙醇,以600 r/min的转速球磨2 h,60℃烘干,之后再转移至水热反应釜中,于155℃氩气保护下保温12 h得到S/C混合物,接着在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中将该S/C混合物与粘结剂PVDF以9:1的质量比混合制备出具有一定粘度的浆料,并均匀涂覆在铝箔上,将其转移至真空烘箱中60℃下烘干处理12 h,即得到锂硫电池正极片,涂覆质量约为0.7 mg/cm<sup>2</sup>。

### 1.2.2 多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )溶液的制备

将 6 mg  $\text{Li}_2\text{S}$  和 30 mg S 混合后加入到 40 mL 的电解液中,于氩气保护下室温搅拌 24 h,即得到浓度为 0.005 M 的多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )溶液。

### 1.2.3 MOFs 改性玻璃纤维膜(MOFs+KB-GF)的制备

**UIO-66 原位生长改性玻璃纤维膜:**将 0.212 g 氯化锆加入到 60 mL 的 DMF 中搅拌溶解,待氯化锆完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min,随后加入 0.136 g 邻苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ ),搅拌至  $\text{H}_2\text{BDC}$  溶解后转移到 100 mL 水热反应釜中,120 °C 下水热反应 24 h。随后取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 UIO-66 改性的玻璃纤维膜,记为 UIO-66+KB-GF。

**MOF-5 原位生长改性玻璃纤维膜:**将 1.666 g 六水合硝酸锌加入到 30 mL 的 NMP 中搅拌溶解,待六水合硝酸锌完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min,随后加入 0.334 g 邻苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ ),搅拌至  $\text{H}_2\text{BDC}$  溶解后转移到 100 mL 水热反应釜中,120 °C 下水热反应 24 h。接着取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 MOF-5 改性的玻璃纤维膜,记为 MOF-5+KB-GF。

**ZIF-8 原位生长改性玻璃纤维膜:**将 0.258 g 六水合硝酸锌加入到 20 mL 甲醇中搅拌溶解,待六水合硝酸锌完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min;同样的,将 0.263 g 2-甲基咪唑加入到 20 mL 甲醇中搅拌溶解,待其溶解后加入到上述溶液中,随后将得到的混合液静置 24 h,取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 ZIF-8 改性的玻璃纤维膜,记为 ZIF-8+KB-GF。未原位生长 MOFs 的玻璃纤维膜直接涂覆一层 KB 用作对比样,记为 KB-GF。

### 1.3 电池组装

将制备的正极片、隔膜放入到充满氩气的手套箱中进行组装,负极为锂片,集流体和弹片为泡沫镍。组装顺序为:正极壳→正极片→隔膜(电解液浸润,涂覆有 KB 面靠近正极)→锂片→泡沫镍→负极壳。

### 1.4 材料形貌及 X 射线衍射(XRD)表征

**扫描电子显微镜(SEM 分析):**采用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品表面形貌,加速电压为 3 kV。

**孔结构分析:**采用孔结构分析仪测定样品的孔径分布。脱气温度为 120 °C,脱气时间为 2 h,通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型得到样品孔径分布曲线。

**X 射线衍射分析(XRD):**采用 X 射线衍射仪进行测定。工作电压为 45 kV,扫描范围为 5°~65°,扫描速率为 5°/min。

### 1.5 MOFs 对多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )吸附能力比较

分别将等质量的 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 粉末放入到三个 10 mL 的样品瓶中,注入等体积的多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )溶液,另外一空瓶同样注入等体积的多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )溶液作为对照样,氩气环境 5 h,观察颜色变化。

### 1.6 电池电化学及循环性能表征

**恒流充放电测试:**设备为电池测试系统,电压区间为 1.7~3.0 V。电化学阻抗(EIS)测试:设备为电化学工作站,扫描频率范围为 100 kHz~0.01 Hz,激励电压为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MOFs+KB-GF 的制备过程

图 1 为 MOFs+KB-GF 的制备过程示意。首先在玻璃纤维表面原位生长 MOFs,随后在有 MOFs 的玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB 制得 MOFs+KB-GF。在玻璃纤维表面原位生长 MOFs 的过程中,玻璃纤维膜均会在对应的金属离子溶液中浸泡 10 min,使玻璃纤维膜表面及内部纤维充分浸润液体,与金属离子充分接触。当配体加入到有玻璃纤维膜浸泡的金属离子溶液中时,配体分子逐渐向玻璃纤维膜表面及内部纤维扩散,在此过程中,配体分子与金属离子相遇,并在玻璃纤维膜的纤维表面原位生长出 MOFs。MOFs 具有丰富的孔结构,能够对多硫化物产生一定的吸附作用,限制其穿越隔膜扩散到负极,抑制“穿梭效应”;KB 具有优异的电子导电性,在隔膜表面涂覆一层 KB 能降低隔膜与正极片的界面阻抗,减小电池内阻及缓解电池充放电过程中的极化现象,同时还能将吸附的多硫化物活化利用,提高电池充放电容量<sup>[17]</sup>。

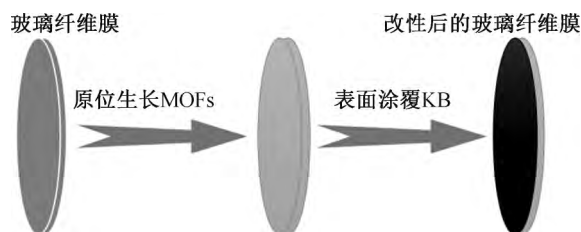


图 1 MOFs 改性玻璃纤维膜制备示意

## 2.2 改性后玻纤膜的表面

### 2.2.1 微观形貌分析

通过场发射扫描电镜(FE-SEM)对 MOFs + KB-GF 隔膜在涂覆 KB 前的形貌结构进行表征,如图 2 所示。图 2(a)展示了未经改性的原始玻璃纤维膜的表面形貌,从图中可以看出其纤维表面光滑,没有颗粒附着,纤维间存在大量的空隙,单根纤维尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$ ;如图 2(b—d)所示,分别为玻璃纤维膜原位生长 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8

后的表面形貌电镜照片,从图中可以看出,由于 UIO-66 和 ZIF-8 的颗粒大小远小于玻璃纤维的直径,因此可以密集的包裹在玻璃纤维表面,有利于和多硫化物充分接触,并且在此期间,单根纤维尺寸几乎没有变化,依然为  $1\ \mu\text{m}$  左右,纤维间仍然存在大量空隙;MOF-5 则由于颗粒尺寸较 UIO-66 和 ZIF-8 大,不易于密集的附着在玻璃纤维的表面,部分颗粒位于纤维之间的空隙中。

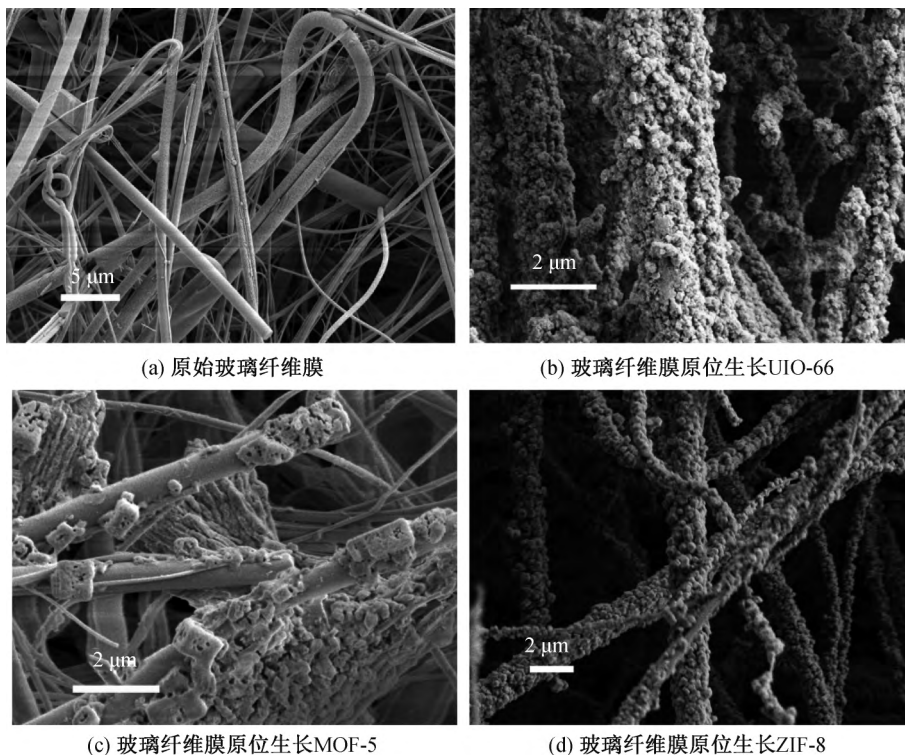


图 2 涂覆 KB 前各种膜的表面 SEM 照片

### 2.2.2 XRD 分析

测定三种 MOFs(UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8)粉末的 X 射线衍射(XRD)谱图,三种 MOFs 粉末均为在制备 MOFs 改性玻璃纤维膜(MOFs+KB-GF)中的副产物。如图 3(a—c)所示,分别为 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的 XRD 图谱,从图中可以看出,三

种 MOFs 粉末的衍射峰均非常明显,UIO-66 的主要衍射峰位置为  $7.4^\circ$ 、 $8.5^\circ$  和  $12.5^\circ$ ,MOF-5 的主要衍射峰位置为  $6.8^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $13.7^\circ$  和  $15.4^\circ$ ,ZIF-8 的主要衍射峰  $7.36^\circ$  和  $12.76^\circ$ ,与其他 UIO-66,MOF-5 和 ZIF-8 研究工作中的 XRD 衍射峰位置相同<sup>[18-20]</sup>,表明本文成功制得 UIO-66,MOF-5 和 ZIF-8 粉末。

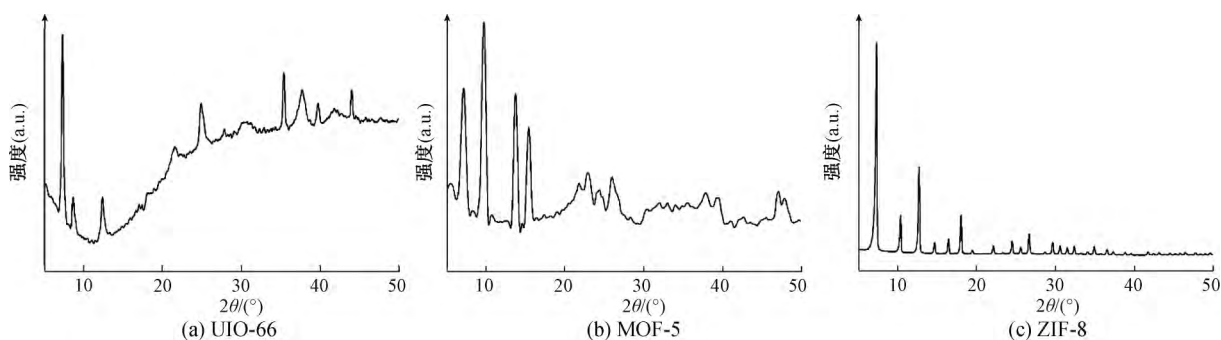


图 3 制备三种 MOFs 的 XRD 图

### 2.3 MOFs 对多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )吸附能力比较

图4为三种等质量的 MOFs 粉末在浓度为 0.005 M 的多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_6$ )溶液中吸附 5 h 后的照片。对比没有添加任何物质的多硫化物溶液,添加

ZIF-8 粉末 5 h 后,溶液颜色几乎没有变化,依然为黄色;添加 MOF-5 粉末 5 h 后,溶液颜色变浅,由黄色变为浅黄色;当添加 UIO-66 粉末 5 h 后,溶液颜色变化最为明显,由黄色变的几乎澄清。

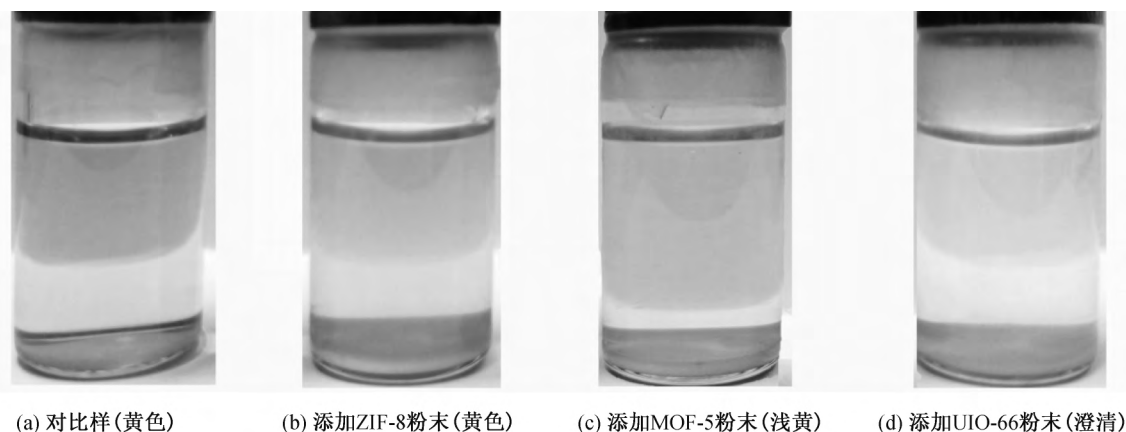


图4 不同 MOFs 粉末吸附多硫化物 5 h 后的照片

上述颜色变化说明 UIO-66 对多硫化物的吸附能力最强,MOF-5 次之,ZIF-8 对多硫化物的吸附能力最差。根据现有研究:多硫化物的分子尺寸约为 1.0 ~ 2.0 nm<sup>[21]</sup>,ZIF-8 的孔径约为 0.4 nm<sup>[14, 22]</sup>,MOF-5 的孔径约为 0.8 nm<sup>[22]</sup>,UIO-66 的孔径约为 1.1 nm。本文同样测试了所制备的 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的孔结构,如图 5(a-c)所示,分别为 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的孔径分布图,从图中可以看出,ZIF-8 和 MOF-5 的孔径分布很集中,且孔径小,分别集中在 0.6 nm 和 0.8 nm 左右;UIO-66 的孔径分布则较为宽泛,并且存在很多超过 1.0 nm 的孔洞。对于 MOFs 吸附多硫化物,ZIF-8 的孔径尺寸远小于多硫化物的分子尺寸,

多硫化物分子进入到 ZIF-8 的孔洞中将非常困难,所以对多硫化物的吸附量很低;MOF-5 的孔径尺寸较 ZIF-8 要大,但较多硫化物的分子尺寸仍相差甚远,对多硫化物的吸附量仍不高;相较于 ZIF-8 和 MOF-5,UIO-66 拥有更大且更宽泛的孔径尺寸,能够吸附更多的多硫化物。这是因为 UIO-66 的结构单元是由  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  金属团簇与 12 个  $\text{H}_2\text{BDC}$  分子配位连接而成,这是 MOFs 中具有的最高的有机配体与金属团簇的配位数,一般 MOFs 的配位数为 4、5 或 6,当出现配位体空位时则不稳定,而 UIO-66 由于其高的配位数,当出现配位体空位时则可以稳定存在,这样 UIO-66 就具有更为丰富其孔结构,可以有更大的孔洞来吸附多硫化物分子。

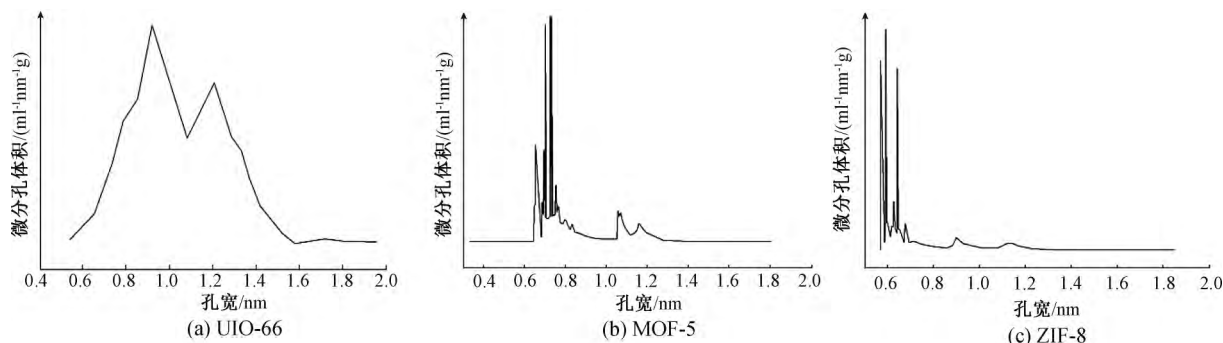


图5 三种 MOFs 的孔径分布图

### 2.4 电池循环性能分析

图6为使用 MOFs+KB-GF 隔膜组装的电池在放电倍率为 0.2 C 时的循环性能图。从图6中看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池具有最好的循环性能,MOF-5+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的循环性

能相当,ZIF-8+KB-GF 隔膜电池的循环性能最差。

这是因为 UIO-66 对多硫化物具有出色的吸附能力,UIO-66+KB-GF 隔膜有效的限制了多硫化物从正极穿越隔膜扩散到负极所造成的“穿梭效应”。导电性能优异的 KB 的加入在减少界面阻抗

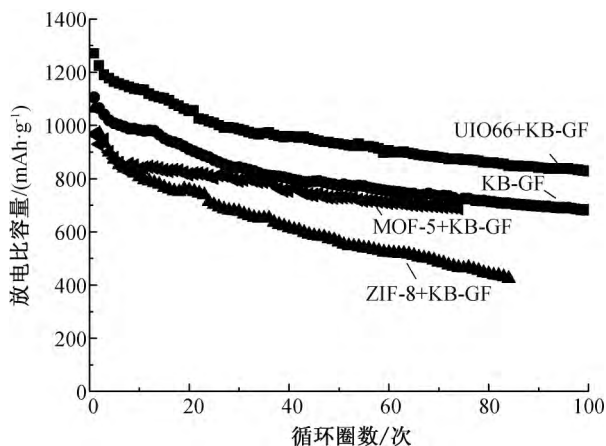


图6 MOFs+KB-GF隔膜电池在放电倍率为0.2 C的循环性能

的同时又使得被吸附的多硫化物能够被激活,增加了电池的放电比容量,因此 UIO-66+KB-GF 隔膜电池取得了放电比容量高且衰减慢的最好的循环性能。由于 MOF-5、ZIF-8 对多硫化物的吸附能力越来越弱,使用 MOF-5+KB-GF 和 ZIF-8+KB-GF 隔膜的电池对“穿梭效应”的抑制能力也越来越弱,电池放电比容量和循环稳定性逐次下降。KB-GF 隔膜电池的循环性能好于使用 ZIF-8+KB-GF 隔膜的电池,和 MOF-5+KB-GF 隔膜电池的循环性能相当,这是因为玻璃纤维的主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等金属氧化物,金属氧化物对多硫化物同样也具有一定的吸附作用<sup>[23]</sup>,并且,ZIF-8 原位生长在玻璃纤维表面上时,ZIF-8 是密集包裹在玻璃纤维表面的,阻隔了多硫化物和玻璃纤维之间的接触,主要表现为 ZIF-8 对多硫化物的吸附,而并非玻璃纤维对多硫化物的吸附,再由于 ZIF-8 对多硫化物吸附作用很弱,甚至比玻璃纤维对多硫化物的吸附作用还弱,最终导致 ZIF-8+KB-GF 隔膜电池循环性能比 KB-GF 隔膜电池的循环性能还差。

图7为 UIO-66+KB-GF 隔膜电池在0.2 C充放电倍率下的第一圈放电比容量-电压图。从图7中可以看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池在0.2 C充放电倍率下的第一圈放电比容量高达1270.1 mAh/g,为理论比容量(1675.0 mAh/g)的75.8%,其中第一段平台( $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4$ )放电比容量达到381.8 mAh/g,为理论比容量(418.8 mAh/g)的91.1%,第二段平台( $\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ )放电比容量达到888.3 mAh/g,为理论比容量(1256.2 mAh/g)的70.7%<sup>[24-25]</sup>,而 KB-GF 隔膜电池在充放电倍率为0.2 C时的第一圈放电比容量仅为967.4 mAh/g。循环50圈后,UIO-66+KB-GF 隔膜电池依然具有930.6

mAh/g 的放电比容量,而 KB-GF 隔膜电池则逐渐衰减到只有730.8 mAh/g,甚至在循环100圈后,UIO-66+KB-GF 隔膜电池仍然具有827.7 mAh/g 的放电比容量。

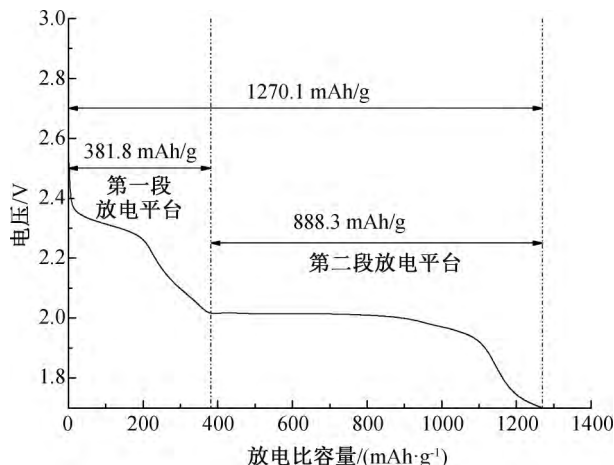


图7 UIO-66+KB-GF 隔膜电池第一圈放电比容量-电压示意

UIO-66+KB-GF 隔膜电池在0.2 C的充放电倍率下具有最好的循环性能,现将充放电倍率提升至0.5 C,与 KB-GF 隔膜电池进行比较。图8为 UIO-66+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池在0.5 C充放电倍率下的循环性能。从图中可以看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池放电比容量最高依然能够达到1049.8 mAh/g,在循环100圈之后仍有742.2 mAh/g;KB-GF 隔膜电池的放电比容量最高只有905.3 mAh/g,在循环了100圈之后仅剩603.8 mAh/g。因此,电池在高倍率0.5 C下循环时,UIO-66+KB-GF 隔膜电池依然有好的循环性能。

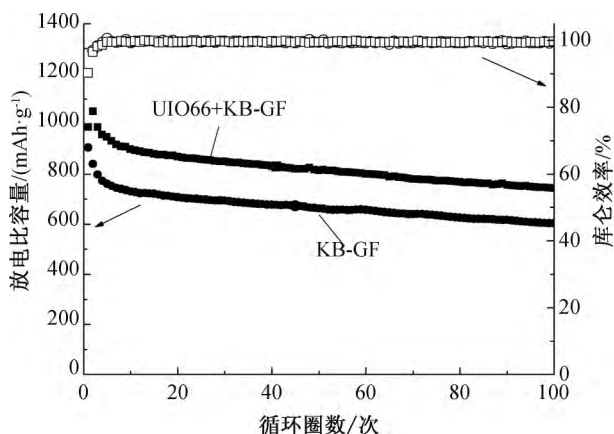


图8 UIO-66+KB-GF 与 KB-GF 隔膜电池在放电倍率为0.5 C时的循环性能

## 2.5 交流阻抗谱图(EIS)分析

图9是循环前后的交流阻抗谱图。图9(a)所示为循环前 UIO-66+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的交流阻抗谱图,图中电路图为等效电路图,一个半

圆对应一段电荷转移阻抗  $R_{ct}$ ,  $R_{ct}$  的值为半圆的直径, 半圆越大则  $R_{ct}$  越大。从图中可以看出, 在循环前, 两者均只有一段电荷转移阻抗, 且 UIO-66 + KB-GF 隔膜电池的阻抗略微大于 KB-GF 隔膜电池的阻抗, 这是由于玻璃纤维在原位生长 UIO-66 后, 纤维直径略微增加, 膜孔隙率略微减少而导致的。如图 9(b) 所示, 为循环 100 圈后 UIO-66 + KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的交流阻抗谱图, 从图中可以看出, 两者的阻抗均有所增加, 这是由于最终的绝缘放电产物  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  沉积在正极片表面而造成

的; 同时, KB-GF 隔膜电池在循环了 100 圈后还出现了明显的第二个半圆, 也就是存在第二段电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 这是由于 KB-GF 隔膜不能有效的限制多硫化物穿越隔膜扩散到负极, 多硫化物与负极锂片发生反应最终生成绝缘的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  沉积在负极锂片上造成的<sup>[26]</sup>, 但 UIO-66 + KB-GF 隔膜电池并没有明显观察到第二段电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 说明 UIO-66 + KB-GF 隔膜能有效阻止多硫化物扩散到负极, 从而限制了“穿梭效应”。

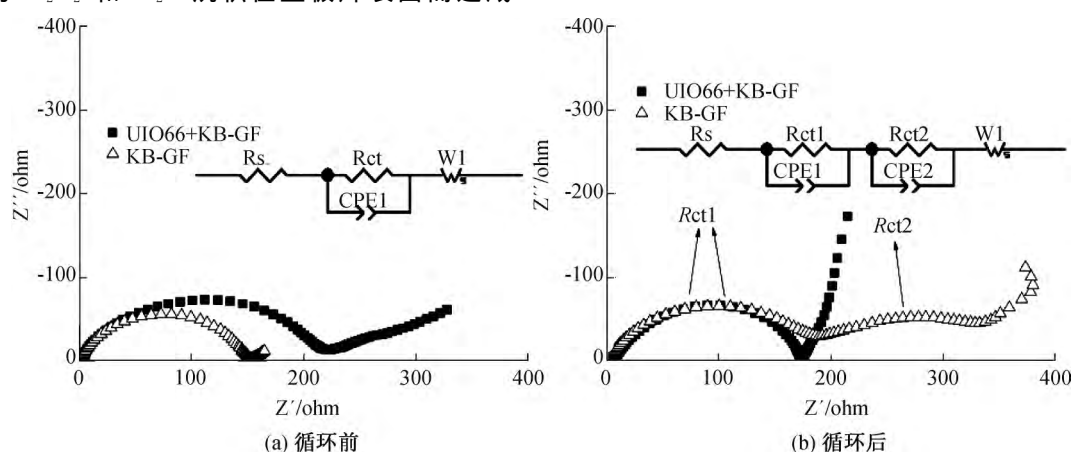


图 9 循环前后的交流阻抗谱图

### 3 结 论

本文比较了具有不同孔径和孔结构的 ZIF-8、MOF-5 及 UIO-66 三种 MOFs 对多硫化物的吸附能力, 并通过原位生长的方法分别在玻璃纤维上原位生长 ZIF-8、MOF-5 及 UIO-66 三种 MOFs 来改性玻璃纤维膜, 最后将 MOFs 改性后的玻璃纤维膜表面涂覆一层科琴黑来作为锂硫电池隔膜, 组装成电池进行电化学测试。主要研究结果如下:

a) 孔径最大且孔结构最为丰富的 UIO-66 对多硫化物的吸附效果最好。

b) UIO-66 + KB-GF 隔膜能够有效阻止多硫化物扩散到负极, 限制“穿梭效应”。

c) UIO-66 + KB-GF 隔膜电池取得了最好的循环性能: 0.2 C 倍率下首圈放电比容量达 1270.1 mAh/g, 100 圈后仍有 827.7 mAh/g; 0.5 C 倍率下首圈放电比容量达 1049.8 mAh/g, 100 圈后仍有 742.2 mAh/g。

### 参考文献:

[1] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future[J]. Materials Today, 2015, 18(5): 252-264.

[2] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2419-2430.

[3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.

[4] Ji X, Nazar L F. Advances in Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2010, 20(44): 9821-9826.

[5] Manthiram A, Fu Y Z, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11751-11787.

[6] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials and prospects[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(50): 13186-13200.

[7] Evers S, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 46(5): 1135-1143.

[8] Sun J, Sun Y M, Pasta M, et al. Entrapment of polysulfides by a black-phosphorus modified separator for lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(44): 9797-9803.

[9] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-



- sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [10] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231(2): 153-162.
- [11] Nair J R, Bella F, Angulakshmi N, et al. Nanocellulose — laden composite polymer electrolytes for high performing lithium-sulphur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 3: 69-76.
- [12] Luo S W, Yao M J, Lei S, et al. Freestanding reduced graphene oxide — sulfur composite films for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(14): 4646-4651.
- [13] 蔡周阳, 李玉姣, 林山, 等. 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(5): 551-559.
- [14] 刘克峰, 任丹妮, 孙辉, 等. ZIF-8 的合成、表征及正己烷吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1856-1862.
- [15] Bai S Y, Zhu K, Wu S C, et al. A long-life lithium-sulphur battery by integrating zinc-organic framework based separator[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16812-16817.
- [16] Li M L, Wan Y, Huang J K, et al. Metal — organic framework-based separators for enhancing Li-S battery stability: Mechanism of mitigating polysulfide diffusion [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(10): 2362-2367.
- [17] Yao H B, Yan K, Li W Y, et al. Improved lithium — sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3381-3390.
- [18] Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, et al. Unusual and highly tunable missing — linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10525-10532.
- [19] Abdi J, Mahmoodi N M, Vossoughi M, et al. Synthesis of magnetic metal — organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO<sub>2</sub>@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 273(1): 177-188.
- [20] Burgaz E, Erciyas A, Andac M, et al. Synthesis and characterization of nano — sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 485(24): 118-124.
- [21] Vijayakumar M, Govind N, Walter E, et al. Molecular structure and stability of dissolved lithium polysulfide species[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2014, 16(22): 10923-10932.
- [22] Mao Y Y, Li G R, Guo Y, et al. Foldable interpenetrated metal — organic frameworks/carbon nanotubes thin film for lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14628.
- [23] Liu X, Huang J Q, Zhang Q, et al. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium — sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601759.
- [24] Park M S, Yu J S, Kim K J, et al. One — step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(19): 6796-6804.
- [25] Zhou J, Li R, Fan X, et al. Rational design of a metal — organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2715-2724.
- [26] Xiao Z B, Yang Z, Wang L, et al. A lightweight TiO<sub>2</sub>/Graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2891-2898.

(责任编辑:刘国金)