多孔金属有机框架材料作为锂金属负极保护层助力长寿命锂氧气电池

于越^{a,b} 张新波*,a,b

("中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022) (^b中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 在众多能源储存系统中, 锂氧气电池以其高达 3500 Wh•kg⁻¹ 的理论能量密度有望在性能上超越商用锂离子电 池. 然而, 在电池充放电过程中, 金属锂不可控的枝晶生长和严重的腐蚀问题极大地阻碍了锂氧气电池的发展. 为了 解决以上问题, 制备了一种具有高比表面积、丰富孔道结构的金属有机框架材料(MOF-801), 并将其设计成金属锂负极 的保护层应用在锂氧气电池中. 在本工作中, 成功合成了具有高达 762.9 m²•g⁻¹比表面积, 边长约为 800 nm 的立方体 状纯净 MOF-801 材料. 并且这种材料表现出对于有机电解液体系(四乙二醇二甲醚 1 mol•L⁻¹三氟甲基磺酸锂)和强还原 性的金属锂都具有很好的稳定性. 得益于该材料丰富的孔道结构以及高比表面积, 锂离子得以更均匀地分布在电极表 面促进金属锂均匀沉积, 有效避免了由于枝晶刺破隔膜而导致的短路甚至火灾事故. 此外, MOF-801 保护层本身的阻 隔作用和材料捕捉水的特性可以帮助减少污染物质(水、氧气、强氧化性物质等)的穿梭效应带来的副反应, 缓解锂氧气 电池中金属锂负极的腐蚀情况. 因此, 将经过保护的金属锂组装成的对称电池进行测试, 循环寿命长达 800 h, 同时充/ 放电过电势仅为 0.023 V(未经保护的电池寿命仅为 254 h, 最终充/放电过电势高达 5 V), 且循环阻抗大大降低, 证明了 这种策略有效地稳定了金属锂/电解液界面. 将经过 MOF 材料保护的电极实际应用在锂氧气电池中, 在限容量 1000 mAh•g⁻¹, 限电流 500 mA•g⁻¹ 条件下, 可以实现长达 170 圈的稳定长寿命的循环(是未经保护的电池寿命的 2.88 倍). 使用 MOF-801 保护层的锂氧气电池还表现出了高达 8935 mAh•g⁻¹的高比容量. 因此, 本工作所报道的保护层策略为未 来的碱金属空气电池负极保护领域提供了新颖的视角.

关键词 锂氧气电池;金属锂负极;金属有机框架材料;枝晶抑制;金属锂腐蚀

Porous Metal-Organic Frameworks Lithium Metal Anode Protection Layer towards Long Life Li-O₂ Batteries

Yu, Yue^{*a,b*} Zhang, Xinbo^{*,*a,b*}

(^a State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China) (^b University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Among the numerous successors of Li-ion batteries, Li-O₂ cells become promising candidates because of their higher theoretical energy density (3500 Wh•kg⁻¹). However, the uncontrolled dendrite growth and serious corrosion issues of lithium metal anode are major bottlenecks for practical application of Li-O₂ batteries. To solve the above challenges, herein, we prepared metal-organic frameworks materials (MOF-801) with high specific surface area and abundant pores as a protection layer on lithium metal anode in Li-O₂ batteries. In this manuscript, pure and cubic-shaped MOF-801 materials are successfully synthesized and the high specific surface area (762.9 $m^2 \cdot g^{-1}$) is confirmed. And MOF-801 is verified stable enough as a protection layer towards lithium metal anode and tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) 1 mol· L^{-1} LiCF₃SO₃ electrolyte system. Due to the rich pore structures and high specific surface area, MOF-801 can assist to form uniform Li⁺ flux and dendrite-free lithium deposition morphology can be confirmed in the scanning electron microscope images, which can avoid the short circuit even fire disaster from the uncontrollable dendrite growth. Besides, the shield effect as well as the water capture function of MOF-801 protection layer can also effectively prevent serious side reactions from the shuttle effect of the contaminants (H₂O, O₂ and strong oxidizing species). Consequently, this strategy enables stable electrode/electrolyte interface and achieves 800 h plating/stripping cycles under a low overpotential of 0.023 V. In contrast, the batteries without protection can only run for 254 h with the overpotential as high as 5 V at last. The electrochemical impedance spectroscopy results also verify that the much lower impedance of the lithium metal anode after protection. When applied in practical $Li-O_2$ batteries with a fixed capacity of 1000 mAh \cdot g⁻¹ at a current density of 500 mA \cdot g⁻¹, stable and long-life cycle performance

* E-mail: xbzhang@ciac.ac.cn; Tel/Fax: 0431-85262235

Received July 18, 2020; published October 12, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at http://sioc-journal.cn.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2016YFB0100103), the Technology and Industry for National Defence of the People's Republic of China (No. JCKY2016130B010), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725103, 21771013).

项目受国家重点研发计划(No. 2016YFB0100103)、中华人民共和国国防科技工业(No. JCKY2016130B010)和国家自然科学基金(Nos. 21725103, 21771013)资助.

(170 cycles) has been realized in the Li- O_2 batteries with MOF-801 protection layer, which is 2.88 times longer than those without protection. The batteries with MOF-801 protection layer also deliver a high discharge specific capacity of 8935 mAh•g⁻¹. This unique protection layer design strategy illustrates fresh insight towards protection strategy in alkali metal anode batteries.

Keywords Li-O2 battery; lithium metal anode; metal-organic frameworks; dendrite suppression; lithium corrosion

1 引言

随着电动汽车和大规模储能设备的迅速发展, 普通 商用锂离子电池已经无法满足其发展需求,因此寻找一 种绿色环保的高能量密度的新型电池显得尤为重要. 金 属锂氧气电池以其高达 3500 Wh•kg⁻¹ 的理论能量密度 吸引了众多研究人员的目光[1-2]. 金属锂负极的使用是 锂氧气电池能够实现高能量密度的主要原因之一,金属 锂具有高达 3860 mAh•g⁻¹ 的高比容量和相对于标准氢 电极最低的电极电势(-3.04 V), 是一种非常适合作为 电池负极的材料^[3-6]. 但是金属锂在沉积/剥离过程中会 不可控地产生枝晶,一旦枝晶刺透隔膜会造成电池短 路,甚至引发火灾等安全事故[7-8];同时在锂氧气电池 体系中,金属锂还会和水、氧气、强氧化性的放电中间 产物等发生剧烈的化学反应,严重时甚至会将金属锂消 耗殆尽,造成电池的失效[9-11].因此,在锂氧气电池中 进行有效的金属锂的保护对于改善锂氧气电池性能, 推 进其商业化进程是十分重要的.

金属有机框架材料(MOFs)以其高比表面积、丰富孔 道结构等一系列优点被广泛运用在气体储存、气体分离 等领域中^[12-16].近些年, MOF 材料运用在能源电池领域 的机会越来越多,如作为电极材料、催化剂等均取得了 斐然的成果^[17-20]. 在金属锂保护领域, MOF 材料也吸引 了越来越多的科研工作者的目光,将 MOF 材料作为隔 膜、电解液添加剂、3D 多孔骨架集流体的报道日益增 多,并实验上证实了它可以有效提升多种锂金属电池的 电化学性能^[20-32]. 除了上述防护策略, 人工构筑金属锂 保护膜也是一种很好的对金属锂表面进行保护的手段, 可以避免构建三维骨架集流体策略造成的大比表面积 引起腐蚀情况的加重以及调控电解液成分策略中形成 的 SEI 膜会消耗电解液且含有无关成分等的问题.此外, 在选择可使用的金属有机框架材料时也需要一些筛选, 能够有效地进行金属锂负极保护的金属有机框架材料 需要满足以下要求: 高比表面积、丰富的孔道结构等、 较强的吸附能力、以及 MOF 材料本身具有优异的稳定 性和拓扑多样性等, 上述特性对于金属锂负极表面获得 均匀锂离子流,防止枝晶生长,阻止电池中污染物质对 金属锂的腐蚀十分有益处[33-36].因此,综合多方面因素, 选择一种合适的 MOF 材料用于保护锂氧气电池中金属 锂负极,对于实现长寿命锂氧气电池意义重大.

本工作中,采用溶剂热法制备了具有高比表面积、 丰富孔道结构的 MOF-801 材料,并通过设计 MOF-801 保护层以实现锂氧气电池中金属锂均匀沉积和金属负 极腐蚀的防护. MOF-801 具备的三维多孔孔道结构及高 的比表面积,可以有效均匀锂离子流,减少枝晶的不可 控生长,避免因枝晶穿透隔膜造成短路进而引发火灾等 安全事故;同时 MOF-801 保护膜具备的保护屏障作用 以及材料独特的捕捉水特性^[28-31],能够有效减缓锂氧气 电池中水、氧气、强氧化性中间体穿梭效应对负极造成 的危害,大大缓解金属锂的腐蚀,避免由于负极被腐蚀 殆尽而引起电池失效.将使用 MOF-801 材料保护的金 属锂作为电极,组装的对称电池循环寿命高达 800 h(未 保护电池的寿命仅为 254 h),循环阻抗大大降低,说明 了金属锂/电解液界面稳定性得到了很大的改善.此外, 将其应用在锂氧气电池中,也展现了优异的循环寿命 170 圈(未保护的电池仅为 59 圈),体现出了多孔金属有 机框架材料保护层策略的有效性,可以促进锂氧气电池 实际应用的进一步发展.



图 1 使用被 MOF-801 保护的金属锂的锂氧气电池的示意图. **Figure 1** Schematic of the Li-O₂ battery with MOF-801 protected lithium.

2 结果与讨论

2.1 MOF-801 材料的物相及形貌分析

MOF-801(化学式为 Zr₆O₄(OH)₄(fumarate)₆)是一种 使用富马酸作为有机配体,具有 fcu 拓扑结构的内部呈 现三维网状多孔结构的金属有机框架材料,具体结构如 图 1 所示.我们将完全溶解在 N,N-二甲基甲酰胺与甲酸 混合溶剂中的富马酸和氯氧化锆混合物置于 130 ℃环 境下溶剂热反应 24 h.将所得产物洗净干燥后,进行材 料的扫描电镜(SEM),X射线粉末衍射(XRD),热重分析 (TGA)以及 N₂吸脱附曲线(BET)的测试.如图 2a 和 2c~ 2f,在扫描电镜图以及能谱元素分析结果中可以看出, MOF-801 材料形貌是大小较均一的边长约为 800 nm 的 立方体结构,Zr、O、C 元素均匀分布在其上,与 MOF-801 的化学组成相符.如图 2b 的 XRD 图所示,制 备的 MOF-801 样品衍射峰与模拟出的衍射峰型完全一致, 说明我们制得的材料是纯相, 较为尖锐的峰型说明 了材料具有良好的结晶性. 图 2g 的热重结果与文献中 报道相符^[34,37-38]. 氮气吸脱附实验结果如图 2h 所示, 比 表面积高达 762.9 m²•g⁻¹, 这种多孔高比表面积的结构 有利于水的捕捉与离子的传输.



图 2 (a) MOF-801 材料的扫描电镜图(插图为相应的高放大倍数图片). (b) MOF-801 材料的 X 射线衍射曲线. (c) MOF-801 材料的扫描电镜图以及相应的(d) Zr 元素、(e) O 元素和(f) C 元素的 X 射线能谱分析图. (g) MOF-801 材料的热重曲线. (h) MOF-801 材料的 N₂ 吸脱附曲线.

Figure 2 (a) SEM image (inset is high magnification image) and (b) XRD curves of MOF-801. (c) SEM image of MOF-801 and corresponding EDS of (d) Zr element, (e) O element and (f) C element mapping images. (g) TGA curve and (h) N_2 adsorption/desorption isotherms of MOF-801.

2.2 MOF-801 材料的稳定性分析

由于大部分金属有机框架材料的稳定性并不是十分理想,为了验证我们使用 MOF-801 作为金属锂负极 保护层的可行性,我们首先测试了 MOF-801 浸泡在电 解液(四乙二醇二甲醚 1 mol·L⁻¹ LiCF₃SO₃)中的稳定性, 如图 3a 所示, MOF-801 浸泡在电解液 48 h 后,可以看出 XRD 峰没有明显变化,说明与有机电解液接触过程中 MOF-801 具有良好的稳定性.此外金属锂作为一种还 原性极强的物质,极易与其他物质发生氧化还原反应, 我们将 MOF-801 材料与金属锂紧密接触 48 h,可以发 现 MOF-801 材料的 XRD 峰没有明显变化(图 3b),并且 金属锂表面没有发生明显变化(图 3c),说明 MOF-801 材 料对于活泼的金属锂也是相对稳定的,证明使用 MOF-801 材料进行锂氧气电池中金属锂的保护是可行 的,并不会在使用过程中发生相变和结构的坍塌. 研究论文



图 3 (a) MOF-801 在电解液四乙二醇二甲醚 1 mol·L⁻¹ LiCF₃SO₃中浸 泡 48 h 后的 XRD 图. (b) MOF-801 在与金属锂紧密接触 48 h 之后的 XRD 图. (c)与 MOF-801 紧密接触 48 h 之后的金属锂照片. (d)经过 MOF-801 保护的金属锂照片

Figure 3 (a) XRD curves of MOF-801 after soaking in TEGDME 1 $\text{mol} \cdot L^{-1} \text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ for 48 h. (b) XRD curves of MOF-801 after contacting with lithium for 48 h. (c) Optical image of lithium after contacting with MOF-801 for 48 h. (d) Optical image of lithium with MOF-801 protection layer.

2.3 MOF-801 保护层的防枝晶测试

在可行性实验的基础上,如图 3d 所示,将 MOF-801 材料制备成了白色均一的金属锂的保护膜. 首先进行 MOF-801 保护膜的防枝晶效果的评估,沉积 2 mAh•cm⁻²金属锂在经过 MOF-801 保护和未经保护的锂 片上,并通过场发射扫描电镜来观察沉积形貌.如图 4a,4b 以及图 S1 所示,未经保护的金属锂表现出了不可 控的枝晶生长,相对尖锐的针棍状结构很容易会刺破隔 膜导致短路,进而引起火灾的发生.而如图 4c,4d 以及 图 S2,S3 所示,被 MOF-801 保护的金属锂沉积形貌呈 现较圆滑的块状,较平整均一,说明了 MOF-801 材料具 有很好的防控枝晶的效果.综上所述,相比于未经保护 的纯金属锂片,由于 MOF-801 材料的三维多孔形貌和 较大的比表面积,其保护层可以看作为有效的离子筛, 在锂离子沉积的时候有效均匀锂离子流,促使沉积均 匀,减少枝晶生长(图 4e).

2.4 MOF-801 保护层的对称电池性能测试

为了测试金属锂/电解液界面的稳定性而组装了锂/ 锂对称电池.如图 5a,使用 MOF-801 保护的金属锂的 对称电池在 0.1 mA•cm⁻²的电流下表现出了仅为 0.023 V 的充/放电过电势和稳定的长达 800 h 的循环寿命.而 没有保护的金属锂的对称电池只循环了 254 h 充/放电过 电势就高达 5 V. 在较高的电流密度 0.4 mA•cm⁻²条件 下,经过 MOF-801 保护的金属锂仍然相较于没有保护 的电池展现了更低的过电势和更长的循环寿命(图 5b). 较低的过电势和较长的循环寿命均证明了 MOF-801 保 护层明显改善了金属锂/电解液界面的稳定性.进一步 地,测试了循环前后的对称电池的电化学阻抗谱,从图



图 4 (a)低放大倍数和(b)高放大倍数下的未经保护的金属锂表面沉积形貌. (c)低放大倍数和(d)高放大倍数下的经过 MOF-801 保护的金属锂表面的锂沉积形貌. (e) MOF-801 阻止金属锂枝晶生长示意图. **Figure 4** (a) Lithium deposition morphology without MOF-801 protection layer under low magnification and (b) high magnification. Lithium deposition morphology with MOF-801 protection layer under (c) low magnification and (d) high magnification. (e) Schematic of the suppression of dendrite growth of lithium with MOF-801 layer.



图 5 (a) 在电流密度为 0.1 mA•cm⁻² 和(b) 0.4 mA•cm⁻² 的条件下, MOF-801 保护前后的对称电池循环性能图. (c) MOF-801 保护前后的 对称电池循环前和(d)循环 250 h 后的电化学阻抗谱图.

Figure 5 Electrochemical performance of Li/Li symmetrical batteries with and without MOF-801 protection under the current densities of (a) $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and (b) $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. EIS curves of Li/Li symmetrical batteries with and without MOF-801 protection (c) before cycling and (d) after cycling for 250 h.

5c, 5d 中可以看出,循环之前,由于保护膜的存在,经 过保护的电池的本体电阻有所增加,在电化学性能中本 体阻抗仅影响最初循环的过电势大小,重要的是两种电 池的界面阻抗和电荷转移阻抗没有很大差异,但是在循 环 250 h 之后,经过保护的电池阻抗只有略微增加,而 没有保护的电池阻抗已经达到几千欧姆以上,远远大于 被 MOF-801 保护的电池的阻抗.这个现象可以解释为 在未经保护的电池中,反复的锂沉积/剥离过程会使不 稳定的 SEI 膜反复破裂又再生成,SEI 膜会变厚导致电 池过电势急剧上升,过厚的 SEI 膜会阻隔离子传输,增 大电池阻抗,妨碍电池正常运行;而经过MOF-801 保护 膜保护的金属锂/电解液界面相比之下则稳定得多,使 得电池得以长期稳定地进行循环.以上结果说明了 MOF-801 保护层可以有效地防止锂枝晶的形成并有助 于稳定电极/电解液界面的形成.

2.5 MOF-801 保护层的锂氧气电池性能测试

将经过 MOF-801 保护的金属锂应用于锂氧气电池 中进行一系列的性能测试.首先通过循环伏安测试评估 了锂氧气电池的氧还原/氧析出反应过程,如图 6a 所示



图 6 (a)使用 MOF-801 保护层保护的金属锂作为负极的锂氧气电池的循环伏安曲线.(b)使用 MOF-801 保护的金属锂作为负极的锂氧气电池在不同电流下的放电曲线.(c)使用普通金属锂和(d)经过 MOF-801 保护层保护的金属锂作为负极的锂氧气电池的恒电流循环曲线.(e)经过 MOF-801 修饰的金属锂和未经过修饰的金属锂组装的锂-氧气电池的循环性能曲线.

Figure 6 (a) CV curves of Li-O_2 batteries with MOF-801 protected lithium metal anode (b) Discharge curves of Li-O_2 batteries with MOF-801 protected lithium metal anode at different current densities. (c) Electrochemical performance of Li-O_2 batteries with bare lithium and (d) lithium with MOF-801 layer. (e) Long life cycle performance of Li-O_2 batteries with and without MOF-801 layer.

Acta Chim. Sinica 2020, 78, 1434—1440

为使用 MOF-801 保护金属锂负极的锂氧气电池的循环 伏安曲线, 位于2.40 V的还原峰对应着放电过程的氧还 原反应,而位于3.38V的氧化峰对应着充电过程的氧析 出反应,该曲线与以往文献报道相吻合^[39-40],说明金属 锂的 MOF-801 保护层并没有影响正常的锂氧气电池的 充放电电池反应. 此外我们还测试了电池在不同电流下 的放电性能,从图 6b 中可以看出,在电流密度为 50 mA•g⁻¹, 250 mA•g⁻¹ 的条件下, 放电容量分别为 8935 mAh•g⁻¹和 7270 mAh•g⁻¹, 甚至在大电流 1000 mA•g⁻¹ 电流下,电池的放电容量仍然高达 4384 mAh• g^{-1} ,证明 了锂氧气电池具有较好的放电性能. 之后我们测试了电 池的恒电流充放电循环,如图 6c~6e 所示,在限电流 500 mA•g⁻¹, 限容量 1000 mAh•g⁻¹ 和截止电压为 2 V 的 条件下,经过 MOF-801 保护的金属锂的锂氧气电池可 以稳定循环 170 圈以上, 而没有保护的金属锂的电池只 能循环 59 圈, 这可以归功于金属锂负极通过 MOF-801 保护层得到了很好的保护,负极可逆性的增强减少了电 池循环的衰减.

2.6 MOF-801 保护层的防腐蚀效果

为了评估经过 MOF-801 保护层保护前后的锂氧气 电池金属锂负极的腐蚀情况,我们将在锂氧气电池中循 环了 25 圈后的电池拆开取出金属锂负极进行了 XRD 和 SEM 测试. 如图 7a~7d 所示,未经保护的金属锂由于 被穿梭到负极的水、氧气、强氧化性物质等腐蚀,表面 布满坑洼甚至出现了粉化迹象;而经过 MOF-801 保护 的金属锂表面呈现出了相对平整光滑的形貌特征.在 XRD 图中,氢氧化锂的峰代表着金属锂腐蚀的程度^[41], 在图 7e,7f中可以看出经过保护的金属锂负极表面的氢 氧化锂峰强较弱,而未经保护的金属锂负极表面的氢 氧化锂峰强较弱,而未经保护的金属锂表面生成了大量 的腐蚀物氢氧化锂,说明了在 MOF-801 保护下,由于 MOF-801 的屏障作用以及捕捉水的特性,金属锂受到 了较好的保护,减少了金属锂与水、氧气以及强氧化性 的正极反应中间体的副反应,实现了锂氧气电池中更稳 定的金属锂负极并改善了锂氧气电池电化学性能.

2.7 MOF-801 保护层的锂氧气电池正极可逆性测试

进行了使用 MOF-801 保护层锂氧气电池正极的可 逆性测试,将首次充放电后的电池拆开取出正极材料, 来进行 XRD 和 SEM 的表征.根据图 8、图 9 所示,电 池的放电产物为圆饼状的结晶过氧化锂,在测试了充电 后的电极材料之后,可以看出 XRD 中过氧化锂的峰完 全消失,而 SEM 图中圆饼状的过氧化锂也完全消失,说 明正极材料具有较好的可逆性^[42-43].

3 结论

通过溶剂热法制备了一种具有高比表面积、丰富孔 道结构的金属有机框架材料 MOF-801,并将其制成金 属锂保护膜应用于锂氧气电池中. MOF-801 本身具有的



图 7 没经过保护的金属锂在锂氧气电池中循环 25 圈后的(a)低倍 SEM 图和(b)高倍 SEM 图. 经过 MOF-801 保护的金属锂在锂氧气电 池中循环 25 圈后的(c)低倍 SEM 图和(d)高倍 SEM 图. (e)没经过保护 的金属锂在锂氧气电池中循环 25 圈后的 XRD 图. (f)经过 MOF-801 保 护的金属锂在锂氧气电池中循环 25 圈后的 XRD 图.

Figure 7 (a) Low magnification SEM images and (b) high magnification SEM images of lithium without any protection in Li-O_2 batteries after cycling for 25 cycles. (c) Low magnification SEM images and (d) high magnification SEM images of lithium with MOF-801 protection in Li-O_2 batteries after cycling for 25 cycles. (e) XRD curves of lithium without any protection in Li-O_2 batteries after cycling for 25 cycles. (f) XRD curves of lithium with MOF-801 protection in Li-O_2 batteries after cycling for 25 cycles.



图 8 (a)使用 MOF-801 保护的金属锂作为负极的锂氧气电池的原始 正极 SEM 图. (b)正极首次放电的 SEM 图. (c)正极首次充电的 SEM 图. **Figure 8** (a) SEM images of pristine cathode (b) cathode after first discharge and (c) after first charge in Li-O₂ batteries with MOF-801 protected lithium metal anode.

三维多孔结构以及高比表面积有利于金属锂沉积时形成均匀离子流,阻止不可控的锂枝晶生长,减少枝晶刺透隔膜引发火灾的事件发生.同时,MOF-801作为保护 屏障以及材料独具的捕捉水的特性,有效阻隔锂氧气电池中穿梭到负极的污染物(水、氧气、强氧化性放电产物等),有效缓解金属锂负极腐蚀造成的电池衰减.实验表明,使用 MOF-801保护的金属锂组装成对称电池,循环寿命可高达 800 h,充/放电过电势仅为 0.023 V,而未经保护的电池仅仅循环 254 h 后充/放电过电势就升高



图 9 使用 MOF-801 保护的金属锂作为负极的锂氧气电池的原始正极、首次放电后以及首次充电后正极的 XRD 图.

Figure 9 XRD curves of pristine cathode, cathode after first discharge and after first charge in $Li-O_2$ batteries with MOF-801 protected lithium metal anode.

至 5 V. 使用 MOF 保护的电池循环后的阻抗值也远小于 未经保护电池, 说明了 MOF-801 保护膜有效提高金属 锂/电解液界面的稳定性. 将该保护层应用在实际的锂 氧气电池中, 循环寿命从未保护的 59 圈提升到 170 圈, 明显提高了循环寿命, 为锂氧气电池在未来的实际产业 化应用提供了新的思路.

4 实验部分

4.1 MOF-801 材料的制备

将 1.74 g 富马酸和 4.8 g 氯氧化锆溶解于 60 mL N,N-二甲基甲酰胺和 20 mL 甲酸的混合溶液中, 搅拌至 富马酸和氯氧化锆完全溶解至溶液澄清, 在 130 ℃条 件下反应 24 h 后高速离心得白色沉淀. 之后将白色沉淀 先用 N,N-二甲基甲酰胺清洗三天, 每天三次, 再使用甲 醇洗涤三天, 每天三次, 之后将得到的样品 70 ℃烘干 过夜, 最后在 150 ℃烘干 3 d, 即得到 MOF-801 样品.

4.2 MOF-801保护膜的制备

在氩气氛手套箱中分别取适量 MOF-801、二甲基亚 砜、聚偏氟乙烯(质量比为 10:10:1)于研钵中研磨充 分至无颗粒感,将磨好的浆料涂覆在金属锂表面,并于 氩气氛中 100 ℃烘干 12 h 将溶剂蒸发后,冷却到室温 备用.

4.3 Super P 空气正极的制备

取质量比为8:1的 Super P碳和粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF)并均匀分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中研磨 30 min,之后将分散均匀的浆料均匀涂布于干净的碳纸上, 烘干后裁成电极片,最后置于 80 ℃烘箱中干燥 24 h 后 放入 Ar 气氛手套箱中备用.

4.4 Ru/CNTs 空气正极的制备

取质量比为 1:1:5 的 RuCl₃•xH₂O,碳纳米管 (CNTs)和 Pluro123 适量混合于水中并连续搅拌 24 h. 之 后将搅拌均匀的混合物干燥,置于管式炉中在 5%

H₂/Ar的气氛中300 ℃煅烧3h.最后用乙醇将煅烧产物 洗净干燥,即得到Ru/CNTs材料.得到的Ru/CNTs与粘 结剂 PVDF 以质量比8:1的比例在 NMP 中分散均匀, 并涂布在干净的碳纸上,干燥后切成电极片备用,最后 在真空烘箱 80 ℃烘干24h后,置于 Ar 气氛(O₂<0.1 µmol/mol, H₂O<0.1 µmol/mol)手套箱中备用(Ru/CNTs 正极仅用于锂氧气电池长循环性能测试中).

4.5 电池的组装

取经过保护或未经保护的金属锂作为负极,四乙二醇二甲醚 1 mol·L⁻¹ LiCF₃SO₃ 作为电解液,玻璃纤维膜作为隔膜, Super P 碳或 Ru/CNTs 作为空气正极,在氩气手套箱中($O_2 < 0.1 \mu mol/mol$, $H_2O < 0.1 \mu mol/mol$)组装在 2025 带孔电池壳中并充入氧气,静置 3 h 后即可进行后续电化学性能测试.

4.6 材料表征及电化学性能表征

材料的物相分析采用日本 Rigaku-Mini Flex 600 粉 末 X 射线衍射仪进行表征,设备工作电压与电流分别为 40 kV 和 15 mA;材料表面形貌表征以及能谱元素分析 通过 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜进行观察;热 重分析是通过 Perkin-Elmer Diamond TG/DTA 热分析仪 进行测试,氮气吸脱附曲线是通过 Micromeritics ASAP 2020 吸附分析仪进行测试.循环伏安以及电化学阻抗 谱测试通过法国 BioLogic VMP3 电化学工作站进行评 估,充放电测试通过武汉 Land CT2001A 电池测试仪进 行监测.

References

- Yang, X. Y.; Feng, X. L.; Jin, X.; Shao, M. Z.; Yan, B. L.; Yan, J. M.; Zhang, Y.; Zhang, X. B. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 16411.
- [2] Wang, X.; Li, Y.; Bi, X.; Ma, L.; Wu, T.; Sina, M.; Wang, S.; Zhang, M.; Alvarado, J.; Lu, B.; Banerjee, A.; Amine, K.; Lu, J.; Meng, Y. S. *Joule* **2018**, *2*, 2381.
- [3] Sun, Y.; Zhao, Y.; Wang, J.; Liang, J.; Wang, C.; Sun, Q.; Lin, X.; Adair, K. R.; Luo, J.; Wang, D.; Li, R.; Cai, M.; Sham, T. K.; Sun, X. Adv. Mater. 2019, 31, e1806541.
- [4] Li, Z.; Liu, K.; Fan, K.; Yang, Y.; Shao, M.; Wei, M.; Duan, X. Angew. Chem. Int. Ed. 2019 58, 3962.
- [5] Lei, X.; Liu, X.; Ma, W.; Cao, Z.; Wang, Y.; Ding, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 16131.
- [6] Kang, T.; Wang, Y.; Guo, F.; Liu, C.; Zhao, J.; Yang, J.; Lin, H.; Qiu, Y.; Shen, Y.; Lu, W.; Chen, L. ACS Central Sci. 2019, 5, 468.
- [7] Mun, S. K.; Deepika; Seung, H. L.; Min, S. K.; Ji, H. R.; Kwang, R. L.; Lynden, A. A.; Won, I. C. Sci. Adv. 2019, 5, eaax5587.
- [8] Bay, M. C.; Wang, M.; Grissa, R.; Heinz, M. V. F.; Sakamoto, J.; Battaglia, C. Adv. Energy Mater. 2019, 10, 1902899.
- [9] Yu, Y.; Yin, Y.-B.; Ma, J.-L.; Chang, Z.-W.; Sun, T.; Zhu, Y.-H.; Yang, X.-Y.; Liu, T.; Zhang, X.-B. *Energy Storage Mater.* **2019**, *18*, 382.
- [10] Yu, Y.; Zhang, X.-B. Matter 2019, 1, 881.
- [11] Tong, B.; Huang, J.; Zhou, Z.; Peng, Z. Adv. Mater. 2018, 30, 1704841.
- [12] Chen, Z.; Liu, J.; Cui, H.; Zhang, L.; Su, C. Acta Chim. Sinica 2019, 77, 242 (in Chinese). (陈之尧, 刘捷威, 崔浩, 张利, 苏成勇, 化 学学报, 2019, 77, 242.)
- [13] Liu, Z.; Li, W.; Liu, H.; Zhuang, X.; Li, S. Acta Chim. Sinica 2019, 77, 323 (in Chinese). (刘治鲁, 李炜, 刘昊, 庄旭东, 李松, 化学 学报, 2019, 77, 323.)
- [14] Wang, L.; Yang, G.; Wang, J.; Wang, S.; Peng, S.; Yan, W. Acta Chim. Sinica 2018, 76, 666 (in Chinese). (王玲,杨国锐, 王嘉楠,

王思岚, 彭生杰, 延卫, 化学学报, 2018, 76, 666.)

- [15] Zeng, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Zhuo, R. Acta Chim. Sinica 2019, 77, 1156 (in Chinese). (曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, 化学学报, 2019, 77, 1156.)
- [16] Zhang, X.; Wang, X.; Fan, W.; Sun, D. Chinese J. Chem. 2020, 38, 509.
- [17] Zheng, S.; Li, X.; Yan, B.; Hu, Q.; Xu, Y.; Xiao, X.; Xue, H.; Pang, H. Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1602733.
- [18] Zhao, R.; Liang, Z.; Zou, R.; Xu, Q. Joule 2018, 2, 2235.
- [19] Liang, Z.; Qu, C.; Guo, W.; Zou, R.; Xu, Q. Adv. Mater. 2018, 30, e1702891.
- [20] Li, S.; Dong, Y.; Zhou, J.; Liu, Y.; Wang, J.; Gao, X.; Han, Y.; Qi, P.; Wang, B. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1318.
- [21] Zhu, M.; Li, B.; Li, S.; Du, Z.; Gong, Y.; Yang, S. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703505.
- [22] Wang, Z.; Wang, Z.; Yang, L.; Wang, H.; Song, Y.; Han, L.; Yang, K.; Hu, J.; Chen, H.; Pan, F. Nano Energy 2018, 49, 580.
- [23] Wang, L.; Zhu, X.; Guan, Y.; Zhang, J.; Ai, F.; Zhang, W.; Xiang, Y.; Vijayan, S.; Li, G; Huang, Y.; Cao, G; Yang, Y.; Zhang, H. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 191.
- [24] Jiang, Z.; Liu, T.; Yan, L.; Liu, J.; Dong, F.; Ling, M.; Liang, C.; Lin, Z. Energy Storage Mater: 2018, 11, 267.
- [25] He, Y.; Qiao, Y.; Chang, Z.; Zhou, H. Energy Environ. Sci. 2019, 12, 2327.
- [26] He, Y.; Chang, Z.; Wu, S.; Qiao, Y.; Bai, S.; Jiang, K.; He, P.; Zhou, H. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1802130.
- [27] Deng, H.; Chang, Z.; Qiu, F.; Qiao, Y.; Yang, H.; He, P.; Zhou, H. Adv. Energy Mater. 2020, 10, 1903953.
- [28] Chu, F.; Hu, J.; Wu, C.; Yao, Z.; Tian, J.; Li, Z.; Li, C. ACS Appl. Mater. Inter. 2019, 11, 3869.
- [29] Chang, Z.; Qiao, Y.; Deng, H.; Yang, H.; He, P.; Zhou, H. Energy

Environ. Sci. 2020, 13, 1197.

- [30] Cao, L.; Lv, F.; Liu, Y.; Wang, W.; Huo, Y.; Fu, X.; Sun, R.; Lu, Z. *Chem. Commun.* 2015, 51, 4364.
- [31] Bai, S.; Sun, Y.; Yi, J.; He, Y.; Qiao, Y.; Zhou, H. Joule 2018, 2, 2117.
- [32] Bai, S.; Liu, X.; Zhu, K.; Wu, S.; Zhou, H. Nat. Energy 2016, 1, 16094.
- [33] Hanikel, N.; Prevot, M. S.; Yaghi, O. M. Nat. Nanotech. 2020, 15, 348.
- [34] Farhad, F.; Markus, J. K.; Eugene, A. K.; Peter, J. W.; Yang, J. J.; Omar, M. Y. Sci. Adv. 2018, 4, eaat3198.
- [35] Choi, J. I.; Chun, H.; Lah, M. S. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 10915.
- [36] Amandine, C.; Youssef, B.; Karim, A.; Prashant, M. B.; Renjith, S. P.; Aleksander, S.; Charlotte, M. C.; Guillaume, M.; Mohamed, E. *Science* 2017, 356, 731.
- [37] Zhang, J.; Bai, H. J.; Ren, Q.; Luo, H. B.; Ren, X. M.; Tian, Z. F.; Lu, S. ACS Appl. Mater. Inter. 2018, 10, 28656.
- [38] Furukawa, H.; Gandara, F.; Zhang, Y. B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4369.
- [39] Li, F.; Ohnishi, R.; Yamada, Y.; Kubota, J.; Domen, K.; Yamada, A.; Zhou, H. Chem. Commun. 2013, 49, 1175.
- [40] Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 9178.
- [41] Shui, J. L.; Okasinski, J. S.; Kenesei, P.; Dobbs, H. A.; Zhao, D.; Almer, J. D.; Liu, D. J. Nat. Commun. 2013, 4, 2255.
- [42] Mitchell, R. R.; Gallant, B. M.; Shao-Horn, Y.; Thompson, C. V. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 1060.
- [43] Gallant, B. M.; Kwabi, D. G.; Mitchell, R. R.; Zhou, J.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. *Energy Environ. Sci.* 2013, *6*, 2518.

(Cheng, B.)