



(10) 授权公告号 CN 113851663 B

(45) 授权公告日 2023.04.21

(21) 申请号 202111114979.1

(22) 申请日 2021.09.23

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113851663 A

(43) 申请公布日 2021.12.28

(73) 专利权人 广东省国研科技研究中心有限公司

地址 518000 广东省深圳市光明区凤凰街道凤凰社区招商局光明科技园B1B2栋B2-1908

(72) 发明人 王金星 董孝杨 杨京东 黄光胜
潘复生 苏建章

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 王闯

(51) Int.Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 105289600 A, 2016.02.03

CN 105514449 A, 2016.04.20

审查员 张佳良

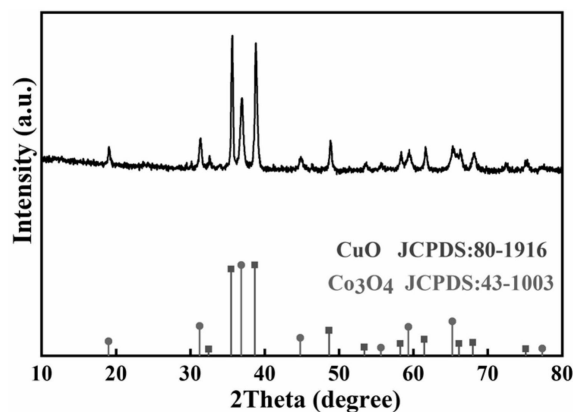
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

镁空气电池催化剂、镁空气电池空气阴极及其制备方法、镁空气电池和用电设备

(57) 摘要

本申请提供一种镁空气电池催化剂、镁空气电池空气阴极及其制备方法、镁空气电池和用电设备。镁空气电池催化剂的制备方法：将包括硝酸铜、柠檬酸钾和钴氰化钾在内的原料进行混合，反应得到前驱体，热处理得到 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。镁空气电池催化剂，使用上述制备方法制得。镁空气电池空气阴极包括镁空气电池催化剂。镁空气电池空气阴极的制备方法：将原料混合得到浆料；将浆料涂覆在极片上，干燥得到镁空气电池空气阴极。镁空气电池，包括镁空气电池空气阴极。用电设备，包括镁空气电池。本申请提供的镁空气电池催化剂，氧还原性能优异，催化效率高。



1. 一种镁空气电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
将包括硝酸铜、柠檬酸钾和钴氰化钾在内的原料进行混合,反应得到前驱体;
将所述前驱体进行热处理得到 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒;
所述混合包括:
将所述硝酸铜的水溶液和所述柠檬酸钾的水溶液混合得到混合溶液,然后将所述钴氰化钾的水溶液滴加到所述混合溶液中;
所述反应在搅拌状态下进行;
所述搅拌的时间为10-30min;
所述搅拌之后还包括陈化;
所述陈化的时间为20-24h;
所述陈化之后还包括:将反应体系进行固液分离得到固体物,干燥得到 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 即为所述前驱体;
所述干燥的温度为60-80℃,时间为20-24h;
所述前驱体整体呈立方体形,尺寸为1-2 μm ;
所述热处理包括:
将所述前驱体在300-900℃条件下煅烧1-5h,冷却得到所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒;
所述热处理的升温速率为1-10℃/min;
所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸为100-500nm。
2. 一种镁空气电池催化剂,其特征在于,使用权利要求1所述的镁空气电池催化剂的制备方法制得。
3. 一种镁空气电池的空气阴极,其特征在于,包括权利要求2所述的镁空气电池催化剂。
4. 一种权利要求3所述的镁空气电池的空气阴极的制备方法,其特征在于,包括:
将包括所述镁空气电池催化剂、粘结剂、造孔剂、导电剂和有机溶剂在内的原料混合,得到浆料;
将所述浆料涂覆在极片上,干燥得到所述镁空气电池的空气阴极。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述导电剂包括炭黑;
所述极片包括疏水性导电碳纸。
6. 一种镁空气电池,其特征在于,包括权利要求3所述的镁空气电池的空气阴极。
7. 一种用电设备,其特征在于,包括权利要求6所述的镁空气电池。

镁空气电池催化剂、镁空气电池空气阴极及其制备方法、镁空气电池和用电设备

技术领域

[0001] 本申请涉及材料领域,尤其涉及一种镁空气电池催化剂、镁空气电池空气阴极及其制备方法、镁空气电池和用电设备。

背景技术

[0002] 金属空气电池具有能量密度高、体积小、放电寿命长和结构简单等特点,是一种理想的电化学能源储存和转换装置。其中,镁空气电池是一种典型的金属空气电池,具有能量密度高、理论电压高、理论比容量大、成本低、重量轻、环境友好和储量丰富等众多优点。此外,丰富的原材料、低成本、高安全性、环保也是镁空气电池的固有优势,表现出巨大应用潜力。

[0003] 镁空气电池是由空气阴极、电解液和镁阳极所组成,构造简单,有利于实现产业化应用。从理论层面讲镁空气电池是一种非常理想的动力电源,但仍然存在反应动力学进程缓慢、较高的过电位、阳极自腐蚀所造成的库伦效率低下等限制性因素。其中,氧还原电位普遍不高、还原反应分多步进行,这会导致镁空气电池中阴极氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)缓慢,引发较高的过电位、库伦效率低下等问题,制约了整个电池的性能,成为其发展和实现高能量密度商业化生产的一个重要影响因素。阴极氧还原催化剂的性能在很大程度上影响着整个空气电池体系性能,包括能量效率、循环寿命和成本等,直接决定了空气电池的能量转化效率。因此,寻找高性能、高效、耐用、低成本、稳定的ORR催化剂是发展金属空气电池的关键所在。然而,目前性能较好的ORR催化剂多为Pt等贵金属催化剂,这类材料储量少、成本高,很难满足大批量工业生产及其产业化应用。因此,研发价格低廉、资源丰富且高效的ORR催化剂,替代Pt等贵金属催化剂,对镁空气电池的研发和应用具有重要意义。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种镁空气电池催化剂、镁空气电池空气阴极及其制备方法、镁空气电池和用电设备,以解决上述问题。

[0005] 为实现以上目的,本申请采用以下技术方案:

[0006] 一种镁空气电池催化剂的制备方法,包括:

[0007] 将包括硝酸铜、柠檬酸钾和钴氰化钾在内的原料进行混合,反应得到前驱体;

[0008] 将所述前驱体进行热处理得到 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

[0009] 优选地,所述混合包括:

[0010] 将所述硝酸铜的水溶液和所述柠檬酸钾的水溶液混合得到混合溶液,然后将所述钴氰化钾的水溶液滴加到所述混合溶液中。

[0011] 优选地,所述反应在搅拌状态下进行;

[0012] 优选地,所述搅拌的时间为10-30min;

- [0013] 优选地,所述搅拌之后还包括陈化;
- [0014] 优选地,所述陈化的时间为20-24h;
- [0015] 优选地,所述陈化之后还包括:将反应体系进行固液分离得到固体物,干燥得到 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 即为所述前驱体;
- [0016] 优选地,所述干燥的温度为60-80℃,时间为20-24h;
- [0017] 优选地,所述前驱体的整体呈立方体形,尺寸为1-2 μm 。
- [0018] 优选地,所述热处理包括:
- [0019] 将所述前驱体在300-900℃条件下煅烧1-5h,冷却得到所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒;
- [0020] 优选地,所述热处理的升温速率为1-10℃/min;
- [0021] 优选地,所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸为100-500nm。
- [0022] 本申请还提供一种镁空气电池催化剂,使用所述的镁空气电池催化剂的制备方法制得。
- [0023] 本申请还提供一种镁空气电池的空气阴极,包括所述的镁空气电池催化剂。
- [0024] 本申请还提供一种所述的镁空气电池的空气阴极的制备方法,包括:
- [0025] 将包括所述镁空气电池催化剂、粘结剂、造孔剂、导电剂和有机溶剂在内的原料混合,得到浆料;
- [0026] 将所述浆料涂覆在极片上,干燥得到所述镁空气电池的空气阴极。
- [0027] 优选地,所述导电剂包括炭黑;
- [0028] 优选地,所述极片包括疏水性导电碳纸。
- [0029] 本申请还提供一种镁空气电池,包括所述的镁空气电池的空气阴极。
- [0030] 本申请还提供一种用电设备,包括所述的镁空气电池。
- [0031] 与现有技术相比,本申请的有益效果包括:
- [0032] 本申请提供的镁空气电池催化剂的制备方法,通过将包括硝酸铜、柠檬酸钾和钴氰化钾在内的原料进行混合,反应得到普鲁士蓝类似物作为前驱体,并利用热处理得到双金属氧化物纳米材料 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$,有效调控催化剂的形貌并提升其电化学性能;
- [0033] 该制备方法采取简单的共沉淀法和热处理可得到 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,无需复杂的制备工艺,操作简单方便,更容易应用于实际生产;不需要添加其他有机溶剂、强酸和强碱等,相比于传统的酸性或者碱性环境下反应条件温和,更加安全、稳定和绿色环保;原材料来源广泛,成本低廉;
- [0034] 该制备方法得到的前驱体形貌均匀,经过热处理可有效减小晶粒尺寸,增大比表面积;在碱性电解质中, $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的极限电流密度高于商用Pt催化剂,表现出优异的氧还原性能;在中性环境下, $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒进行5000次循环后半波电势仅发生20mV的偏移,具有极其出色的稳定性。
- [0035] 本申请提供的镁空气电池催化剂,催化性能好,具有优异的氧还原性能和出色的稳定性。
- [0036] 本申请提供的镁空气电池的空气阴极和镁空气电池,能量转化效率高、循环寿命长和成本低。

附图说明

[0037] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对本申请范围的限定。

[0038] 图1为实施例1制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的XRD图谱;

[0039] 图2为实施例1制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的SEM图;

[0040] 图3为实施例2制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的XRD图谱;

[0041] 图4为实施例2制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的SEM图;

[0042] 图5为实施例3制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的XRD图谱;

[0043] 图6为实施例3制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒的SEM图;

[0044] 图7为实施例4制备得到的普鲁士蓝类似物前驱体的XRD图谱;

[0045] 图8为实施例4制备得到的普鲁士蓝类似物前驱体的SEM图;

[0046] 图9为实施例2制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒组装的空气电池开路电压图;

[0047] 图10为实施例4制备得到的前驱体催化剂组装而成的空气电池开路电压图;

[0048] 图11为实施例2制备得到的CuO@Co₃O₄纳米颗粒组装的空气电池工作电压图;

[0049] 图12为实施例4制备得到的前驱体催化剂组装而成的空气电池工作电压图。

具体实施方式

[0050] 如本文所用之术语:

[0051] “由……制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0052] 连接词“由……组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0053] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1~5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1~4”、“1~3”、“1~2”、“1~2和4~5”、“1~3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0054] 在这些实施例中,除非另有指明,所述的份和百分比均按质量计。

[0055] “质量份”指表示多个组分的质量比例关系的基本计量单位,1份可表示任意的单位质量,如可以表示为1g,也可表示2.689g等。假如我们说A组分的质量份为a份,B组分的质量份为b份,则表示A组分的质量和B组分的质量之比a:b。或者,表示A组分的质量为aK,B组分的质量为bK(K为任意数,表示倍数因子)。不可误解的是,与质量份数不同的是,所有组分

的质量份之和并不受限于100份之限制。

[0056] “和/或”用于表示所说明的情况的一者或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0057] 一种镁空气电池催化剂的制备方法,包括:

[0058] 将包括硝酸铜、柠檬酸钾和钴氰化钾在内的原料进行混合,反应得到前驱体;

[0059] 将所述前驱体进行热处理得到 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

[0060] 所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒即为镁空气电池催化剂。

[0061] 在一个可选的实施方式中,所述混合包括:

[0062] 将所述硝酸铜的水溶液和所述柠檬酸钾的水溶液混合得到混合溶液,然后将所述钴氰化钾的水溶液滴加到所述混合溶液中。

[0063] 在一个可选的实施方式中,所述反应在搅拌状态下进行;

[0064] 在一个可选的实施方式中,所述搅拌的时间为10-30min;

[0065] 可选的,所述搅拌的时间可以为10min、20min、30min或者10-30min之间的任一值。

[0066] 在一个可选的实施方式中,所述搅拌之后还包括陈化;

[0067] 在一个可选的实施方式中,所述陈化的时间为20-24h;

[0068] 可选的,所述陈化的时间可以为20h、21h、22h、23h、24h或者20-24h之间的任一值。

[0069] 在一个可选的实施方式中,所述陈化之后还包括:将反应体系进行固液分离得到固体物,干燥得到 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 即为所述前驱体;

[0070] 在一个可选的实施方式中,所述干燥的温度为60-80℃,时间为20-24h;

[0071] 在一个可选的实施方式中,所述前驱体的整体呈立方体形,尺寸为1-2 μm 。

[0072] 可选的,所述干燥的温度可以为60℃、65℃、70℃、75℃、80℃或者60-80℃之间的任一值,时间可以为20h、21h、22h、23h、24h或者20-24h之间的任一值。

[0073] 在一个可选的实施方式中,所述热处理包括:

[0074] 将所述前驱体在300-900℃条件下煅烧1-5h,冷却得到所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒;

[0075] 在一个可选的实施方式中,所述热处理的升温速率为1-10℃/min;

[0076] 在一个可选的实施方式中,所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸为100-500nm。

[0077] 可选的,煅烧的温度可以为300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃或者300-900℃之间的任一值,时间可以为1h、2h、3h、4h、5h或者1-5h之间的任一值;所述热处理的升温速率可以为1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min、10℃/min或者1-10℃/min之间的任一值;所述 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸为100nm、200nm、300nm、400nm、500nm或者100-500nm之间的任一值。

[0078] 本申请还提供一种镁空气电池催化剂,使用所述的镁空气电池催化剂的制备方法制得。

[0079] 本申请还提供一种镁空气电池的空气阴极,包括所述的镁空气电池催化剂。

[0080] 本申请还提供一种所述的镁空气电池的空气阴极的制备方法,包括:

[0081] 将包括所述镁空气电池催化剂、粘结剂、造孔剂、导电剂和有机溶剂在内的原料混合,得到浆料;

[0082] 将所述浆料涂覆在极片上,干燥得到所述镁空气电池的空气阴极。

[0083] 在一个可选的实施方式中,所述导电剂包括炭黑;

[0084] 在一个可选的实施方式中,所述极片包括疏水性导电碳纸。

[0085] 本申请还提供一种镁空气电池,包括所述的镁空气电池的空气阴极。

[0086] 本申请还提供一种用电设备,包括所述的镁空气电池。

[0087] 下面将结合具体实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本申请,而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0088] 实施例1

[0089] 一种镁空气电池催化剂($\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒),合成步骤分为(A)前驱体的制备和(B)前驱体的烧结两部分。

[0090] (A)前驱体的制备:

[0091] 第一、配制0.03mol/L的硝酸铜均匀溶液备用。

[0092] 第二、称量9.0mmol的柠檬酸钾添加到第一步所配制的200mL硝酸铜溶液中,常温下采用磁力搅拌30分钟,形成均匀混合溶液a。

[0093] 第三、配制200mL 0.02mol/L的钴氰化钾均匀溶液,作为溶液b。

[0094] 第四、将溶液b缓慢滴加到混合溶液a中,磁力搅拌30分钟,得到反应液,将反应液置于室温下陈化24小时,得到沉淀物。

[0095] 第五、将第四步所得沉淀物进行多次离心洗涤,然后在80℃进行干燥24小时,得到形貌为立方体、尺寸为1μm左右、化学式为 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的普鲁士蓝类似物前驱体。

[0096] (B)前驱体的热处理:

[0097] 将上面步骤所得到的前驱体按5℃/min的升温速率加热到400℃条件下煅烧2小时,自然冷却至室温后即可获得尺寸为200nm左右的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

[0098] 图1为实施例1制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的XRD图谱;图2为实施例1制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的SEM图。

[0099] 将所获得的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒作为镁空气电池阴极催化剂,进行ORR电化学性能测试,并对组装而成的镁空气电池进行放电性能测试,获得了良好的ORR性能、稳定性、电池放电电压平台和能量密度。

[0100] 实施例2

[0101] 一种 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,合成步骤分为(A)前驱体的制备和(B)前驱体的烧结两部分。

[0102] (A)前驱体的制备:

[0103] 第一、配制0.03mol/L的硝酸铜均匀溶液备用。

[0104] 第二、称量9.0mmol的柠檬酸钾添加到第一步所配制的200mL硝酸铜溶液中,常温下采用磁力搅拌30分钟,形成均匀混合溶液a。

[0105] 第三、配制200mL 0.02mol/L的钴氰化钾均匀溶液,作为溶液b。

[0106] 第四、将溶液b缓慢滴加到混合溶液a中,磁力搅拌30分钟,得到反应液,将反应液置于室温下陈化24小时,得到沉淀物。

[0107] 第五、将第四步所得沉淀物进行多次离心洗涤,然后在80℃进行干燥24小时,得到形貌为立方体、尺寸为1μm左右、化学式为 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的普鲁士蓝类似物前驱体。

[0108] (B) 前驱体的热处理:

[0109] 将上面步骤所得到的前驱体按 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 600°C 条件下煅烧2小时,自然冷却至室温后即可获得尺寸为 100nm 左右的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

[0110] 图3为实施例2制备得到的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的XRD图谱;图4为实施例2制备得到的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的SEM图。

[0111] 将所获得的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒作为镁空气电池阴极催化剂,进行ORR电化学性能测试,并组装而成的镁空气电池进行放电性能测试,获得了良好的ORR性能、稳定性、电池放电电压平台和能量密度。

[0112] 实施例3

[0113] 一种 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,合成步骤分为(A)前驱体的制备和(B)前驱体的烧结两部分。

[0114] (A) 前驱体的制备:

[0115] 第一、配制 0.03mol/L 的硝酸铜均匀溶液备用。

[0116] 第二、称量 9.0mmol 的柠檬酸钾添加到第一步所配制的 200mL 硝酸铜溶液中,常温下采用磁力搅拌30分钟,形成均匀混合溶液a。

[0117] 第三、配制 200mL 0.02mol/L 的钴氰化钾均匀溶液,作为溶液b。

[0118] 第四、将溶液b缓慢滴加到混合溶液a中,磁力搅拌30分钟,得到反应液,将反应液置于室温下陈化24小时,得到沉淀物。

[0119] 第五、将第四步所得沉淀物进行多次离心洗涤,然后在 80°C 进行干燥24小时,得到形貌为立方体、尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右、化学式为 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的普鲁士蓝类似物前驱体。

[0120] (B) 前驱体的热处理:

[0121] 将上面步骤所得到的前驱体按 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 800°C 条件下煅烧2小时,自然冷却至室温后即可获得尺寸为 500nm 左右的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。

[0122] 图5为实施例3制备得到的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的XRD图谱;图6为实施例3制备得到的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的SEM图。

[0123] 将所获得的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒作为镁空气电池阴极催化剂,进行ORR电化学性能测试,并组装而成的镁空气电池进行放电性能测试,获得了良好的ORR性能、稳定性、电池放电电压平台和能量密度。

[0124] 对比例1

[0125] 与实施例1不同的是,不进行步骤(B)。

[0126] 将所获得的普鲁士蓝类似物前驱体作为氧还原催化剂进行ORR电化学性能测试,并作为镁空气电池阴极催化剂所组装的空气电池进行放电性能测试。

[0127] 图7为对比例1制备得到的普鲁士蓝类似物前驱体的XRD图谱;图8为对比例1制备得到的普鲁士蓝类似物前驱体的SEM图。

[0128] 将实施例2获得的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒和对比例1得到的普鲁士蓝类似物前驱体,分别与粘结剂、造孔剂和炭黑溶解到有机溶剂中,搅拌24小时形成均匀的浆料,然后涂覆在疏水性导电碳纸上,干燥后作为镁空气电池的空气阴极, $3.5\text{wt}\%\text{NaCl}$ 为电解质溶液,采用镁合金作为阳极材料组装镁空气电池。

[0129] 测试上述两种空气电池的开路电压和工作电压,图9为实施例2制备得到的 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$

Co_3O_4 催化剂组装的空气电池开路电压, 经过30min运行后该空气电池开路电压稳定在1.76V左右; 图10为对比例1制备得到的前驱体催化剂组装而成的空气电池开路电压, 经过30min运行后该空气电池开路电压只有1.66V左右; 图11为实施例2制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 催化剂组装的空气电池工作电压, 该空气电池在 $1.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定放电56h后, 仍然保持1.25V左右的工作电压; 图12为对比例1制备得到的前驱体催化剂组装而成的空气电池工作电压, 该空气电池在 $1.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定放电56h后, 只能达到1.19V左右的工作电压。根据上述空气电池的放电性能的对比可知, 由实施例2制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 催化剂组装的空气电池比对比例1制备得到的前驱体催化剂组装的空气电池具有更优异的放电性能。这是由于实施例2制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 催化剂具有更小的晶粒尺寸和更大的比表面积, 在碱性和中性电解质中均表现出更优异的ORR性能。因此, 由实施例2制备得到的 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 催化剂组装的空气电池放电性能更优异。

[0130] 本申请提供了一种 $\text{CuO@Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒及其制备方法, 工艺简单, 成本低廉, 作为镁空气电池阴极催化剂催化性能优异, 可有效解决现有镁空气电池阴极的催化活性低和放电性能差的技术问题。

[0131] 最后应说明的是: 以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案, 而非对其限制; 尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解: 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换; 而这些修改或者替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

[0132] 此外, 本领域的技术人员能够理解, 尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征, 但是不同实施例的特征的组合意味着处于本申请的范围之内并且形成不同的实施例。例如, 在上面的权利要求书中, 所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本申请的总体背景技术的理解, 而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

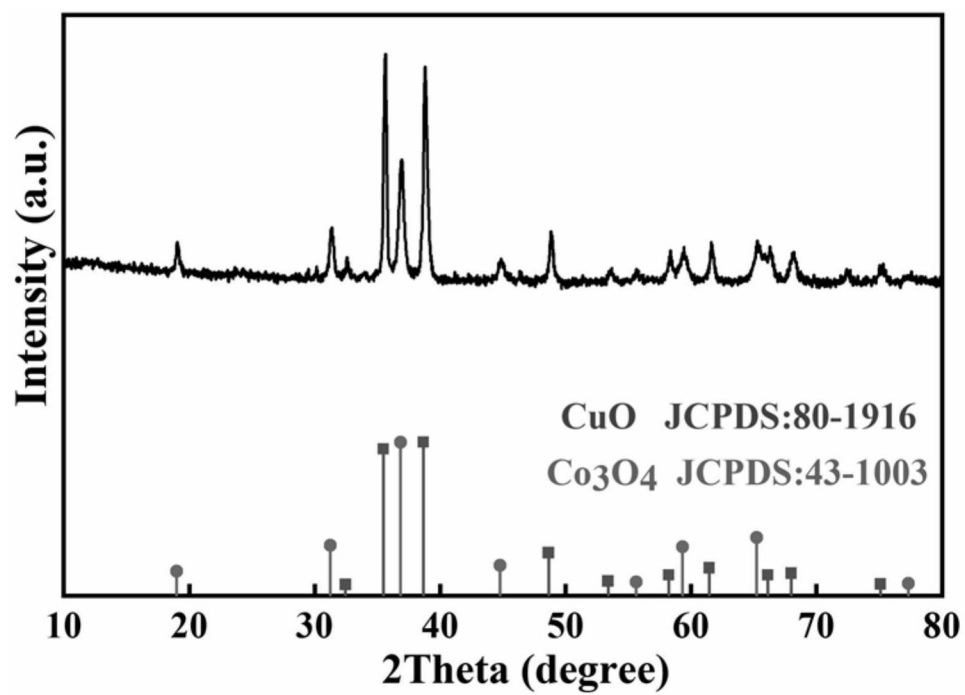


图1

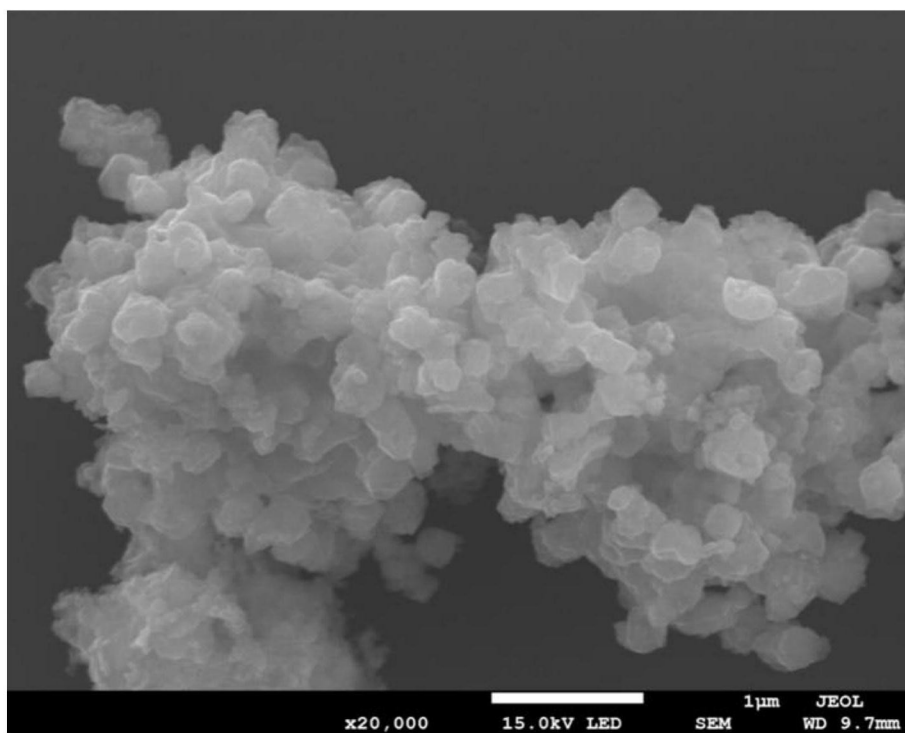


图2

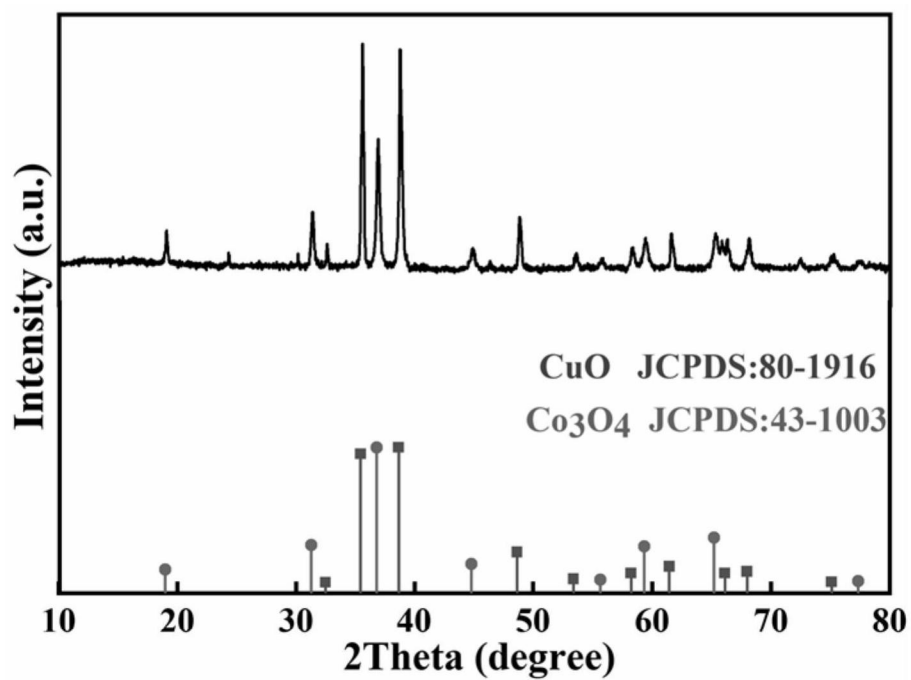


图3

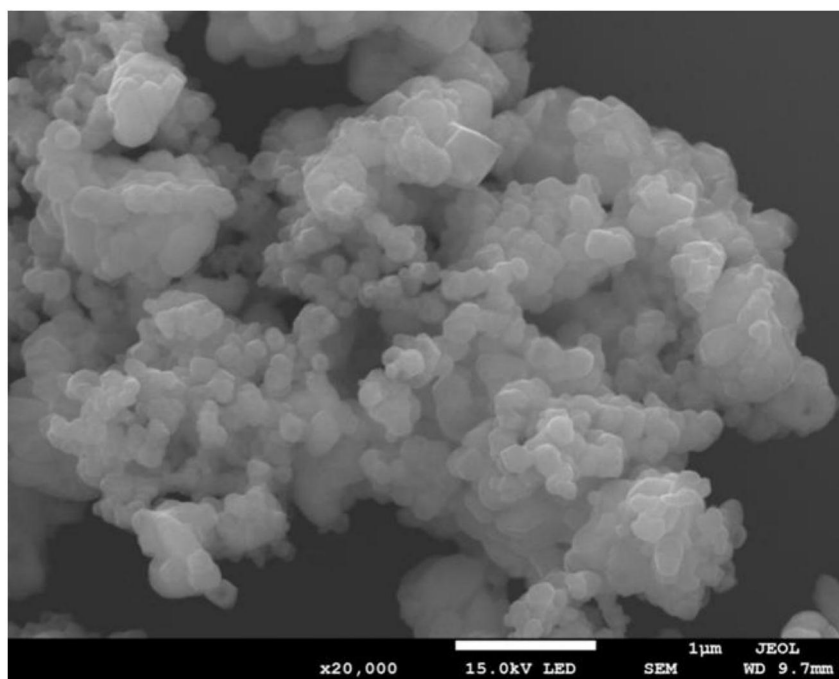


图4

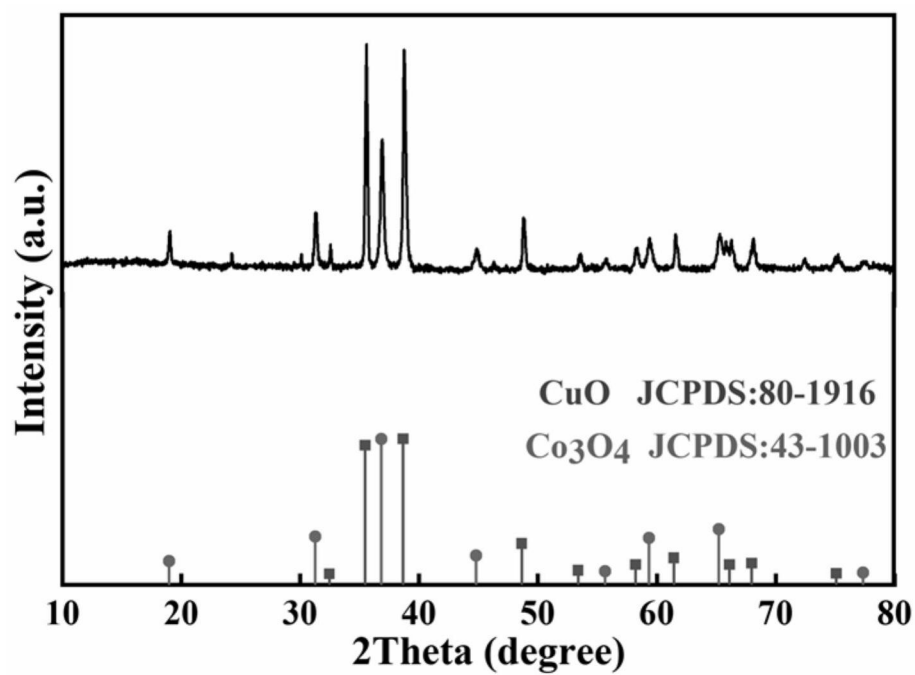


图5

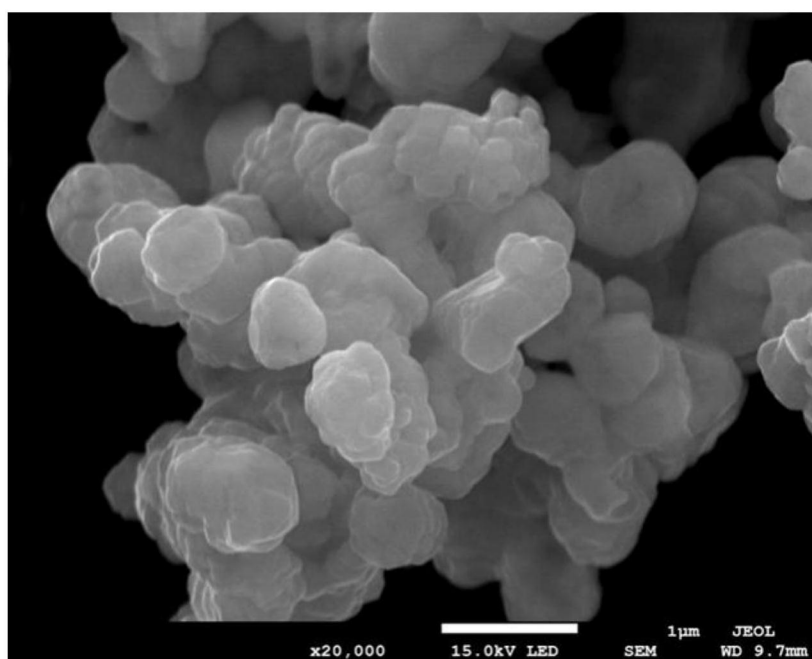


图6

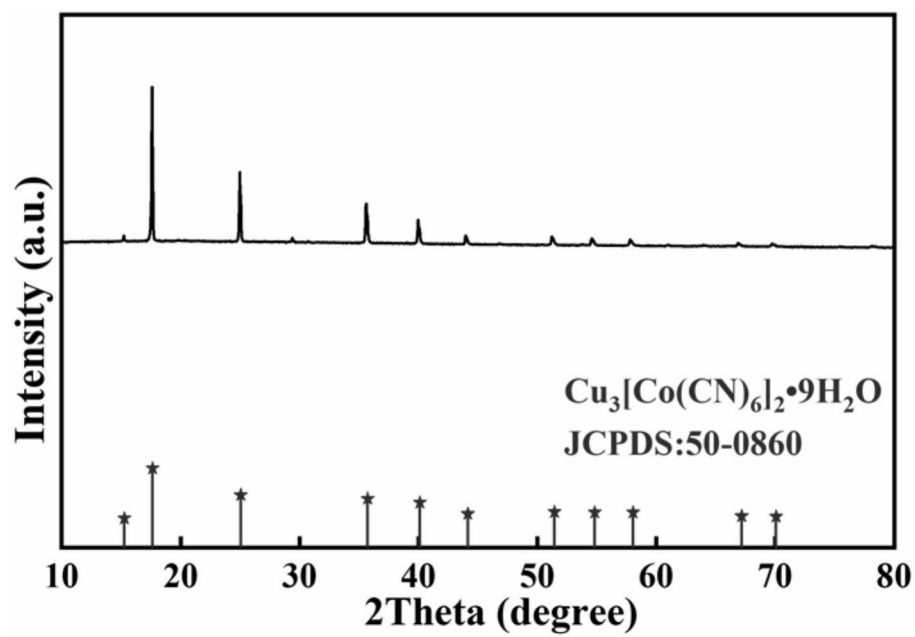


图7

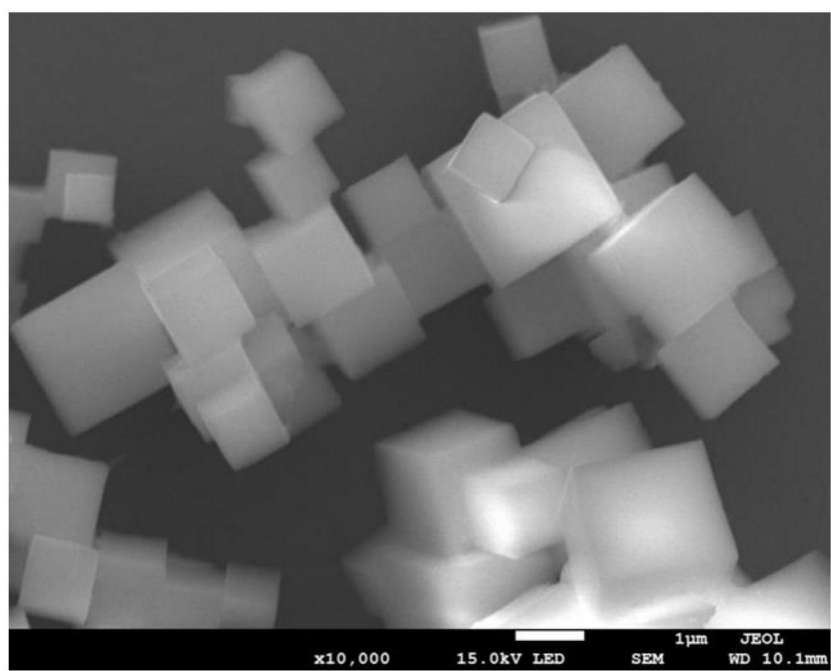


图8

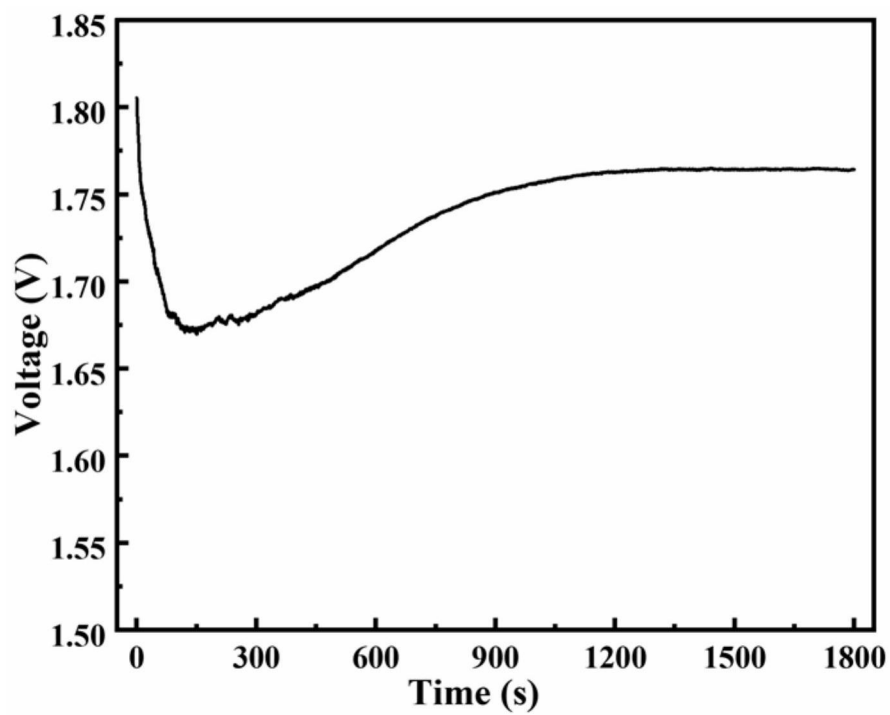


图9

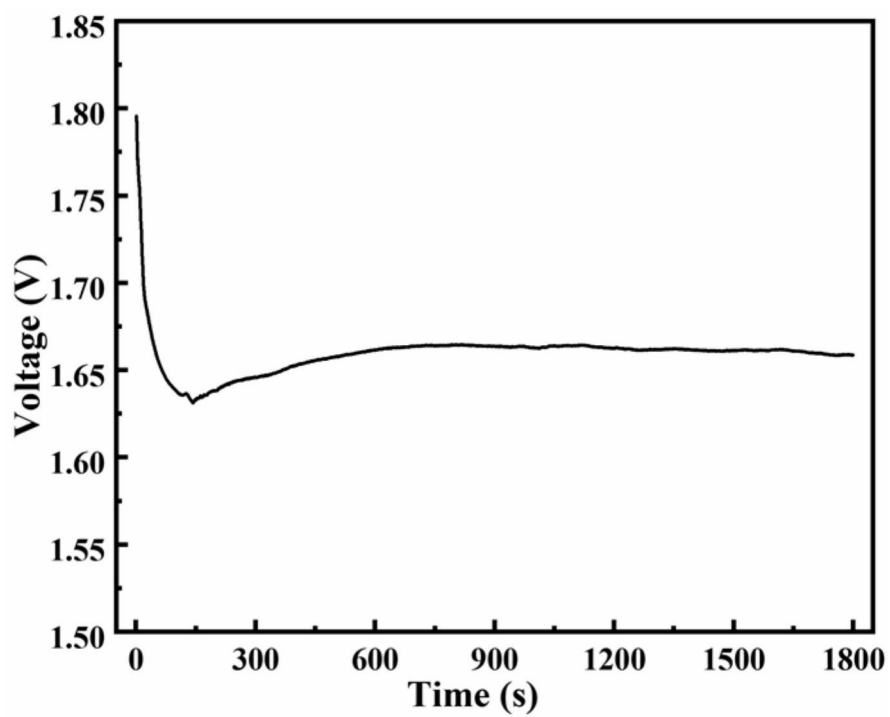


图10

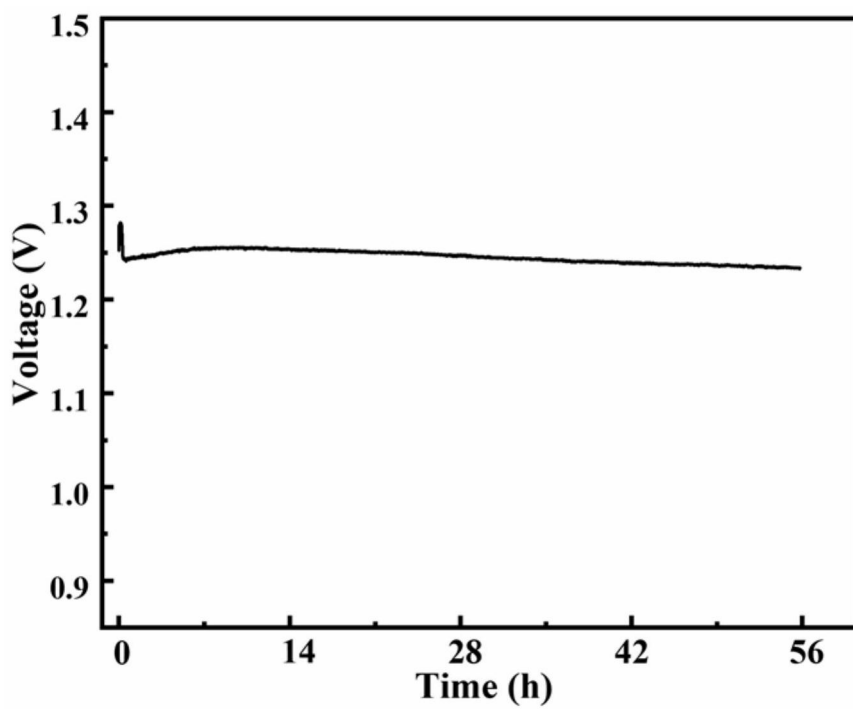


图11

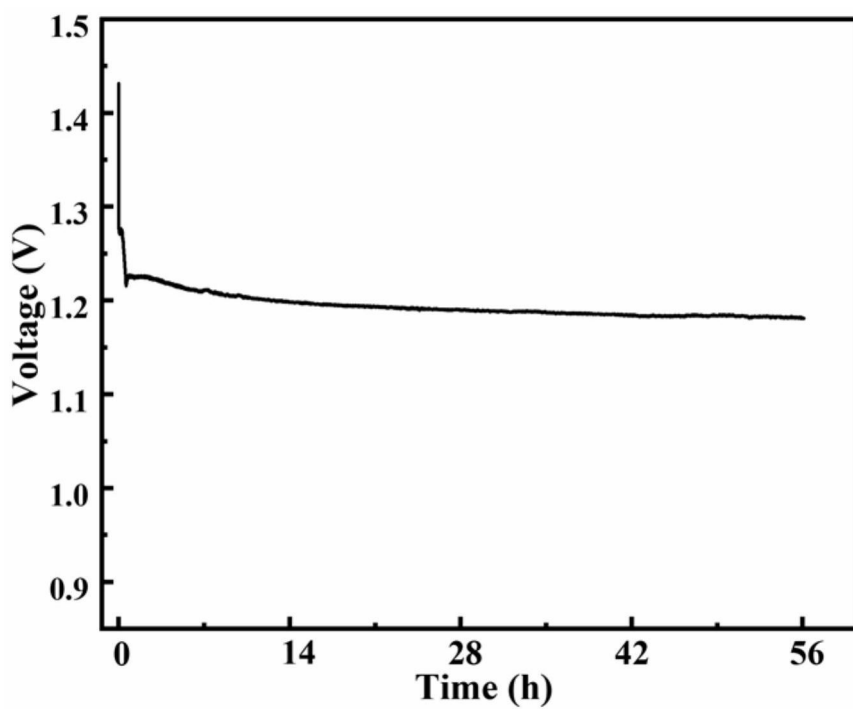


图12