



(21) 申请号 202111602204.9

(22) 申请日 2021.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114497828 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230000 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72) 发明人 刘星 龙君君 李郭威 高伟

(74) 专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所
(普通合伙) 34119

专利代理师 干桂花

(51) Int. Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106935869 A, 2017.07.07

CN 111744521 A, 2020.10.09

Rui Gao, Zhenzhong Yang et al..Enhancing the Catalytic Activity of Co3O4 for Li-O2Batteries through the Synergy of Surface/Interface/Doping Engineering.《ACS catalysis》.2018,第8卷 1995-1962.

Qin Wang, He Miao et al..One-Pot Synthesis of Co3O4/Ag Nanoparticles Supported on N-Doped Graphene as Efficient Bifunctional Oxygen Catalysts for Flexible Rechargeable Zinc-Air Batteries.《Chem. Eur.J.》.2018,第24卷 14821.

审查员 赵晗青

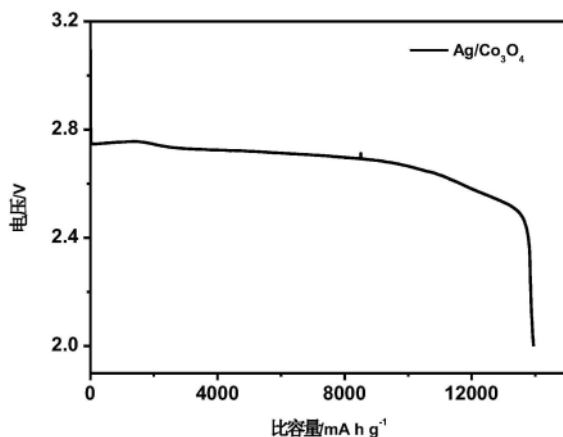
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料及其制备方法和在锂空气电池中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料及其制备方法和在锂空气电池中的应用,涉及锂空气电池技术领域,步骤如下:将Co-MOF-74材料煅烧,得到纺锤状的Co₃O₄;然后将Co₃O₄分散到去离子水和乙醇的混合液中,加入Ag(NO₃)₂,搅拌,然后转移至反应釜中进行水热反应,离心,洗涤,干燥,煅烧,即得。本发明以Co-MOF-74材料为基底制备了纺锤状Co₃O₄,纺锤状的形貌有利于离子与溶液液体的反应,增加导电性,使材料有更好的催化性能;并将单质Ag修饰到纺锤状Co₃O₄基体上,调节其界面工程,提高电子电导率,提供了更多的催化活性位点,将其作为锂空气电池正极催化剂时具有优异的催化性能,其首次放电比容量为13945mAh/g,在500mA/g电流密度下可以循环195圈,过电压维持在1.207V左右,性能优异。



1. 一种纺锤状 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 将0.3g 2,5-二羟基对苯二甲酸溶于75mL N,N-二甲基甲酰胺中,将0.5g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于5mL去离子水和5mL乙醇的混合溶液中,然后将其逐滴滴入2,5-二羟基对苯二甲酸的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌30min后,转移至100mL不锈钢特氟龙反应釜中,135℃水热反应24h,离心,进而用去离子水和乙醇洗涤三次,60℃干燥8h后,置于马弗炉中350℃退火4h,得到 Co_3O_4 材料;

(2) 将0.1g Co_3O_4 溶于15mL去离子水和15mL乙醇的混合液中,搅拌加入0.1g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$,继续搅拌30min,将其转移至50mL不锈钢特氟龙反应釜中,150℃水热反应12h,离心,洗涤,60℃干燥8h后,置于马弗炉中500℃退火3h即可。

2. 一种如权利要求1所述方法制备的纺锤状 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料。

3. 如权利要求2所述的纺锤状 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料在锂空气电池中作为正极催化剂的应用。

一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料及其制备方法和在锂空气电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂空气电池技术领域,尤其涉及一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料及其制备方法和在锂空气电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着社会的不断发展,环境问题日趋严峻,发展可持续、绿色新能源刻不容缓。相较于锂离子电池,锂空气电池具有超高的放电比能量,最高可达11400Wh kg⁻¹,被认为是最具发展潜力的高性能二次电池之一。很多学者对其进行了广泛的研究,但仍面临实际比容量较低、过电势较高和循环稳定性较差等挑战。开发高效双功能催化剂可以提高锂空气电池反应动力学,降低过电势,提高电池的倍率性能和循环性能。常用的催化剂主要有贵金属及其氧化物,碳材料,过渡金属氧化物等。贵金属及其氧化物催化性能好,但是高昂的价格限制了其大规模应用。碳材料导电性好,比表面积大,但是单一碳材料孔隙结构并不能很好的支持反应过程中的物质传输和反应产物的储存。过渡金属氧化物因为其低成本,高催化活性而受到研究者的追捧。

[0003] 卢等通过水热法合成通过水热法合成了不同长度的 α -MnO₂纳米线,显现出较高的放电比容量和良好的循环稳定性。杨等制备了CeO₂@NiCo₂O₄纳米线具有优异的ORR和OER双功能催化活性,当其作为催化剂用于锂空气电池时,电池的倍率性能得到了大幅提高。

[0004] 上述方法虽然有利于提高锂空气电池性能,但是制备方法繁杂,形貌调控难度高,难以进行大规模应用。开发高效且制备工艺简单的新催化剂材料,以提高锂空气电池的性能,具有重要的研究价值。

发明内容

[0005] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料及其制备方法和在锂空气电池中的应用,通过将单质Ag修饰到纺锤状Co₃O₄基体上,提供了更多的催化活性位点,将其作为锂空气电池正极催化剂时具有优异的催化性能。

[0006] 本发明提出的一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料的制备方法,步骤如下:将Co-MOF-74材料煅烧,得到纺锤状的Co₃O₄;然后将Co₃O₄分散到去离子水和乙醇的混合液中,加入Ag(NO₃)₂,搅拌,然后转移至反应釜中进行水热反应,离心,洗涤,干燥,煅烧,即得。

[0007] 优选地,将Co-MOF-74材料于340-380℃下煅烧3.5-4.5h。

[0008] 优选地,混合液中,去离子水和乙醇的体积比为1:1-3;Co₃O₄和Ag(NO₃)₂的质量比为2:1-3;将Co₃O₄分散到去离子水和乙醇的混合液中,料液比g/mL为0.1:20-50。

[0009] 优选地,于145-155℃下水热反应11-13h。

[0010] 优选地,于480-510℃下煅烧3-4h。

[0011] 优选地,Co-MOF-74材料的制备如下:将2,5-二羟基对苯二甲酸溶于N,N-二甲基甲酰胺中,得到2,5-二羟基对苯二甲酸溶液;将钴盐溶于去离子水和乙醇的混合溶液中,得到

钴盐溶液；将钴盐溶液滴加到2,5-二羟基对苯二甲酸溶液中，滴加完毕后搅拌混合，然后转移至反应釜中进行水热反应，离心，洗涤，干燥，得Co-MOF-74材料。

[0012] 优选地，N,N-二甲基甲酰胺、去离子水和乙醇的体积比为15:1:1；2,5-二羟基对苯二甲酸和N,N-二甲基甲酰胺的质量体积比g/mL为0.3-0.8:75；钴盐与去离子水和乙醇的混合溶液的料液比为0.5-1.0:10。

[0013] 优选地，于130-140℃下水热反应24h，离心，洗涤，于60℃下干燥8h。

[0014] 本发明还提出了一种采用上述方法制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料。

[0015] 本发明还提出了上述纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料在锂空气电池中作为正极催化剂的应用。

[0016] 与已有技术相比，本发明的有益效果体现在：

[0017] 1、本发明以Co-MOF-74材料为基底制备了纺锤状Co₃O₄，纺锤状的形貌有利于离子与溶液液体的反应，增加导电性，使材料有更好的催化性能。

[0018] 2、本发明于水热反应中加入无水乙醇，其不仅作为溶剂，还作为还原剂，在水热反应过程中，乙醇上的羟基形成氢过氧化物，将Ag⁺还原成Ag，从而将Ag修饰到纺锤状Co₃O₄基体上，调节其界面工程，工艺简单，提高电子电导率及催化活性，将其作为锂空气电池正极催化剂时具有优异的催化性能。

[0019] 3、本发明制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料在高纯氧条件下进行深度电池性能测试(2.0~4.5V)，其首次放电比容量为13945mAh/g，在500mA/g电流密度下可以循环195圈，过电压维持在1.207V左右，性能优异。

[0020] 4、本发明的制备工艺简单、成本低廉。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料的XPS图；

[0022] 图2为本发明实施例1制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料的SEM图；

[0023] 图3为本发明实施例1制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料组装的锂空气电池的首次充放电性能图；

[0024] 图4为本发明实施例1制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料组装的锂空气电池的循环性能图；

[0025] 图5为本发明实施例1制备的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料组装的锂空气电池的过电压图。

具体实施方式

[0026] 下面，通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料的制备，步骤如下：

[0029] (1) 将0.3g 2,5-二羟基对苯二甲酸溶于75mL N,N-二甲基甲酰胺中，将0.5g Co(NO₃)₂·6H₂O溶于5mL去离子水和5mL乙醇的混合溶液中，然后将其逐滴滴入2,5-二羟基对苯二甲酸的N,N-二甲基甲酰胺溶液中，搅拌30min后，转移至100mL不锈钢特氟龙反应釜中，135℃水热反应24h，离心，进而用去离子水和乙醇洗涤三次，60℃干燥8h后，置于马弗炉中

350°C退火4h,得到 Co_3O_4 材料;

[0030] (2)将0.1g Co_3O_4 溶于15mL去离子水和15mL乙醇的混合液中,搅拌加入0.1g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$,继续搅拌30min,将其转移至50mL不锈钢特氟龙反应釜中,150°C水热反应12h,离心,洗涤,60°C干燥8h后,置于马弗炉中500°C退火3h即可,即获得单质Ag修饰的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料。

[0031] 图1为本实施例制得的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料的X射线光电子能谱分析(XPS),可以看出所得材料为单质Ag修饰纺锤状 Co_3O_4 。

[0032] 图2为本实施例制得的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料的扫描电镜图(SEM),可以看出复合材料是片状材料表面覆盖着单质Ag。

[0033] 将本实施例制得的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料作为锂空气电池正极催化剂材料,与锂片组装成扣式锂空气电池,组装方法参见如下:该电池的制备方法是将含有60%KB,30%催化剂材料和10%的PVDF的均浆加入到碳纸集电极上,然后在真空干燥箱中60°C干燥12h。干燥后的催化剂在碳纸上的净质量约为0.3~0.5mg。以锂箔为阳极,平铺上玻璃纤维分离器,滴加110 μL 电解液,再加上带有催化剂的碳纸,最后以泡沫镍为填充物盖上阴极仪器,在充满氩气的手套箱中完成电池组装。

[0034] 图3为本实施例的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料组装的锂空气电池的首次充放电性能图,可以看出其在100mA $\text{g}_{\text{carbon}}^{-1}$ 的恒流放电密度下,首次放电比容量达到13954mA h $\text{g}_{\text{carbon}}^{-1}$ 。

[0035] 图4为本实施例的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料组装的锂空气电池的循环性能图,可以看出其在500mA $\text{g}_{\text{carbon}}^{-1}$ 的恒流放电密度下,可以循环195圈,表现出良好的循环稳定性。

[0036] 图5为本实施例的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料组装的锂空气电池的过电压图,可以看出其在100mA $\text{g}_{\text{carbon}}^{-1}$ 的恒流放电密度下,过电压约为1.207V。

[0037] 实施例2

[0038] 一种纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料的制备,与实施例1相比,区别仅在于:步骤(1)中2,5-二羟基对苯二甲酸的质量为0.5g。

[0039] 经测试,基于本实施例的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料组装的采用锂空气电池,在500mA g^{-1} 的恒流放电密度下,可以循环96圈。

[0040] 实施例3

[0041] 一种纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料的制备,与实施例1相比,区别仅在于:步骤(1)中Co盐为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0042] 经测试,基于本实施例的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料组装的采用锂空气电池,在500mA g^{-1} 的恒流放电密度下,可以循环123圈。

[0043] 实施例4

[0044] 一种纺锤状Ag/ Co_3O_4 的Li-O₂电池催化剂的制备,与实施例1相比,区别仅在于:步骤(2)不同,具体如下:(2)将0.1g Co_3O_4 溶于10mL去离子水和30mL乙醇的混合液中,搅拌加入0.05g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$,继续搅拌30min,将其转移至50mL不锈钢特氟龙反应釜中,145°C水热反应13h,离心,洗涤,60°C干燥8h后,置于马弗炉中480°C退火3h即可,即获得单质Ag修饰的纺锤状Ag/ Co_3O_4 复合材料。

[0045] 经测试,基于本实施例的 Co_3O_4 材料组装的采用锂空气电池,在500mA g^{-1} 的恒流放

电密度下,可以循环117圈。

[0046] 实施例5

[0047] 一种纺锤状Ag/Co₃O₄的Li-O₂电池催化剂的制备,与实施例1相比,区别仅在于:步骤(2)不同,具体如下:(2)将0.1g Co₃O₄溶于15mL去离子水和30mL乙醇的混合液中,搅拌加入0.15g Ag(NO₃)₂,继续搅拌30min,将其转移至50mL不锈钢特氟龙反应釜中,155℃水热反应11h,离心,洗涤,60℃干燥8h后,置于马弗炉中510℃退火4h即可,即获得单质Ag修饰的纺锤状Ag/Co₃O₄复合材料。

[0048] 经测试,基于本实施例的Co₃O₄材料组装的采用锂空气电池,在500mA g⁻¹的恒流放电密度下,可以循环138圈。

[0049] 对比例1

[0050] 一种纺锤状Co₃O₄的制备,与实施例1相比,区别仅在于:不包括步骤(2)。

[0051] 本实施例按实施例1相同的方法制备Co₃O₄材料,不复合单质Ag,直接基于其组装锂空气电池。

[0052] 经测试,基于本实施例的Co₃O₄材料组装的采用锂空气电池,在500mA g⁻¹的恒流放电密度下,可以循环87圈。

[0053] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

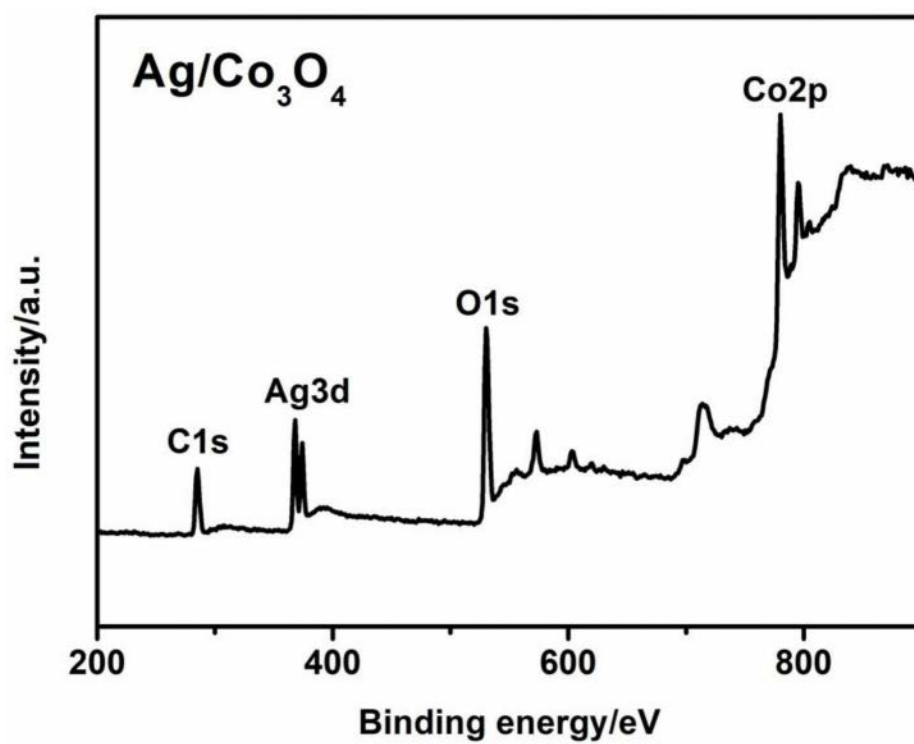


图1

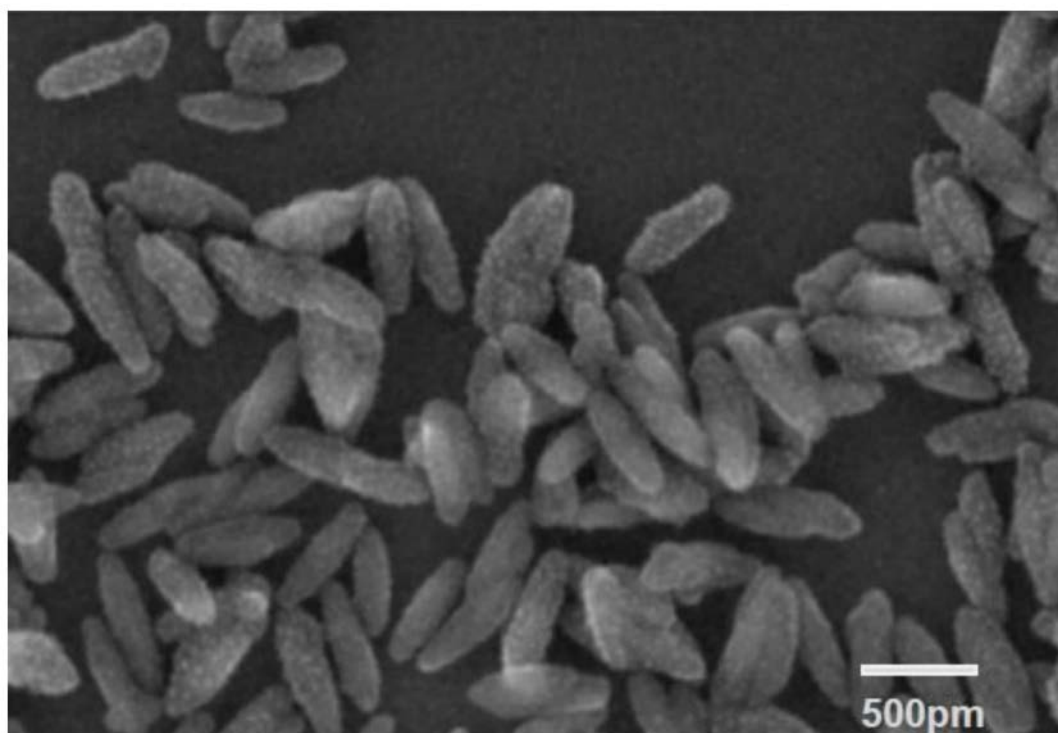


图2

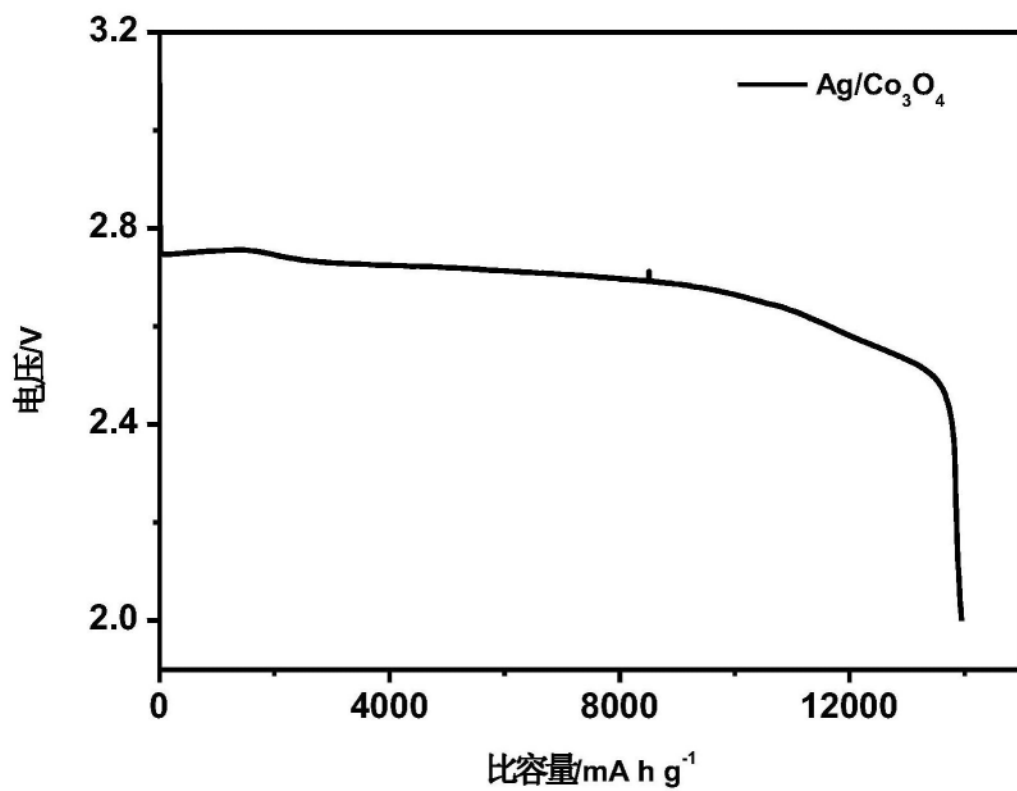


图3

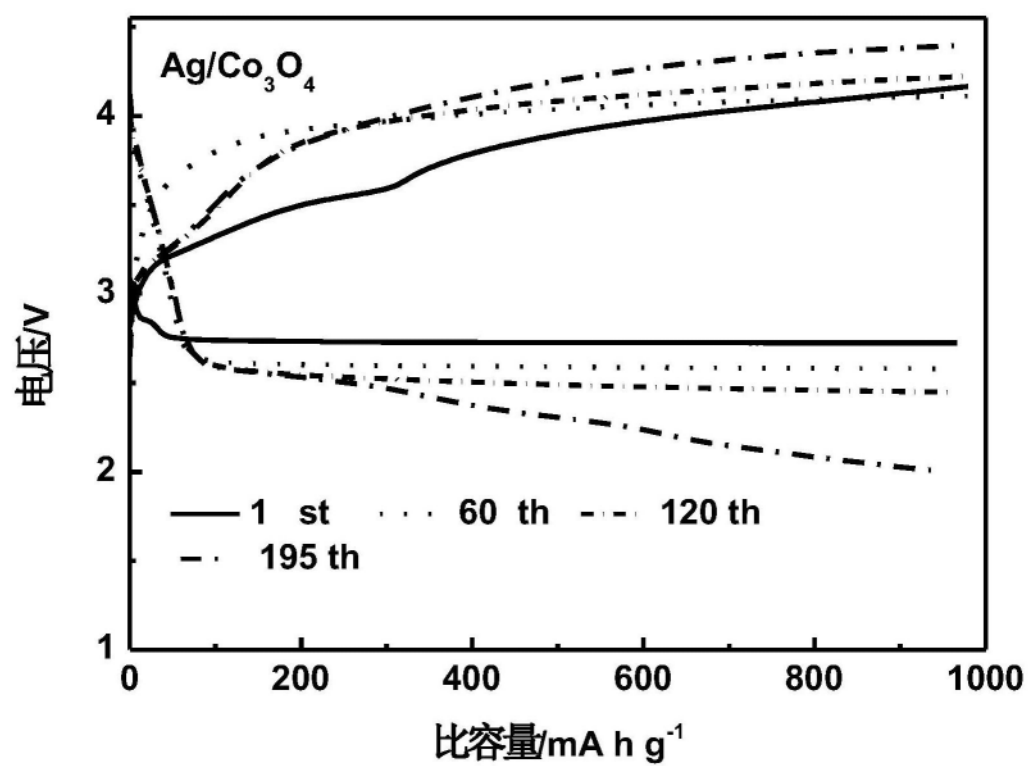


图4

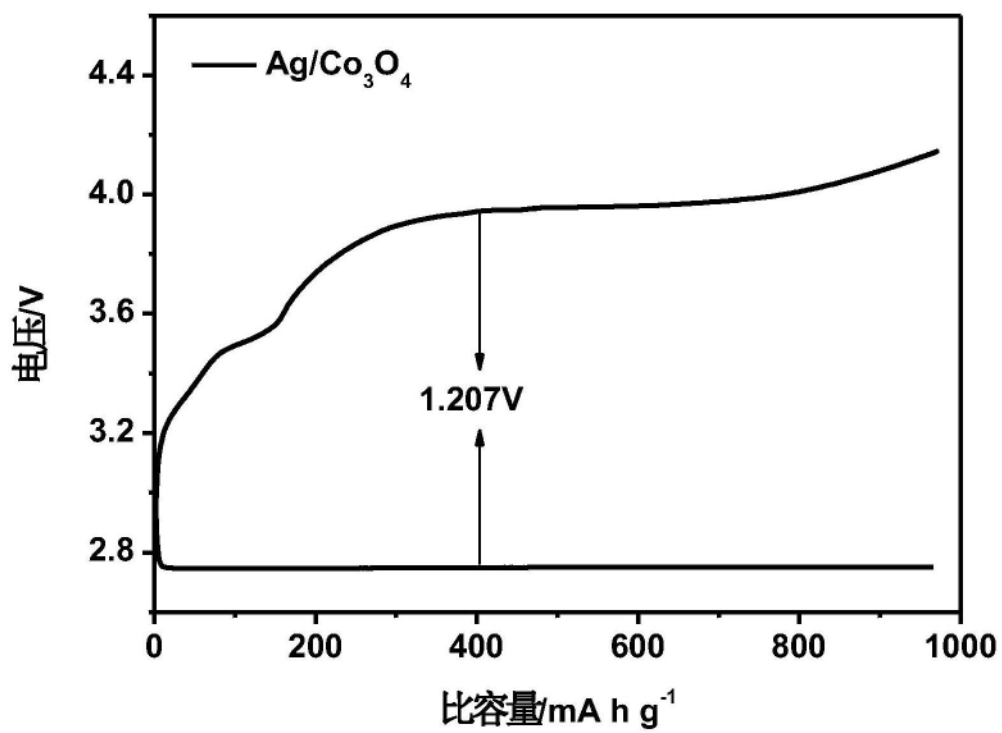


图5