



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972155 B

(45)授权公告日 2019.08.20

(21)申请号 201710159402.X

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.03.17

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972155 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东南大学
路2号

(72)发明人 陈金喜 刘诗新

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/52(2010.01)

(56)对比文件

CN 104659358 A,2015.05.27,

CN 105271364 A,2016.01.27,

CN 104659358 A,2015.05.27,

Feng Zou等.Metal Organic Frameworks
Derived Hierarchical Hollow NiO/Ni/
Graphene Composites for Lithium and
Sodium Storage.《ACS NANO》.2015,(第10期),
377-386.

审查员 梁锦娟

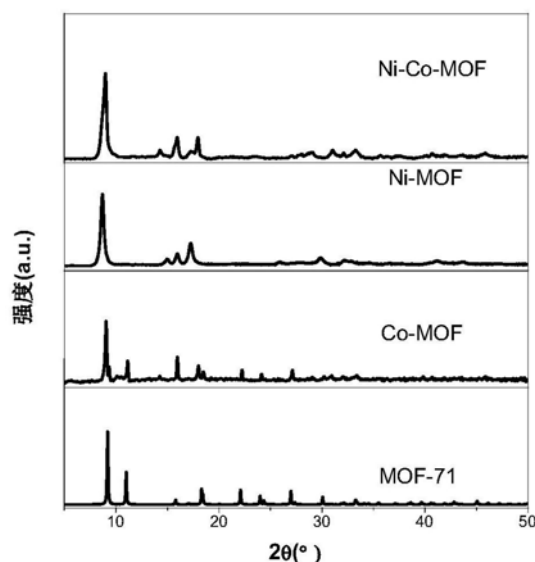
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种基于MOFs的双金属氧化物及制备方法
和应用

(57)摘要

本发明公开了一种空心球状纳米级双金属氧化物及制备和应用方法,该制备方法包括:1)通过溶剂热法合成淡黄色前驱体Ni-Co-MOF;2)将淡黄色粉末在空气氛围下煅烧得到具有空心球状结构的纳米级双金属氧化物。通过该方法制得的双金属氧化物材料具有特殊的中空结构,且颗粒较小呈纳米级,极大地缩短了锂离子的嵌入/脱嵌过程,且通过两种金属之间的协同作用,有效解决了过渡金属氧化物作为锂电负极材料体积变化较大的问题。与传统的石墨电极相比,该材料在作为锂离子电池的负极材料使用时,表现出较高的比容量和良好的倍率性能,对合成具有优良电容性能材料的工业化生产的拓展具有重要意义。



1. 一种基于MOFs的双金属氧化物,其特征在于,所述双金属氧化物为NiO/NiCo₂O₄;是以MOFs为前驱体制备而得,材料保持了MOFs所特有的多孔性;

其中:所述的双金属氧化物由一个个粒径为50-60nm的纳米颗粒聚集形成的粒径为400-500nm的空心球结构。

2. 一种如权利要求1所述的基于MOFs的双金属氧化物的制备方法,其特征在于:该制备方法包括以下步骤:

1) 将Co源和Ni源与配位剂及表面活性剂溶解在溶剂DMF/乙醇中混合,形成混合溶液,超声波处理10-30min;所述Co源为Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni源为Ni(NO₃)₂·6H₂O;所述配位剂为对苯二甲酸H₂BDC;所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮PVP;

2) 将以上得到的混合溶液转移至聚四氟乙烯釜中,将聚四氟乙烯釜放在烘箱里,设置烘箱温度110-170℃,反应时间8-24h;

3) 将步骤2)所得的溶液自然冷却至室温,离心、洗涤,在60℃中真空干燥至恒重,得到淡黄色粉末;离心转速为5000-6500r/min,离心时间为3-10min,用乙醇洗涤2-6次;

4) 将所得淡黄色粉末在空气中煅烧,得到黑色粉末,即为具有空心球结构的纳米级双金属氧化物。

3. 根据权利要求2中所述的基于MOFs的双金属氧化物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述配位剂与Co(NO₃)₂·6H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O的摩尔比值为0.1-5。

4. 根据权利要求2中所述的基于MOFs的双金属氧化物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述溶剂DMF与乙醇的体积比值为0.5-5。

5. 根据权利要求2中所述的基于MOFs的双金属氧化物的制备方法,其特征在于:步骤4)中所述煅烧温度为350-550℃,煅烧时间为1-2h,升温速率为1-5℃/min。

6. 一种如权利要求1所述的基于MOFs的双金属氧化物的应用,其特征在于:应用在可充锂离子电池中。

一种基于MOFs的双金属氧化物及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双金属氧化物纳米材料,具体地,涉及一种基于MOFs的空心球状纳米级双金属氧化物及制备方法和应用,属于化工应用技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着不可再生能源化石燃料的储量逐渐减少,可再生新型能源(风能、水能、海洋能、潮汐能、太阳能和生物质能)逐渐成为科研工作者研究探索的热点,有效可靠的储能技术应运而生。其中,锂离子电池因具有较高的开路电压、使用寿命长、能量密度大、无记忆效应、绿色环保、自放电率小以及可快速充放电等优点而被广泛研究。在锂离子电池中,以过渡金属氧化物 MO_x ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 和 Fe 等)作为锂离子电池的负极材料因其理论比容量较高而受到很多科研工作者的重视。该类负极材料的理论比容量为传统负极材料石墨的2-3倍,其中四氧化三钴(Co_3O_4)的理论比容量高达 $890\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,氧化镍(NiO)理论比容量为 $718\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0003] 有研究表明,过渡金属氧化物作为锂离子电池的负极材料虽然可以获得很高的首次充放电容量,然而,随着充放电的进行,其自身的弱导电性和体积发生很大变化,从而使得其循环寿命短,容量衰减严重以及在高倍率下容量极低。因此,对过渡金属氧化物进行复合以及对其结构和形貌的调控,获得具有更高性能的过渡金属氧化物是本领域急需解决的技术问题。

[0004] 近几年,双金属氧化物甚至是多金属氧化物逐渐被研究者们合成。2016年,Xu等人基于一种 Zn-Co-MOF 合成了三维纳米片状的 $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$,该材料在电流密度 $2\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时循环250圈仍有 $1016\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量;2016年,Li等人基于 MOF-74 合成了棒状的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$,在循环200圈后比容量仍可保持在 $1410\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见,通过两种金属的协同作用可以有效增强电池的比容量和循环稳定性,在提高电池的电化学性能方面有很大潜力,目前对这一方面的研究仍然较少。

发明内容

[0005] 技术问题:

[0006] 1.本发明的第1个目的是提供一种具有优良电化学特性的空心球状纳米级双金属氧化物材料。

[0007] 2.本发明的第2个目的是上述材料的制备方法。

[0008] 3.本发明的第3个目的是上述材料的应用。

[0009] 技术方案:本发明的一种空心球状纳米级双金属氧化物 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$;是以MOFs为前驱体制备而得,材料保持了MOFs所特有的多孔性和较高的比表面积;

[0010] 所述的双金属氧化物由一个个粒径为50-60nm左右的纳米颗粒聚集形成的粒径为400-500nm的空心球结构;

[0011] 本发明的空心球状纳米级双金属氧化物的制备方法包括以下步骤:

[0012] 1) 将Co源和Ni源与配位剂及表面活性剂溶解在DMF/乙醇中混合,形成混合溶液,超声波处理10-30min;

[0013] 2) 将以上得到的混合溶液转移至聚四氟乙烯釜中,将聚四氟乙烯釜放在烘箱里,设置烘箱温度110-170℃,反应时间8-24h;

[0014] 3) 将步骤2) 所得的溶液自然冷却至室温,离心、洗涤,在60℃中真空干燥至恒重,得到淡黄色粉末;

[0015] 4) 将所得淡黄色粉末在空气中煅烧,得到黑色粉末,即为具有空心球结构的纳米级双金属氧化物。

[0016] 其中:

[0017] 步骤1) 中所述Co源为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ni源为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;所述配位剂为对苯二甲酸 H_2BDC ;所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮PVP;所述配体、金属盐的摩尔比值为0.1-5;所述溶剂DMF与乙醇的体积比值为0.5-5;

[0018] 步骤3) 中离心转速为5000-6500r/min,离心时间为3-10min,用乙醇洗涤2-6次;

[0019] 步骤4) 中所述煅烧温度为350-550℃,煅烧时间为1-2h,升温速率为1-5℃/min;

[0020] 本发明的空心球状纳米级双金属氧化物材料在可充锂离子电池中的应用。

[0021] 有益效果:本发明涉及的基于MOFs的双金属氧化物具有以下几处突出优点:(1) 该材料以MOFs为前驱体,可以很好保持MOFs的原有形貌,并保留了其多孔性和较高的比表面积,在作为电极材料时可以增加电极材料与电解液的接触面积和提供更多的活性位点;(2) 采用双金属氧化物作为电极材料,可以使循环过程中电极材料与 Li^+ 的反应以分段的方式进行,从而有效减小电极材料的体积变化;(3) 该材料粒径呈纳米级,且具有空心球结构,在脱锂/嵌锂过程中有效缩短 Li^+ 的传输距离,提高其充放电比容量;(4) 将该材料作为锂离子电池负极材料进行电化学性能测试,相对于传统的石墨电极,表现出较高的比容量和良好的倍率性能,具有一定的工业应用价值;(5) 该合成方法的产率较高。

附图说明

[0022] 图1是检测A1的前驱体的X射线衍射光谱图;

[0023] 图2是检测A1的X射线衍射光谱图;

[0024] 图3是检测A1的前驱体的放大8000倍下的扫描电镜图;

[0025] 图4是检测A1的放大25000倍下的扫描电镜图;

[0026] 图5是检测A1的放大100000倍下的扫描电镜图;

[0027] 图6是检测A1的恒流充放电循环曲线图;

[0028] 图7是检测A1的倍率循环曲线图。

具体实施方式

[0029] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0030] 实施例1:

[0031] 1) 将1mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2mmol H_2BDC 和0.5mmol PVP加入30mLDMF/乙醇的混合溶液中(体积比为2:1),超声30min;

[0032] 2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在最优温度120℃下反应24h;

[0033] 3) 将上述溶液自然冷却至室温,5000r/min离心,并乙醇洗涤3次,然后在60℃温度中真空干燥至恒重,得到淡黄色粉末;

[0034] 4) 将所得淡黄色粉末在空气中煅烧,得到黑色粉末,即为具有空心球结构的纳米级双金属氧化物材料A1,煅烧温度为500℃,煅烧时间为2h,升温速率为2℃/min。

[0035] 实例1的检测结果如下:

[0036] (1) 通过对A1的前驱体进行X射线衍射光谱检测,结果见图1,将图1与MOF-71的晶体衍射数据对照可知,单纯的Co-MOF与MOF-71的图谱基本一致,但随着Ni元素的加入,一些峰向左发生微小位移甚至消失,这可以归因于Ni²⁺的粒子直径大于Co²⁺的,从而使衍射峰发生位移;

[0037] (2) 通过对A1进行X射线衍射光谱检测,结果见图2,将图2与标准卡片对照可知,该双金属氧化物为NiO/NiCo₂O₄;

[0038] (3) 通过对A1的前驱体进行扫描电镜检测,结果见图3,由图3可知,所制备的前驱体呈微球状,且形貌均一,分散均匀;

[0039] (4) 通过对A1进行扫描电镜检测,结果见图4、图5,由图可知,该材料是由一个个纳米颗粒聚集形成的空心球结构,颗粒尺寸为50-60nm,空心球直径为400-500nm;

[0040] (5) 通过对A1在电流密度为100mAh · g⁻¹时经过100次循环充放电检测,结果见图6,由图6可知,充放电100次后A1的容量仍能达到920mAh · g⁻¹,说明该材料具有良好的循环稳定性;

[0041] (6) 通过对A1进行充放电倍率循环检测,结果见图7,由图7可知,A1在电流密度为800mAh · g⁻¹的条件下,容量仍能达到630mAh · g⁻¹,说明该材料具有良好的倍率性能。

[0042] 实施例2:

[0043] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A2,所不同的步骤是1) 将1mmol Co(NO₃)₂ · 6H₂O、0mmol Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、2mmol H₂BDC和0.5mmol PVP加入30mLDMF/乙醇的混合溶液中(体积比为2:1);

[0044] 实施例3:

[0045] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A3,所不同的步骤是1) 将0mmol Co(NO₃)₂ · 6H₂O、2mmol Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、2mmol H₂BDC和0.5mmol PVP加入30mLDMF/乙醇的混合溶液中(体积比为2:1);

[0046] 实施例4:

[0047] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A4,所不同的步骤是1) 将0.5mmol Co(NO₃)₂ · 6H₂O、1mmol Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、1mmol H₂BDC和0.5mmol PVP加入30mLDMF/乙醇的混合溶液中(体积比为2:1);

[0048] 实施例5:

[0049] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A5,所不同的步骤是1) 将0.25mmol Co(NO₃)₂ · 6H₂O、0.5mmol Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、0.5mmol H₂BDC和0.5mmol PVP加入30mL DMF/乙醇的混合溶液中(体积比为2:1);

[0050] 实施例6:

[0051] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A6,所不同的

步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度110℃下反应24h;

[0052] 实施例7:

[0053] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A7,所不同的步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度130℃下反应24h;

[0054] 实施例8:

[0055] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A8,所不同的步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度140℃下反应24h;

[0056] 实施例9:

[0057] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A9,所不同的步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度150℃下反应24h;

[0058] 实施例10:

[0059] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A10,所不同的步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度120℃下反应12h;

[0060] 实施例11:

[0061] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A11,所不同的步骤是2) 将上述溶液转移至50mL聚四氟乙烯釜中,在温度120℃下反应8h;

[0062] 实施例12:

[0063] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A12,所不同的步骤是4) 中煅烧温度为400℃;

[0064] 实施例13:

[0065] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A13,所不同的步骤是4) 中煅烧温度为450℃;

[0066] 实施例14:

[0067] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A14,所不同的步骤是4) 中煅烧温度为550℃;

[0068] 实施例15:

[0069] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A15,所不同的步骤是4) 中煅烧温度为600℃;

[0070] 实施例16:

[0071] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A16,所不同的步骤是4) 中升温速率为1℃/min;

[0072] 实施例17:

[0073] 按照实施例1的方法制备具有空心球结构的纳米级NiO/NiCo₂O₄材料A17,所不同的步骤是4) 中升温速率为5℃/min;

[0074] 材料A1-A17的具体实施条件见下表:

[0075]

材料	探究因素	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (h)	煅烧温度 ($^{\circ}\text{C}$)	煅烧升温 速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
A1	金属盐 浓度	1	2	120	24	500	2
A2		1	0	120	24	500	2
A3		0	2	120	24	500	2
A4		0.5	1	120	24	500	2
A5		0.25	0.5	120	24	500	2
A6	反应温度	1	2	110	24	500	2
A7		1	2	130	24	500	2
A8		1	2	140	24	500	2
A9		1	2	150	24	500	2
A10	反应时间	1	2	120	12	500	2
A11		1	2	120	8	500	2
A12	煅烧温度	1	2	120	24	400	2
A13		1	2	120	24	450	2
A14		1	2	120	24	550	2
A15		1	2	120	24	600	2
A16	升温速率	1	2	120	24	500	1
A17		1	2	120	24	500	5

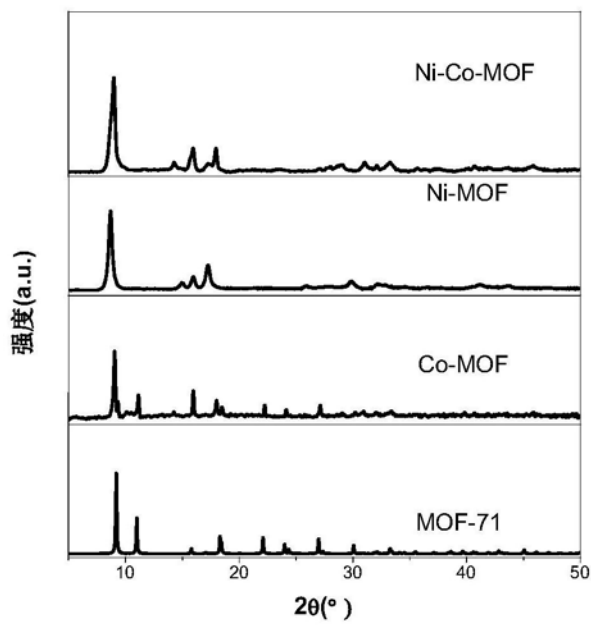


图1

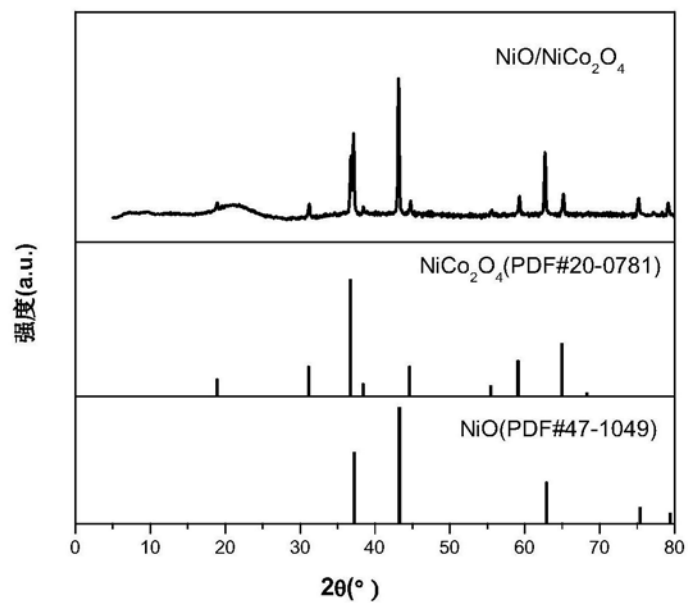


图2

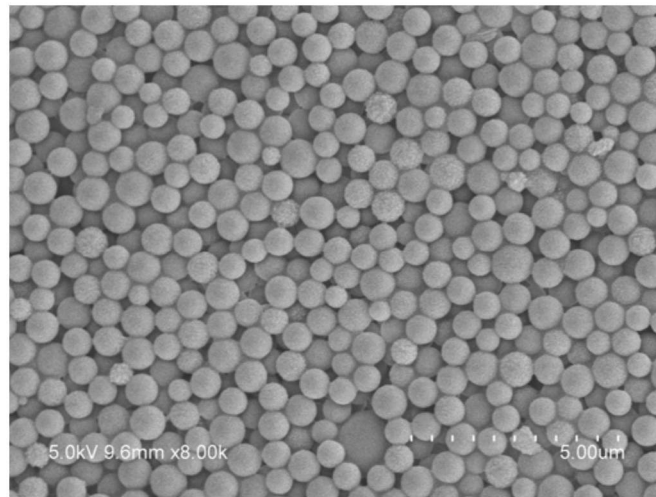


图3

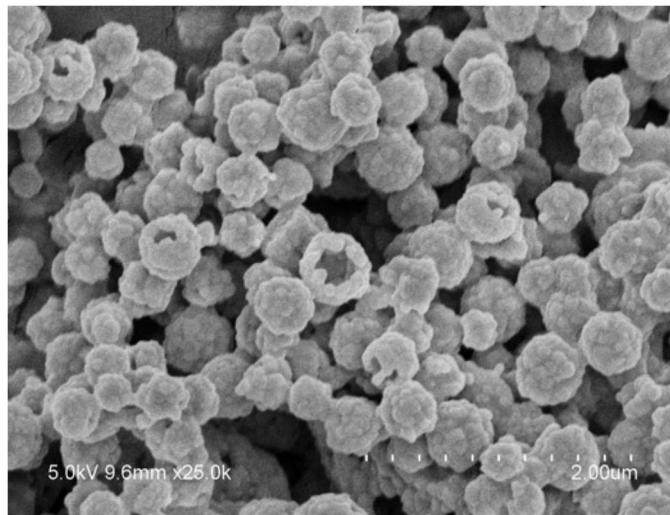


图4

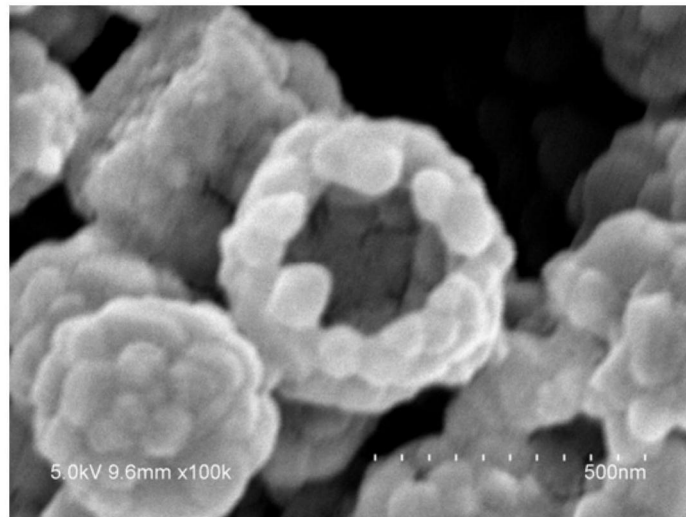


图5

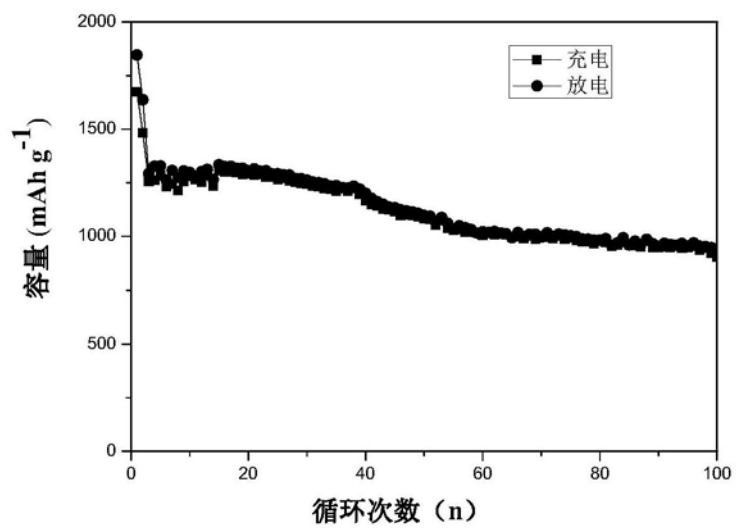


图6

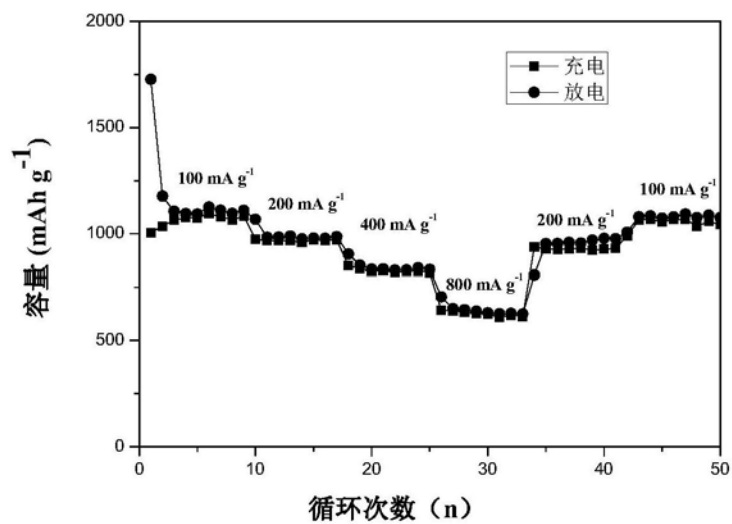


图7