



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105680010 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201610031157.X

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2016.01.18

H01M 4/52(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/30(2006.01)

申请公布号 CN 105680010 A

审查员 李根

(43)申请公布日 2016.06.15

(73)专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 杨春成 李苗苗 张冬梅 荆文涛
金波 郎兴友 蒋青

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任
公司 22201

代理人 朱世林

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

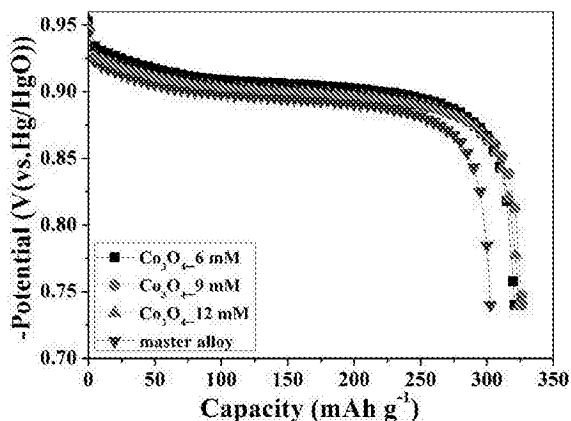
权利要求书1页 说明书5页 附图8页

(54)发明名称

通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量
和高倍率放电性能的方法及应用

(57)摘要

本发明涉及一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法。通过简单的水热法制备了HSAs/ Co_3O_4 复合材料。具体制备步骤如下:a、在氩气保护条件下,通过电弧炉熔炼稀土元素和其他金属元素,获得其铸锭;b、将铸锭在氩气保护气氛下退火并机械研磨得到合金粉末,其平均颗粒直径为 $50\mu\text{m}$;c、简单的水热方法制备HSAs/ Co_3O_4 复合材料。与单独的储氢合金相比,该复合材料作为镍氢电池的负极其最大放电容量从 302.62 增加到 326.37mAh g^{-1} ,高倍率放电性能也得到提高,在放电电流密度为 3000mA g^{-1} 时,放电容量从 40.88 增加到 59.01mAh g^{-1} 。本发明为进一步提高镍氢电池的综合性能提供了新的途径。



1. 一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法,包括以下步骤:

a、在高纯氩气气氛中通过电弧熔炼的方法熔炼纯度 $\geq 99.5\%$ 的镧、铈、钇、镍、钴、锰、铝,得到其铸锭;

b、将铸锭在氩气保护气氛下退火并机械研磨得到母合金粉末,其平均颗粒直径为 $50\mu\text{m}$;

c、将合金粉加入聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中,将 $6\sim 12\text{mM Co}(\text{NO}_3)_2$, $2\sim 4\text{mM}$ 的CTAB, $5\sim 10\text{ml}$ 超纯水, $25\sim 35\text{ml}$ 乙醇的混合物混合均匀后加入反应釜中,将密封的反应釜放入 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 电烘箱中保温 $90\sim 100\text{min}$,在合金粉表面原位生长 Co_3O_4 ,得到的HSAs/ Co_3O_4 复合材料用水和乙醇清洗,用滤纸过滤,然后在真空干燥箱中干燥。

2. 根据权利要求1所述的通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法,其特征在于,所述步骤a中铸锭的成分为 AB_5 、 AB_2 或 AB_3 型储氢合金。

3. 根据权利要求1中所述的一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法,得到的HSAs/ Co_3O_4 复合材料,其作为电极材料进行电化学测试,包括以下步骤:

a、先将 $0.25\sim 0.255\text{g}$ 活性材料,即HSAs/ Co_3O_4 复合材料或母合金,与 $1.0\sim 1.02\text{g}$ 羰基镍粉混合均匀,再由压片机在 $8\sim 20\text{MPa}$ 的压力下压制成直径为 $10\sim 15\text{mm}$ 的电极片,将电极浸在 $25\sim 35\text{wt}\%$ 的KOH溶液中 $2\sim 4\text{h}$,使其在电化学测试前完全浸湿;

b、电化学测试是在一个标准的三电极系统中进行的,其中步骤a中制备的电极作为工作电极,烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极作为对电极,汞/氧化汞(Hg/HgO)电极作为参比电极, $25\sim 35\text{wt}\%$ 的KOH溶液作为电解质;

c、用所述HSAs/ Co_3O_4 复合电极作为工作电极进行放电容量测试是在电池测试系统(ARBIN BT-2000)上进行的,在室温 25°C 条件下,电极以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度充电 7.5h ,静置 30min ,然后以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度放电至截止电压相对于 Hg/HgO 参比电极达到 -0.74V ,循环4次进行活化,达到最大放电容量 C_{max} ;

d、完全活化后,进行高倍率放电性能测试,电极以 300mA g^{-1} (1C)的电流密度充电,然后以 $300, 600, 900, 1200, 1500, 2400, 3000\text{mA g}^{-1}$ (10C)的电流密度分别放电至截止电压: $-0.65, -0.6, -0.5, -0.45, -0.4, -0.35, -0.3\text{V}$,该截止电压是相对于 Hg/HgO 参比电极;

e、电化学性能测试是在IVIUM电化学工作站上进行的,在相对于开路电位(OCP)的振幅为 5mV 时进行交流阻抗测试,测试的频率范围由 100kHz 至 5mHz ;在 50% 放电深度条件下,在相对于OCP的电势扫描范围为 -5 至 5mV 时,进行扫速为 0.05mV/s 的线性极化曲线测试;在 50% 放电深度条件下,在相对于OCP的电势扫描范围为 0 至 1.5V 时,进行扫速为 5mV/s 的阳极极化曲线测试;在 100% 充电状态下,在相对于 Hg/HgO 的 $+500\text{mV}$ 的电势阶跃下,进行 4000s 的电流-时间曲线的测试;

f、制备的储氢合金与 Co_3O_4 复合材料(HSAs/ Co_3O_4)作为镍氢电池的负极,与储氢合金(HSAs)相比,该复合材料电极其最大放电容量从 302.62 增加到 326.37mAh g^{-1} ,高倍率放电性能也得到提高,在放电电流密度为 3000mA g^{-1} 时,放电容量从 40.88 增加到 59.01mAh g^{-1} 。

通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法及应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及在储氢合金表面原位复合 Co_3O_4 的制备方法及其作为镍氢电池负极材料的应用。

背景技术：

[0002] 由于镍-金属氢化物 (Ni-MH) 电池的环境友好性、安全性和广泛的温度适应性,已被广泛应用于便携式电子器件、电动汽车、军事装备等。然而,近年来随着能量存储装置,如超级电容器,锂离子电池和燃料电池的不断发展和市场对高性能电池需求的不断增加,镍氢电池的能量密度和功率密度需要进一步提高,以增强其在电池市场的竞争性。镍氢电池的电化学性能主要取决于其负极HSAs的性能。因此如何提高HSAs的性能,如放电容量、高倍率放电性能等得到了越来越多的关注。据文献报导,一些过渡族金属氧化物 (RuO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 和 Co_3O_4) 可以作为催化剂来提高HSAs的吸放氢动力学特性。在这些氧化物中, Co_3O_4 已被广泛应用于催化领域,如氢析出反应、氧还原反应、葡萄糖氧化等。但是在HSAs粉中直接掺 Co_3O_4 粉的方法使得 Co_3O_4 的利用率下降,对电池性能的提升有限。如果能在储氢合金 (HSAs) 的表面原位生长 Co_3O_4 ,对提高其催化效率,提高电极的电化学反应动力学性能应该有显著的效果。

发明内容：

[0003] 该发明涉及一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法。通过水热法制备了HSAs/ Co_3O_4 复合材料。该复合材料独特的结构特性使其具有较快的电子和离子传输速度,从而提高了其高倍率放电性能和放电容量。

[0004] 本发明涉及一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法。

[0005] 具体内容如下：

[0006] 一种通过原位复合 Co_3O_4 提高储氢合金放电容量和高倍率放电性能的方法,包括以下步骤：

[0007] a、在高纯氩气气氛中通过电弧熔炼的方法熔炼纯度 ≥ 99.5 的镧、铈、钇、镍、钴、锰、铝,得到其铸锭；

[0008] b、将铸锭在氩气保护气氛下退火并机械研磨得到母合金粉末,其平均颗粒直径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ ；

[0009] c、将合金粉加入聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中,将 $6\sim 12\text{mM}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $2\sim 4\text{mM}$ 的CTAB, $5\sim 10\text{ml}$ 超纯水, $25\sim 35\text{ml}$ 乙醇的混合物混合均匀后加入反应釜中。将密封的反应釜放入 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 电烘箱中保温 $90\sim 100\text{min}$,在合金粉表面原位生长 Co_3O_4 。得到的HSAs/ Co_3O_4 复合材料用水和乙醇清洗,用滤纸过滤,然后在真空干燥箱中干燥。

[0010] 所述步骤a中铸锭的成分不仅仅局限于 AB_5 ,也可以是 AB_2 , AB_3 型储氢合金。

[0011] 所述的储氢合金与 Co_3O_4 复合材料($\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$),其作为电极材料进行电化学测试,包括以下步骤:

[0012] a、先将0.25~0.255g活性材料,即 $\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料或母合金,与1.0~1.02g羰基镍粉混合均匀,再由压片机在8~20MPa的压力下压制直径为10~15mm的电极片,将电极浸在25~35wt%的KOH溶液中2~4h,使其在电化学测试前完全浸湿;

[0013] b、电化学测试是在一个标准的三电极系统中进行的,其中步骤a中制备的电极作为工作电极,烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极作为对电极,汞/氧化汞(Hg/HgO)电极作为参比电极,25~35wt%的KOH溶液作为电解质;

[0014] c、用所述 $\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合电极作为工作电极进行放电容量测试是在电池测试系统(ARBIN BT-2000)上进行的。在室温25℃条件下,电极以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度充电7.5h,静置30min,然后以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度放电至截止电压相对于 Hg/HgO 参比电极达到-0.74V,循环4次进行活化,达到最大放电容量 C_{max} ;

[0015] d、完全活化后,进行高倍率放电性能测试,电极以 300mA g^{-1} (1C)的电流密度充电,然后以300,600,900,1200,1500,2400,3000 mA g^{-1} (10C)的电流密度分别放电至截止电压:-0.65,-0.6,-0.5,-0.45,-0.4,-0.35,-0.3V,该截止电压是相对于 Hg/HgO 参比电极;

[0016] e、电化学性能测试是在IVIUM电化学工作站上进行的。在相对于OCP的振幅为5mV时进行交流阻抗测试,测试的频率范围由100kHz至5mHz;在50%放电深度条件下,在相对于OCP的电势扫描范围为-5至5mV时,进行扫速为0.05mV/s的线性极化曲线测试;在50%放电深度条件下,在相对于OCP的电势扫描范围为0至1.5V时,进行扫速为5mV/s的阳极极化曲线测试;在100%充电状态下,在相对于 Hg/HgO 的+500mV的电势阶跃下,进行4000s的电流-时间曲线的测试;

[0017] f、制备的储氢合金与 Co_3O_4 复合材料($\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$)作为镍氢电池的负极,与储氢合金(HSAs)相比,该复合材料电极其最大放电容量从302.62增加到326.37 mAh g^{-1} ,高倍率放电性能也得到提高,在放电电流密度为3000 mA g^{-1} 时,放电容量从40.88增加到59.01 mAh g^{-1} 。

[0018] 本发明的技术效果是:

[0019] 本发明所制得的储氢合金与 Co_3O_4 复合材料($\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$),由于其中纳米片状的 Co_3O_4 可降低电极的内阻和电化学反应中的极化,而且合金表面的 Co_3O_4 层的催化活性可以得到充分利用,提高了对吸/放氢过程的催化作用以及电化学反应的动力学性能。

附图说明:

[0020] 图1、电流密度为 60mA g^{-1} 时的放电曲线。

[0021] 图2、 $\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备示意图。

[0022] 图3、母合金及 $\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料的XRD衍射图谱。

[0023] 图4、 $\text{HSAs}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料的拉曼光谱。

[0024] 图5、 Co_3O_4 _6mM复合材料的SEM照片。

[0025] 图6、 Co_3O_4 _9mM复合材料的SEM照片。

[0026] 图7、 Co_3O_4 _12mM复合材料的SEM照片。

[0027] 图8、母合金的SEM照片。

- [0028] 图9、 Co_3O_4 的TEM照片。
- [0029] 图10、 Co_3O_4 的HRTEM照片。
- [0030] 图11、不同放电电流密度下的放电容量曲线。
- [0031] 图12、在50%放电深度下的电化学阻抗图谱。
- [0032] 图13、在50%放电深度下的线性极化曲线。
- [0033] 图14、在50%放电深度下的阳极极化曲线。
- [0034] 图15、阳极电流密度在100%充电状态下的放电电流-时间曲线。

具体实施方式：

[0035] 现将本发明的实施例述于后：

[0036] 实施例

[0037] 本实施例中的制备过程和步骤如下：

[0038] (1) 在高纯氩气氛中通过电弧熔炼的方法熔炼纯度 ≥ 99.5 的镧、铈、钇、镍、钴、锰、铝，得到其铸锭；将铸锭在氩气保护气氛下退火并机械研磨得到母合金的粉末，其平均颗粒直径为 $50\mu\text{m}$ ；将合金粉加入聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，将 $6\text{mM Co}(\text{NO}_3)_2$ ， 2mM 的CTAB， 5ml 超纯水， 30ml 乙醇的混合物混合均匀后加入反应釜中。为了优化复合材料中 Co_3O_4 的量，制备了不同 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的复合材料， 9mM 和 $12\text{mM Co}(\text{NO}_3)_2$ 也分别用于复合材料的制备。将密封的反应釜放入 180°C 电烘箱中保温 90min ，在合金粉表面原位生长 Co_3O_4 。得到的HSAs/ Co_3O_4 复合材料用水和乙醇清洗，用滤纸过滤，然后在真空干燥箱中干燥；

[0039] (2) 将 0.25g 活性材料，即HSAs/ Co_3O_4 复合材料或母合金，与 1.0g 羰基镍粉混合均匀，再由压片机在 8MPa 的压力下压制成直径为 15mm 的电极片，将电极浸在 $30\text{wt}\%$ 的KOH溶液中 3h ，使其在电化学测试前完全浸湿；将此电极片作为工作电极，烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极作为对电极，汞/氧化汞(Hg/HgO)电极作为参比电极， $30\text{wt}\%$ 的KOH溶液作为电解质，组成标准的三电极系统进行电化学测试；

[0040] (3) 用所述HSAs/ Co_3O_4 复合电极作为工作电极进行放电容量测试是在电池测试系统(ARBIN BT-2000)上进行的。在室温 25°C 条件下，电极以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度充电 7.5h ，静置 30min ，然后以 60mA g^{-1} (0.2C)的电流密度放电至截止电压相对于Hg/HgO参比电极达到 -0.74V ，循环4次进行活化，达到最大放电容量 C_{max} ；完全活化后，进行高倍率放电性能测试，电极以 300mA g^{-1} (1C)的电流密度充电，然后以 $300, 600, 900, 1200, 1500, 2400, 3000\text{mA g}^{-1}$ (10C)的电流密度分别放电至截止电压： $-0.65, -0.6, -0.5, -0.45, -0.4, -0.35, -0.3\text{V}$ ，该截止电压是相对于Hg/HgO参比电极；

[0041] (4) 电化学性能测试是在IVIUM电化学工作站上进行的。在相对于OCP的振幅为 5mV 时进行交流阻抗测试，测试的频率范围由 100kHz 至 5mHz ；在50%放电深度条件下，在相对于OCP的电势扫描范围为 -5 至 5mV 时，进行扫速为 0.05mV/s 的线性极化曲线测试；在50%放电深度条件下，在相对于OCP的电势扫描范围为 0 至 1.5V 时，进行扫速为 5mV/s 的阳极极化曲线测试；在100%充电状态下，在相对于Hg/HgO的 $+500\text{mV}$ 的电势阶跃下，进行 4000s 的电流-时间曲线的测试。

[0042] HSAs/ Co_3O_4 复合材料的形貌和结构表征：

[0043] 图3为母合金及HSAs/ Co_3O_4 复合材料的XRD衍射图谱，可以看出所有样品都保持着

CaCu₅类型的六方结构,没有Co₃O₄的特征峰,这主要是由于复合材料中Co₃O₄的含量太少,通过ICP测试,Co₃O₄_6mM,Co₃O₄_9mM和Co₃O₄_12mM中Co₃O₄的含量分别为1.28,1.46和2.03wt%。图4为HSAs/Co₃O₄复合材料的拉曼光谱,可以看出特征峰94,482,524,619和691cm⁻¹分别是F_{2g},E_g,F_{2g},F_{2g}和A_{1g}振动模式,对应着尖晶石结构的Co₃O₄。图5-8为Co₃O₄_6mM,Co₃O₄_9mM和Co₃O₄_12mM复合材料以及母合金的扫描电镜(SEM)照片。与母合金光滑的表面形貌相比,复合材料中纳米片层状的Co₃O₄均匀垂直地生长在合金表面。由图5-7可以看出,随着Co(NO₃)₂浓度的增加,Co₃O₄片层的长度和宽度逐渐减小。Co₃O₄_6mM,Co₃O₄_9mM和Co₃O₄_12mM复合材料中纳米片层的长度分别为200-400,100-250和60-100nm,而宽度分别为15-25,12-20和8-13nm。这主要是由于,随着Co(NO₃)₂浓度的增加,Co₃O₄在合金表面的形核位点增加,形核半径减小,有利于形成更小尺寸的纳米片层。图9为Co₃O₄的低倍TEM照片,可以看出Co₃O₄为二维薄片状结构,与SEM照片一致。图10为Co₃O₄的HRTEM照片,图中(400),(311)和(220)晶面的间距分别为0.204,0.246和0.288nm,与Co₃O₄的尖晶石结构一致。

[0044] 在室温条件下,母合金与HSAs/Co₃O₄复合材料的电化学性能表征:

[0045] 进行电化学测试时,复合材料和母合金电极都比较容易活化,循环4周即可达到最大放电容量。图1为在放电电流密度为60mA g⁻¹的条件下,母合金和HSAs/Co₃O₄复合材料的放电容量曲线。可以看出,与母合金相比,复合材料电极具有较平坦且较长的放电电压平台。Co₃O₄_6mM,Co₃O₄_9mM和Co₃O₄_12mM复合材料电极对应的放电容量分别为320.78,326.37和324.04mAh g⁻¹,均比母合金电极的放电容量高。这主要是由于Co₃O₄对电极表面的Volmer反应具有催化作用,有利于提高电极表面的氢原子浓度,促进氢原子向储氢合金内部的扩散,进而提高电极的放电容量。图11为不同电流密度下的放电容量曲线,可以看出,在不同电流密度下,复合材料均具有更好的高倍率放电性能。图12为在50%放电深度下的电化学阻抗图谱,可以看到每个图谱均由高频区的两个半圆和低频区的一条直线组成。小的和大的半圆分别反映的是合金颗粒之间或者合金颗粒和集流器之间的接触电阻(R_c)以及电极的电荷转移电阻(R_{ct})。由图可知,HSAs/Co₃O₄复合材料电极的R_c和R_{ct}值均比母合金的小。而对于复合材料,随着Co(NO₃)₂浓度的增加,R_c减小,其值分别为190,188和170mΩ,R_{ct}先减小后增大,其值分别为350,323和345mΩ。图13为在50%放电深度下的线性极化曲线,表面交换电流密度值I₀可以由图中直线的斜率计算得到。复合材料电极的I₀值较大,即在近于平衡状态下其电化学反应速度要比母合金电极更快。复合材料电极的I₀值随着Co(NO₃)₂浓度的增加先增大后减小,其值分别为121.08,129.32和122.26mA g⁻¹,均高于母合金的I₀值105.61mA g⁻¹。图14为在50%放电深度下的阳极极化曲线,在阳极极化过程中,随着过电势的增加,电流密度不断增大,达到最大值,该值定义为极限电流密度(I_L)。I_L与氢原子在合金内部的扩散速度有关,I_L值越大,氢原子的扩散速度也越大。由图可知Co₃O₄_9mM复合材料具有最大的I_L值,最快的氢原子扩散速度。图12为电势阶跃图,可以看出,起始阶段,电流密度急剧下降,随着时间的延长,电流密度呈线性缓慢下降。通过拟合图中的线性部分可以计算得到HSAs/Co₃O₄复合电极的氢原子扩散系数(D_H)。随着Co(NO₃)₂浓度增加,D_H先增加再减小,其值分别为1.39,1.60和1.56×10⁻¹⁰cm²s⁻¹,都比母合金电极的D_H值1.15×10⁻¹⁰cm²s⁻¹大。综上,Co₃O₄_9mM复合材料具有最快的电极表面电化学反应速度和合金内部氢原子扩散速度。与储氢合金相比,该复合材料作为镍氢电池的负极,其最大放电容量从302.62增加到326.37mAh g⁻¹,高倍率放电性能也得到提高,在放电电流密度为3000mA g⁻¹时,放电容量从

40.88增加到59.01mAh g⁻¹。本发明为进一步提高镍氢电池的综合性能提供了新的途径。

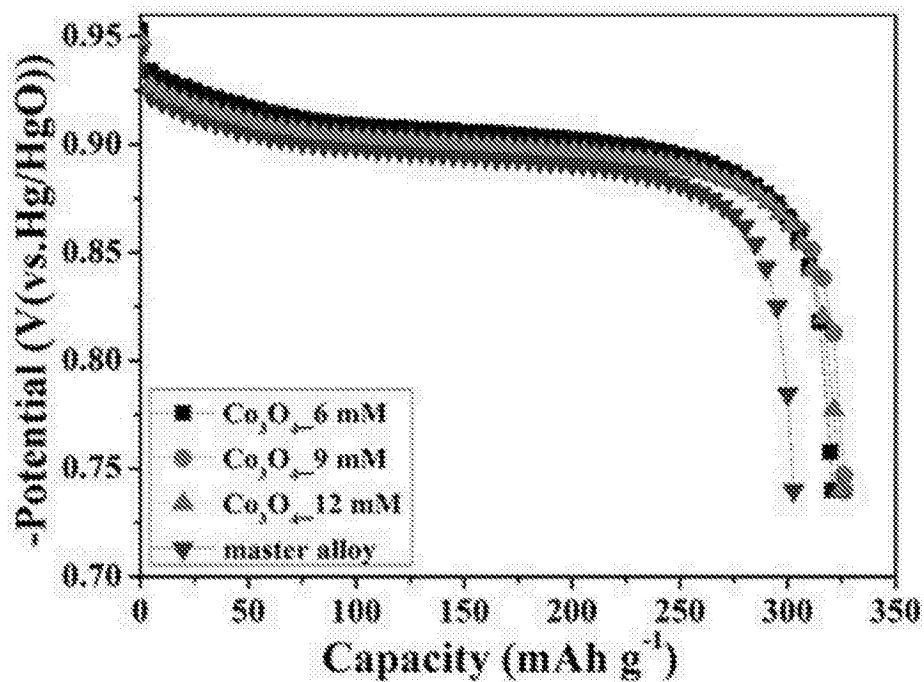


图1

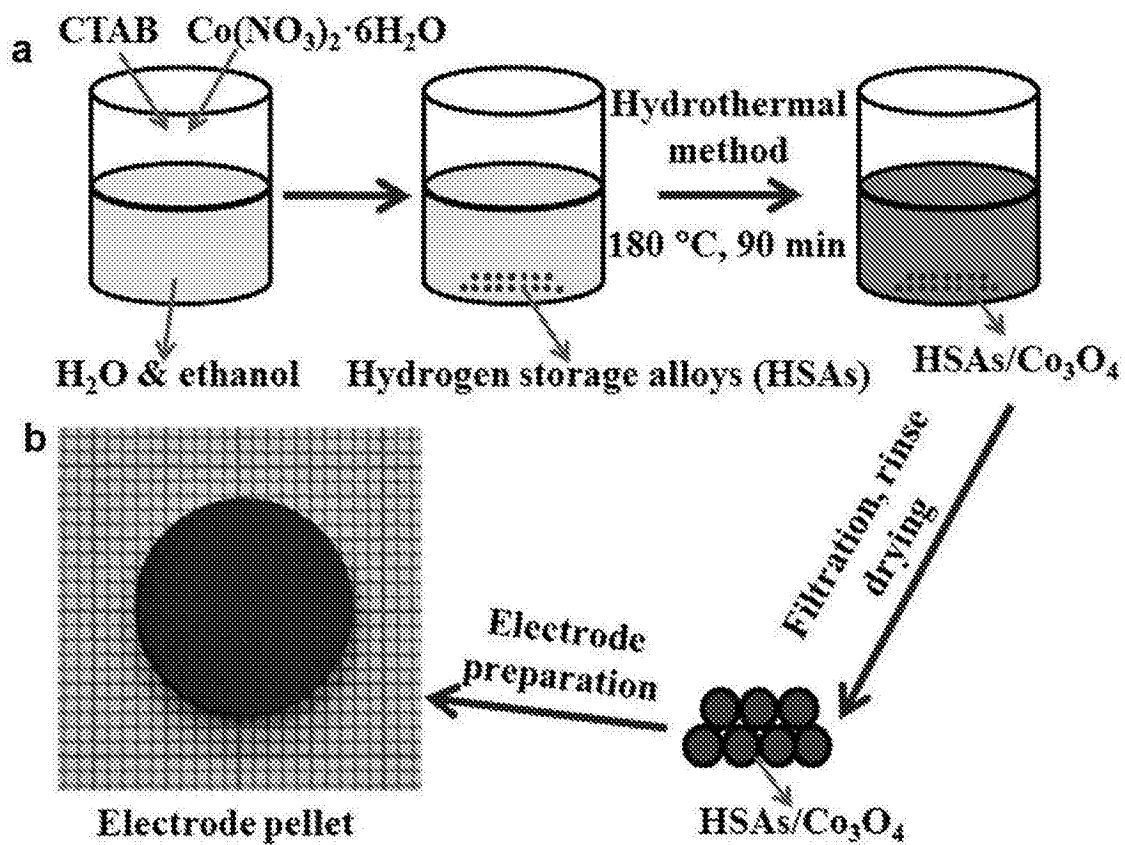


图2

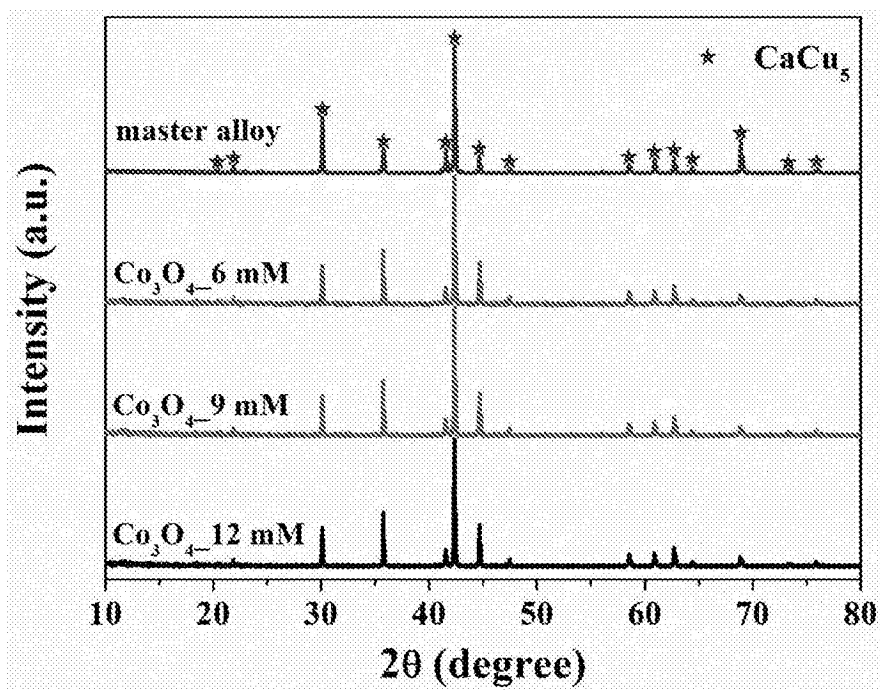


图3

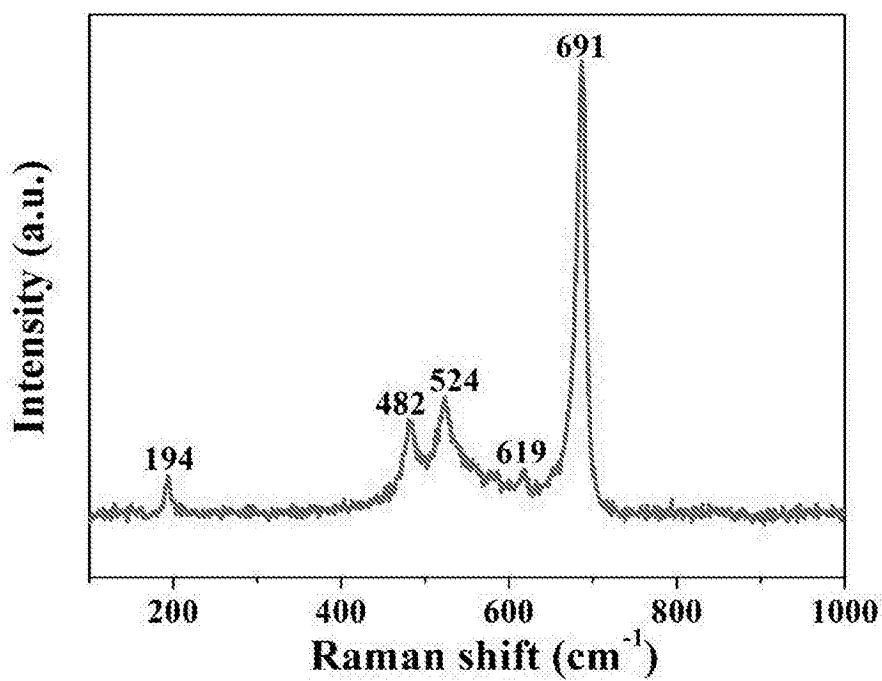


图4

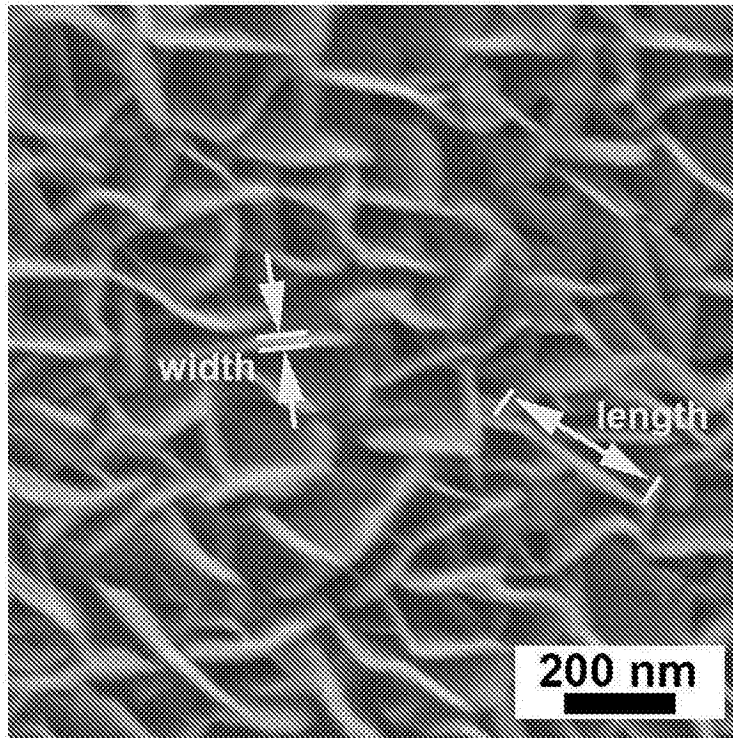


图5

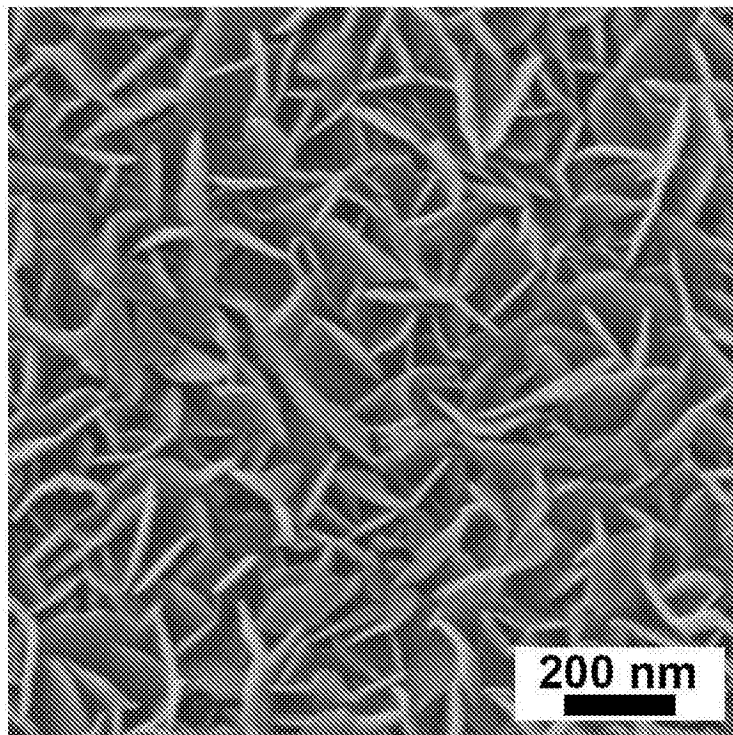


图6

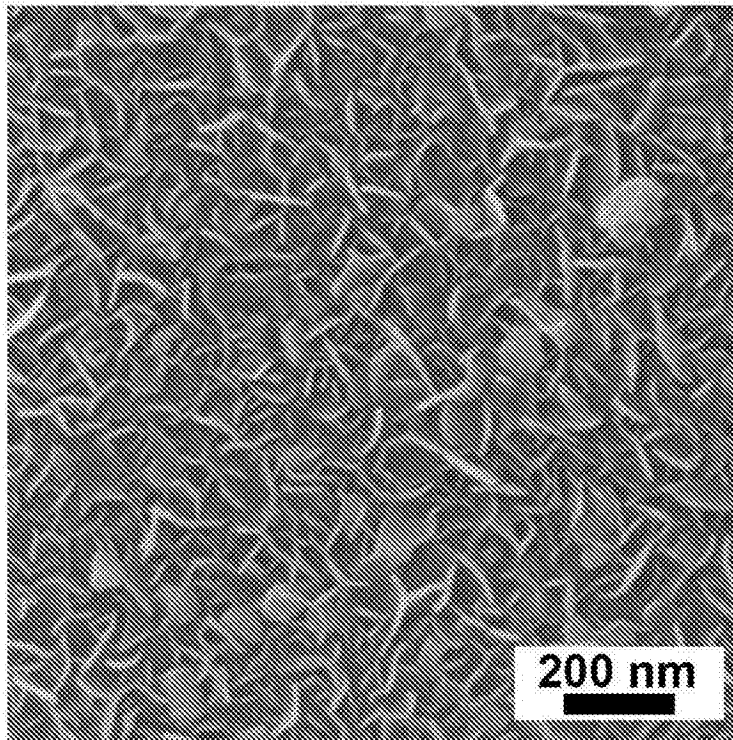


图7

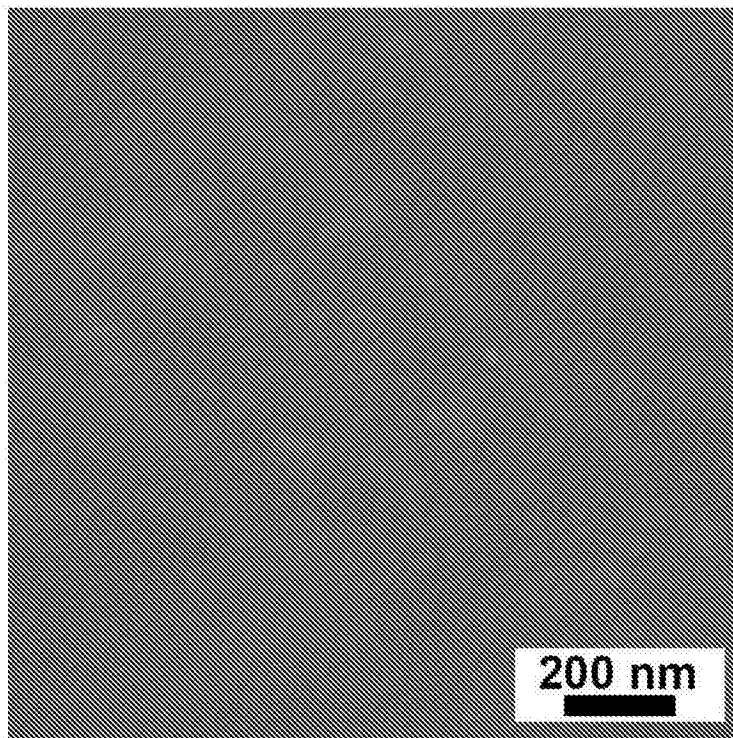


图8

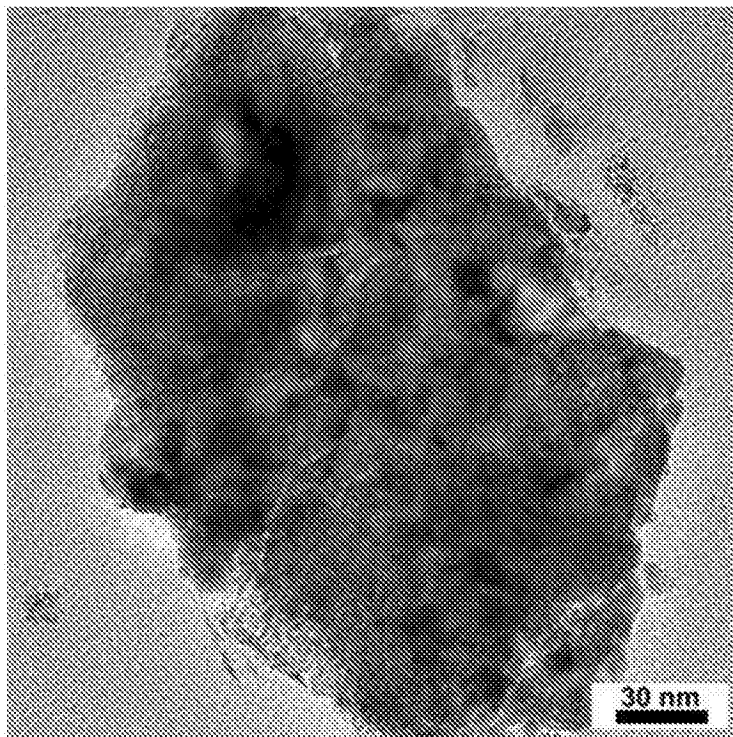


图9

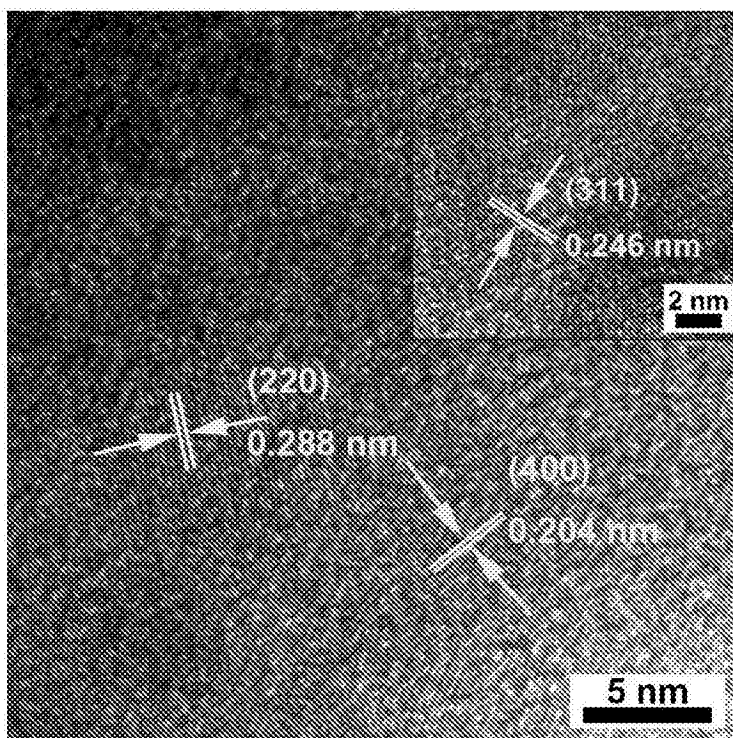


图10

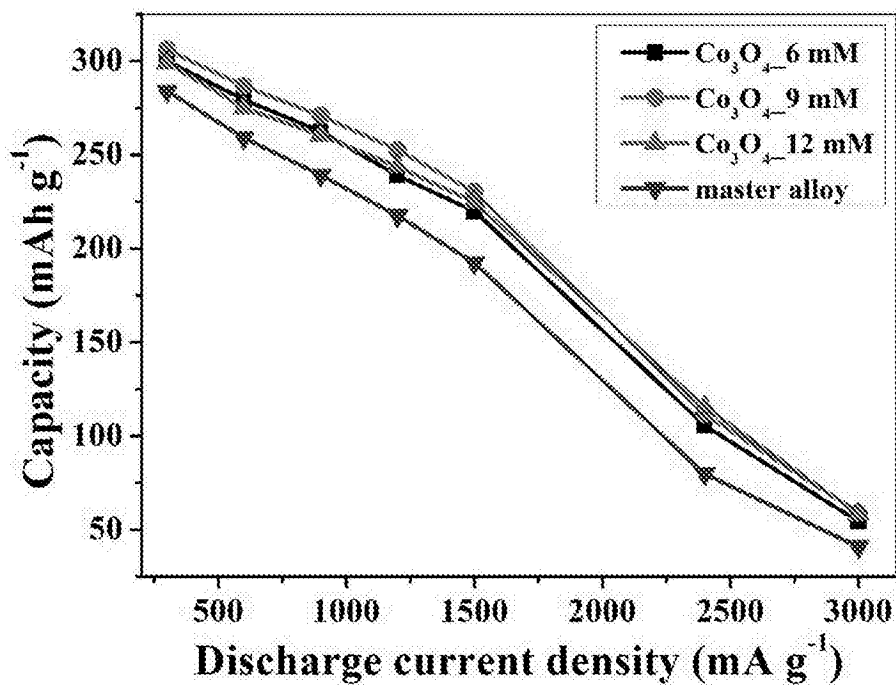


图11

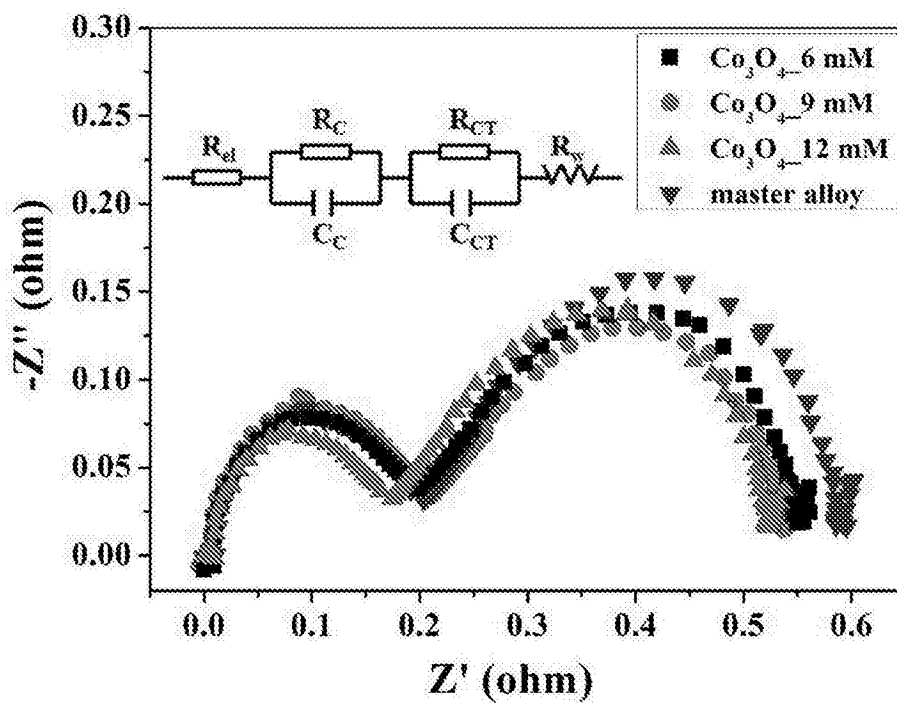


图12

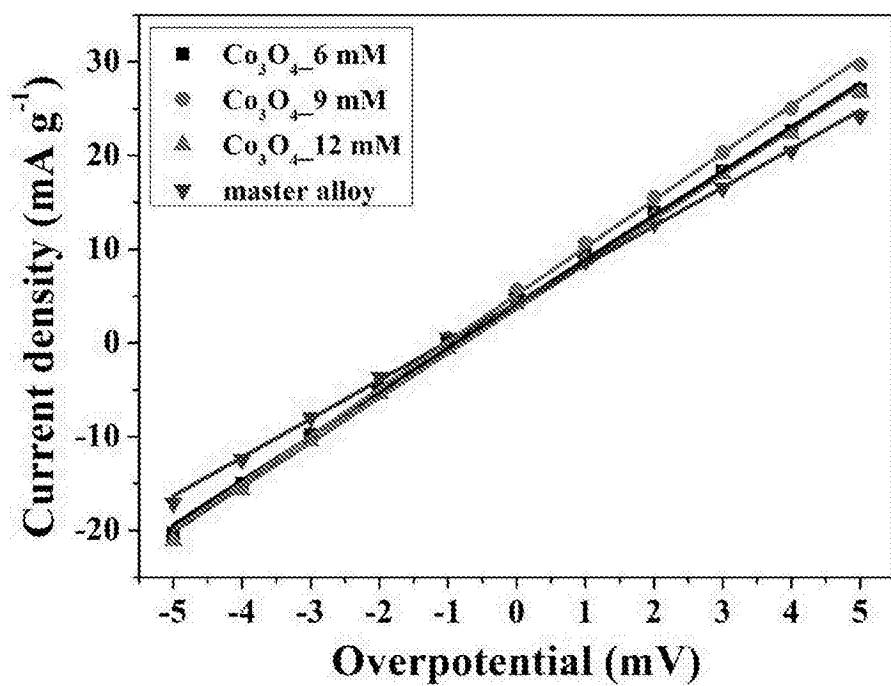


图13

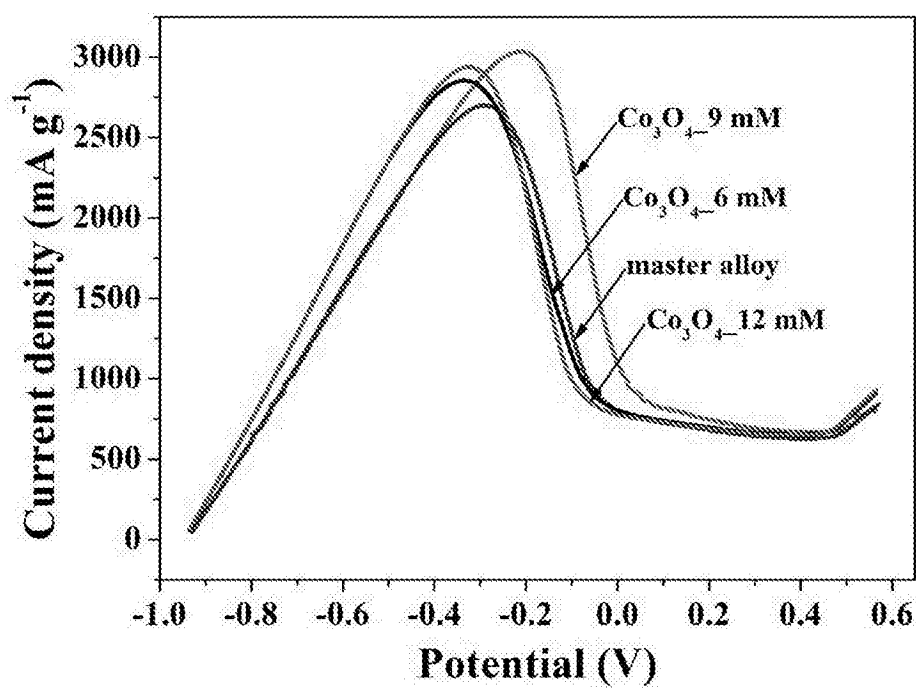


图14

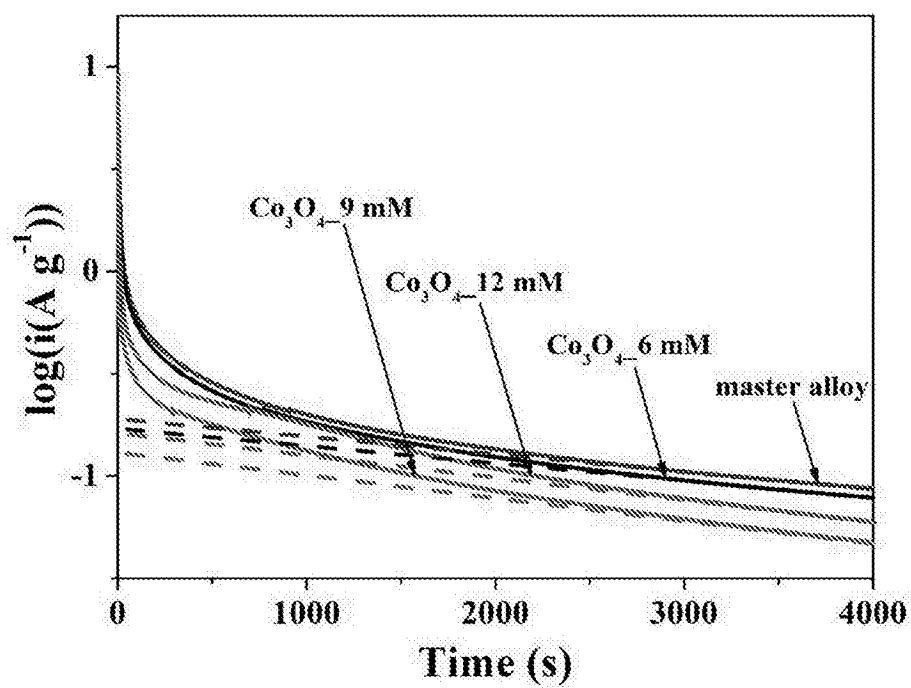


图15