(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946789 B
(45)授权公告日 2019.12.10

(21)申请号 201710217821.4

(22)申请日 2017.04.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106946789 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 哈尔滨工业大学
地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街92号

(72)发明人 胡博文 史威威 陈大发

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109
代理人 侯静

(51)Int.Cl.
C07D 235/08(2006.01)
H01M 4/52(2010.01)

(56)对比文件
赵思维等.以MOF为前驱物的锂电负极材料Cr2O3合成及性能表征.《广州化工》.2016,第44卷(第16期),第50页右栏第2段.

Yu-Ling Wang et al..Field-Induced Slow Magnetic Relaxation and Gas Adsorption Properties of a Bifunctional Cobalt(II) Compound.《Inorganic Chemistry》.2015,第54卷(第23期),第11363页左栏倒数第2段、右栏最后1段、Table 1和第11364页左栏第1-2段、Figure 1.

Yu-Ling Wang et al..Field-Induced Slow Magnetic Relaxation and Gas Adsorption Properties of a Bifunctional Cobalt(II) Compound.《Inorganic Chemistry》.2015,第54卷(第23期),第11363页左栏倒数第2段、右栏最后1段、Table 1和第11364页左栏第1-2段、Figure 1.

审查员 郑秀萍

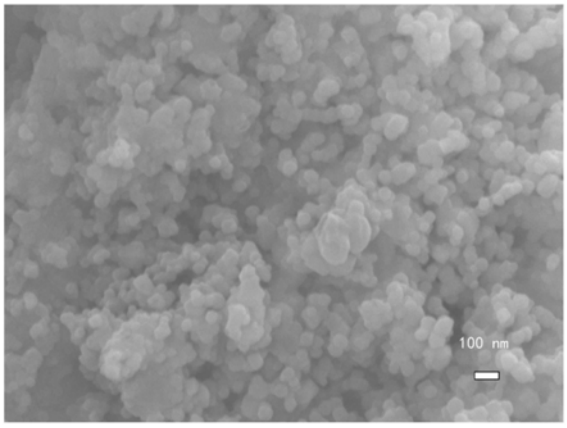
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

一种二维多孔金属钴配合物及其制备方法和应用

(57)摘要

一种二维多孔金属钴配合物及其制备方法和应用,涉及一种配合物及其制备方法和应用。本发明为了解决金属钴配合物合成方法复杂、合成周期长,成本高、重复率低和结构不稳定的问题,以及现有的锂离子电池负极材料循环性能不稳定和库伦效率低的问题。二维多孔金属钴配合物的的化学式为$Co(L^1)_2$,其中L^1为4-苯并咪唑-1-苯甲酸一价阴离子;制备:取有机配体4-苯并咪唑-1-苯甲酸和氢氧化钠并全部溶解于N,N-二甲基甲酰胺得到A溶液;取硫酸钴溶解于乙醇得到B溶液;A溶液和B溶液混合;应用:利用二维多孔金属钴配合物制备锂离子电池的负极材料。本发明二维多孔金属钴配合物的结构新颖,合成方法简单,具有优异的电化学性能。



CN 106946789 B

1.一种二维多孔金属钴配合物的制备方法,其特征在于:该方法按以下步骤进行:

一、取有机配体4-苯并咪唑-1-苯甲酸和氢氧化钠并全部溶解于N, N-二甲基甲酰胺中得到A溶液;

二、取硫酸钴溶解于乙醇中得到B溶液;

三、将A溶液和B溶液混合,在60~70℃下反应45~50小时,然后自然冷却到室温,得到块状二维多孔金属钴配合物单晶;

所述二维多孔金属钴配合物单晶的化学式为$Co(L^1)_2$,其中L^1为4-苯并咪唑-1-苯甲酸一价阴离子;

所述4-苯并咪唑-1-苯甲酸、氢氧化钠和硫酸钴的摩尔比为3:(3～4):1。

2.根据权利要求1所述的二维多孔金属钴配合物的制备方法,其特征在于:所述硫酸钴与乙醇的质量比(0.5~2):79。

一种二维多孔金属钴配合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二维多孔金属钴配合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近几年，设计和合成具有特定结构的功能型配合物已经引起了科研工作者极大的关注。配位化学是一个跨越有机化学、无机化学、晶体工程学和拓扑学等学科的新兴交叉研究领域，在合成、结构、性质和应用方面已取得了一系列进展。功能型配合物作为配位化学研究的主要对象，兼具了有机-无机杂化的特性，其结构丰富多彩，而且其内部孔径尺寸、形状可调控。因此可通过设计特定结构的有机配体，选择不同性质的金属离子，量身打造特定的功能材料，目前这些功能材料已广泛应用于气体储存与分离、分子识别、药物载体、催化等领域。但是目前该类材料在电极材料领域的应用刚刚起步，由于其组成中金属离子、有机配体及构筑结构的多样性，可制备出具有特殊形貌结构特点的金属氧化物材料；此外，配合物由有机配体组成，其可作为碳材料的来源，通过设计特定结构的配合物，并制定合理的材料热处理工艺，从而制备出具有不同结构形貌的多孔碳材料，因此多孔配合物及其衍生物有望成为一种高比容量、高循环稳定性、低成本的新型电极材料。

发明内容

[0003] 本发明为了解决现有金属钴配合物合成方法复杂、合成周期长，成本高、重复率低和结构不稳定的问题，以及现有的锂离子电池负极材料循环性能不稳定和库伦效率低的问题，提供一种二维多孔金属钴配合物及其制备方法和应用。

[0004] 一种二维多孔金属钴配合物，该配合物的化学式为$Co(L^1)_2$，其中L^1为4-苯并咪唑-1-苯甲酸一价阴离子；

[0005] 所述二维多孔金属钴配合物为单斜晶系，空间群为C2/c，晶胞参数为：$a = 17.7907\ Å$，$b = 15.7390\ Å$，$c = 14.5480\ Å$，$\beta = 125.09°$；结构单元中，每个4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子通过羧基上的O和苯并咪唑环上的N连接两个Co(Ⅱ)离子，每个Co(Ⅱ)离子连接四个不同的4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子，形成具有4^4拓扑网络的二维多孔层状结构；

[0006] 上述二维多孔金属钴配合物的制备方法为：

[0007] 一、取有机配体4-苯并咪唑-1-苯甲酸和氢氧化钠并全部溶解于N,N-二甲基甲酰胺中得到A溶液；

[0008] 二、取硫酸钴溶解于乙醇中得到B溶液；

[0009] 三、将A溶液和B溶液混合，在60～70℃下反应45～50小时，然后自然冷却到室温，得到块状二维多孔金属钴配合物单晶；

[0010] 所述硫酸钴与乙醇的质量比(0.5～2)：79；所述4-苯并咪唑-1-苯甲酸、氢氧化钠和硫酸钴的摩尔比为3：(3～4)：1；

[0011] 利用上述二维多孔金属钴配合物制备锂离子电池的负极材料的应用，具体方法

为：

[0012] 将二维多孔金属钴配合物单晶在空气氛围下，以9～11℃/min的升温速率升温到450～550℃并保温0.5～1.5h，即得到Co_3O_4活性材料；将得到的Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料，即完成；

[0013] 所述Co_3O_4活性材料包含(111)晶面、(220)晶面、(311)晶面、(222)晶面、(400)晶面、(422)晶面、(511)晶面和(440)晶面，属于Fd3m空间群(JCPDS No.43-1003)。

[0014] 本发明具备以下有益效果：

[0015] 1、采用本发明制备的二维多孔金属钴配合物氧化后得到的Co_3O_4活性材料作为锂离子电池负极材料显示了优异的电化学性能；Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料时，在2000mA/g的电流密度下首次库伦效率为75％，经过50次充放电循环后依然能保持570mAh/g的高放电比容量和98％的库伦效率；

[0016] 2、本发明二维多孔金属钴配合物的结构新颖，未见报道；二维多孔金属钴配合物氧化后得到的Co_3O_4活性材料作为锂离子电池负极材料，在较高的电流密度下具有稳定的循环性能和较高的库伦效率，因此该材料在锂离子电池电极材料领域具有巨大的应用价值；

[0017] 3、本发明二维多孔金属钴配合物合成方法简单，合成周期短，成本低，重复率高，且结构稳定，其衍生的Co_3O_4活性材料具有纳米结构，可增大电极与电解液之间的接触面积，同时可缩短电子和离子转换的固态扩散路径，改善了电化学性能；此外，作为前驱体的二维多孔金属钴配合物属于含氮结构，所以Co_3O_4活性材料为N掺杂，大大提高了Co_3O_4电化学性能；

附图说明：

[0018] 图1为实施例1制备的金属钴配合物$Co(L_1)_2$的X射线粉末衍射谱图，图中，1为粉末样品的谱图，2为根据金属钴配合物$Co(L_1)_2$的单晶结构数据模拟得到的粉末衍射谱图；

[0019] 图2为实施例1制备的Co_3O_4活性材料的粉末衍射谱图，图中，3为Co_3O_4活性材料的粉末衍射谱图，4为Co_3O_4粉末衍射标准谱图；

[0020] 图3为实施例1制备的Co_3O_4活性材料的SEM图；

[0021] 图4实施例1制备的金属钴配合物$Co(L^1)_2$结构单元的配位模式图；图4中，5为中心金属离子Co1；6为原子N1；7为原子O1；8为原子O2；

[0022] 图5实施例1制备的金属钴配合物$Co(L^1)_2$的二维结构示意图；

[0023] 图6实施例1制备的Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的充放电曲线；其中，9为第1次充电曲线，10为第2次充电曲线，11为第30次充电曲线，12为第50次充电曲线，13为第1次放电曲线，14为第2次放电曲线，15为第30次放电曲线，16为第50次放电曲线；

[0024] 图7实施例1制备的衍生物Co_3O_4活性材料作为电极在不同电流密度下的循环性能图；图中，▲表示Co_3O_4活性材料作为电极在2000mA/g电流密度下的库伦效率，▼表示Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的库伦效率，●表示Co_3O_4活性材料作为电极在2000mA/g电流密度下的循环性能曲线，■表示Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的循环性能曲线。

具体实施方式：

[0025] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意合理组合。

[0026] 具体实施方式一：本具体实施一种二维多孔金属钴配合物，该配合物的化学式为$Co(L^1)_2$，其中L^1为4-苯并咪唑-1-苯甲酸一价阴离子。

[0027] 本实施方式具备以下有益效果：

[0028] 本实施方式二维多孔金属钴配合物的结构新颖，未见报道；二维多孔金属钴配合物氧化后得到的Co_3O_4活性材料作为锂离子电池负极材料，在较高的电流密度下具有稳定的循环性能和较高的库伦效率，因此该材料在锂离子电池电极材料领域具有巨大的应用价值；

[0029] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述二维多孔金属钴配合物为单斜晶系，空间群为C2/c，晶胞参数为：a = 17.7907 Å，b = 15.7390 Å，c = 14.5480 Å，β＝125.09°；结构单元中，每个4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子通过羧基上的O和苯并咪唑环上的N连接两个Co(Ⅱ)离子，每个Co(Ⅱ)离子连接四个不同的4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子，形成具有4^4拓扑网络的二维多孔层状结构。其他步骤和参数与具体实施方式一相同。

[0030] 具体实施方式三：本实施方式一种二维多孔金属钴配合物的制备方法，该方法按以下步骤进行：

[0031] 一、取有机配体4-苯并咪唑-1-苯甲酸和氢氧化钠并全部溶解于N,N-二甲基甲酰胺中得到A溶液；

[0032] 二、取硫酸钴溶解于乙醇中得到B溶液；

[0033] 三、将A溶液和B溶液混合，在60～70℃下反应45～50小时，然后自然冷却到室温，得到块状二维多孔金属钴配合物单晶。

[0034] 本实施方式具备以下有益效果：

[0035] 1、采用本实施方式制备的二维多孔金属钴配合物氧化后得到的Co_3O_4活性材料作为锂离子电池负极材料显示了优异的电化学性能；Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料时，在2000mA/g的电流密度下首次库伦效率为75％，经过50次充放电循环后依然能保持570mAh/g的高放电比容量和98％的库伦效率；

[0036] 2、本实施方式二维多孔金属钴配合物合成方法简单，合成周期短，成本低，重复率高，且结构稳定，其衍生的Co_3O_4活性材料具有纳米结构，可增大电极与电解液之间的接触面积，同时可缩短电子和离子转换的固态扩散路径，改善了电化学性能；此外，作为前驱体的二维多孔金属钴配合物属于含氮结构，所以Co_3O_4活性材料为N掺杂，大大提高了Co_3O_4电化学性能。

[0037] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式三不同的是：所述硫酸钴与乙醇的质量比(0.5～2)：79。其他步骤和参数与具体实施方式三相同。

[0038] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：所述4-苯并咪唑-1-苯甲酸、氢氧化钠和硫酸钴的摩尔比为3：(3～4)：1。其他步骤和参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0039] 具体实施方式六：本实施方式一种二维多孔金属钴配合物的应用：二维多孔金属钴配合物用于制备锂离子电池的负极材料，具体方法为：将二维多孔金属钴配合物单晶在

空气氛围下，以9～11℃/min的升温速率升温到450～550℃并保温0.5～1.5h，即得到Co_3O_4活性材料；将得到的Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料，即完成。

[0040] 本实施方式具备以下有益效果：

[0041] 1、采用本实施方式制备的二维多孔金属钴配合物氧化后得到的Co_3O_4活性材料作为锂离子电池负极材料显示了优异的电化学性能；Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料时，在2000mA/g的电流密度下首次库伦效率为75％，经过50次充放电循环后依然能保持570mAh/g的高放电比容量和98％的库伦效率。

[0042] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式六不同的是：所述Co_3O_4活性材料包含(111)晶面、(220)晶面、(311)晶面、(222)晶面、(400)晶面、(422)晶面、(511)晶面和(440)晶面，属于Fd3m空间群。其他步骤和参数与具体实施方式六相同。

[0043] 实施例1：一种二维多孔金属钴配合物，该配合物的化学式为$Co(L^1)_2$，其中L^1为4-苯并咪唑-1-苯甲酸一价阴离子；

[0044] 上述二维多孔金属钴配合物的制备方法为：

[0045] 一、取有机配体4-苯并咪唑-1-苯甲酸和氢氧化钠并全部溶解于N,N-二甲基甲酰胺中得到A溶液；

[0046] 二、取硫酸钴溶解于乙醇中得到B溶液；

[0047] 三、将A溶液和B溶液混合，在65℃下反应48小时，然后自然冷却到室温，得到块状二维多孔金属钴配合物单晶；

[0048] 所述硫酸钴与乙醇的质量比1:79；所述4-苯并咪唑-1-苯甲酸、氢氧化钠和硫酸钴的摩尔比为3:3.5:1；

[0049] 利用上述二维多孔金属钴配合物制备Co_3O_4活性材料的方法按以下步骤进行：

[0050] 将二维多孔金属钴配合物单晶在空气氛围下，以10℃/min的升温速率升温到500℃并保温1h，即得到Co_3O_4活性材料；

[0051] 获取实施例1制备的金属钴配合物$Co(L_1)_2$的X射线粉末衍射谱图，同时根据金属钴配合物$Co(L_1)_2$的单晶结构数据模拟得到的粉末衍射谱图，如图1所示，图中，1为粉末样品的谱图，2为根据金属钴配合物$Co(L_1)_2$的单晶结构数据模拟得到的粉末衍射谱图；由图1可知，所测样品具有与其单晶具有相同的晶体结构；

[0052] 获取实施例1制备的Co_3O_4活性材料的粉末衍射谱图，如图2所示，图2中，3为Co_3O_4活性材料的粉末衍射谱图，4为Co_3O_4粉末衍射标准谱图；由图2可知，Co_3O_4活性材料的衍射谱图Co_3O_4标准谱图(JCPDS No.43-1003)完全相符，具有(111)晶面、(220)晶面、(311)晶面、(222)晶面、(400)晶面、(422)晶面、(511)晶面和(440)晶面；

[0053] 获取实施例1制备的Co_3O_4活性材料的SEM图，如图3所示；由图3可知，Co_3O_4活性材料具有纳米结构，粒子尺寸比较均匀且分散性较好；

[0054] 图4为实施例1制备的金属钴配合物$Co(L^1)_2$结构单元的配位模式图；图4中，5为中心金属离子Co1；6为原子N1；7为原子O1；8为原子O2；由图4可知，中心金属离子Co1为六配位，其中两个O原子来自于同一个L^1配体分子[Co1-O1=2.109(2) Å，Co1-O2=2.198(2) Å]，另外两个O原子则来自于另外一个L^1配体分子[Co1-O1'=2.109(2) Å，Co1-O2'= 2.198(2) Å]。参与配位的两个N原子分别来自于两个不同的L^1配体分子[Co1-N1= 2.115(2) Å， Co1-N1'=2.115(2) Å]；

[0055] 图5为实施例1制备的Co_3O_4活性材料的二维结构示意图;由图5可知,金属钴配合物$Co(L^1)_2$的结构单元中,每个4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子通过羧基上的O和苯并咪唑环上的N连接两个Co(Ⅱ)离子,每个Co(Ⅱ)离子连接四个不同的4-苯并咪唑-1-苯甲酸配体分子,形成具有4^4拓扑网络的二维多孔层状结构;

[0056] 将得到的Co_3O_4活性材料用作锂离子电池的负极材料,具体按以下步骤进行:

[0057] 一、首先将Co_3O_4活性材料、炭黑导电剂(Super P)与聚偏氟乙烯溶液(PVDF)按质量比7:2:1混合得到混合物;

[0058] 二、用N-甲基-2-吡硌烷酮(NMP)稀释步骤一混合物,磁力搅拌12小时,然后用涂覆器将混合浆料涂于铝箔上,最后将涂好的铝箔放于真空干燥箱中,在120℃下烘干10h,以除去材料中的NMP;使用14mm的铳头对极片进行切片,并用油压机将得到的切片压实,将切片称重后放入真空干燥箱中在80℃下再烘干10h,以除去切片制备过程中引入的水分,最后将切片放入充满氩气的手套箱中备用,即完成负极材料的制备;

[0059] 用本实施例制备的负极材料组装成CR2025型扣式电池结构,其中,电解液为六氟磷酸锂($LiPF_6$)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合体系,混合体系中六氟磷酸锂($LiPF_6$)的浓度为$1mol \cdot L^{-1}$,碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的体积比为1:1:1;隔膜为微孔聚丙烯膜。在严格控制水分含量与氧分压的手套箱中,将已经制好的极片、隔膜与锂片等依次放入电池壳中,随后加入电解液并放入垫片和弹簧片组装成Li/活性物质扣式电池,将电池从手套箱中取出,在电池封口机上封口成型,静置5h后即可进行电学性能测试;电学性能测试采用CR2025型扣式电池测试系统;

[0060] 获取实施例1制备的Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的充放电曲线;测试结果如图6所示;图6中,9为第1次充电曲线,10为第2次充电曲线,11为30次充电曲线,12为第50次充电曲线,13为第1次放电曲线,14为第2次放电曲线,15为第30次放电曲线,16为第50次放电曲线;由图6可知,Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下首次放电曲线在1.3V左右有一个较长的放电平台,且首次充放电循环中出现了一个较大的不可逆容量,可以看成是电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层时所消耗,在随后的循环中,随着SEI膜的形成会进一步限制反应的进行,从而使电池的循环性能不断提高,库伦效率不断提高,经过50次充放电循环后仍能保持96%的高库伦效率;

[0061] 获取实施例1制备的Co_3O_4活性材料作为电极在不同电流密度下的循环性能图;测试结果如图7所示;图7中,▲表示Co_3O_4活性材料作为电极在2000mA/g电流密度下的库伦效率,▼表示Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的库伦效率,●表示Co_3O_4活性材料作为电极在2000mA/g电流密度下的循环性能曲线,■表示Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g电流密度下的循环性能曲线;由图7可知,Co_3O_4活性材料作为电极在500mA/g和在2000mA/g电流密度下的首次库伦效率分别为76%和75%,经过50次充放电循环后依然能保持575mAh/g和570mAh/g的高放电比容量,96%和98%的高库伦效率。

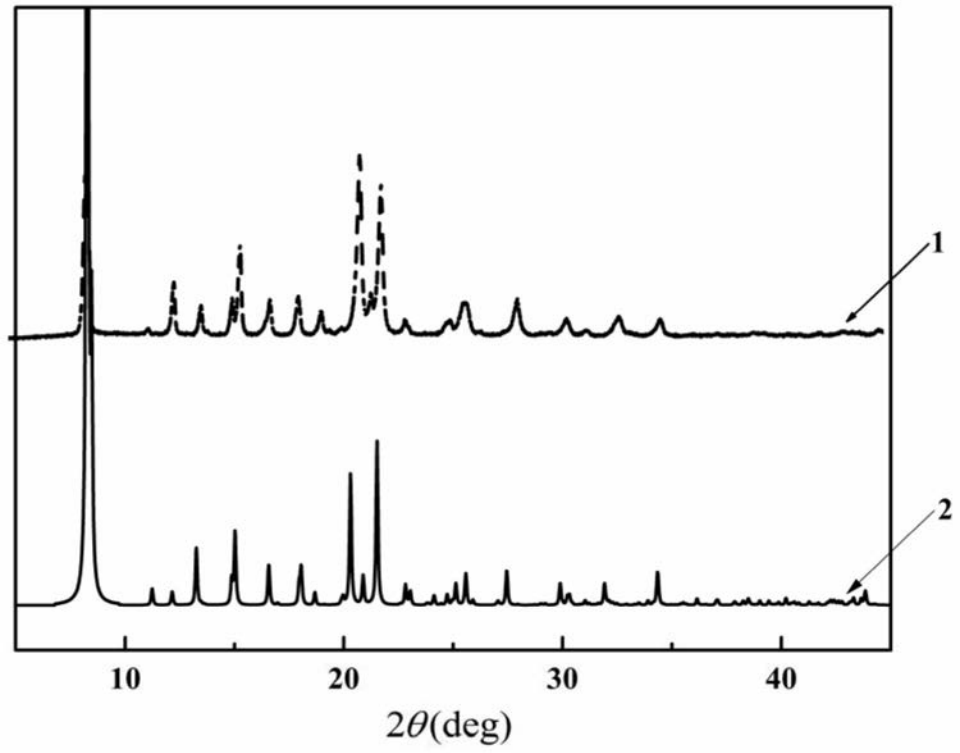


图1

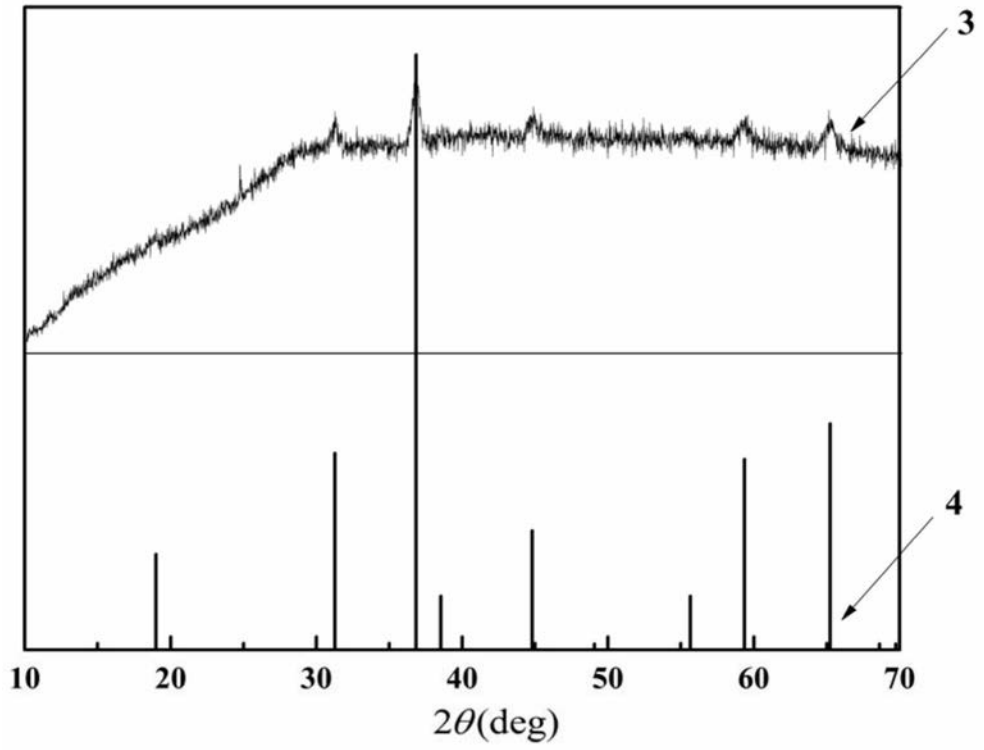


图2

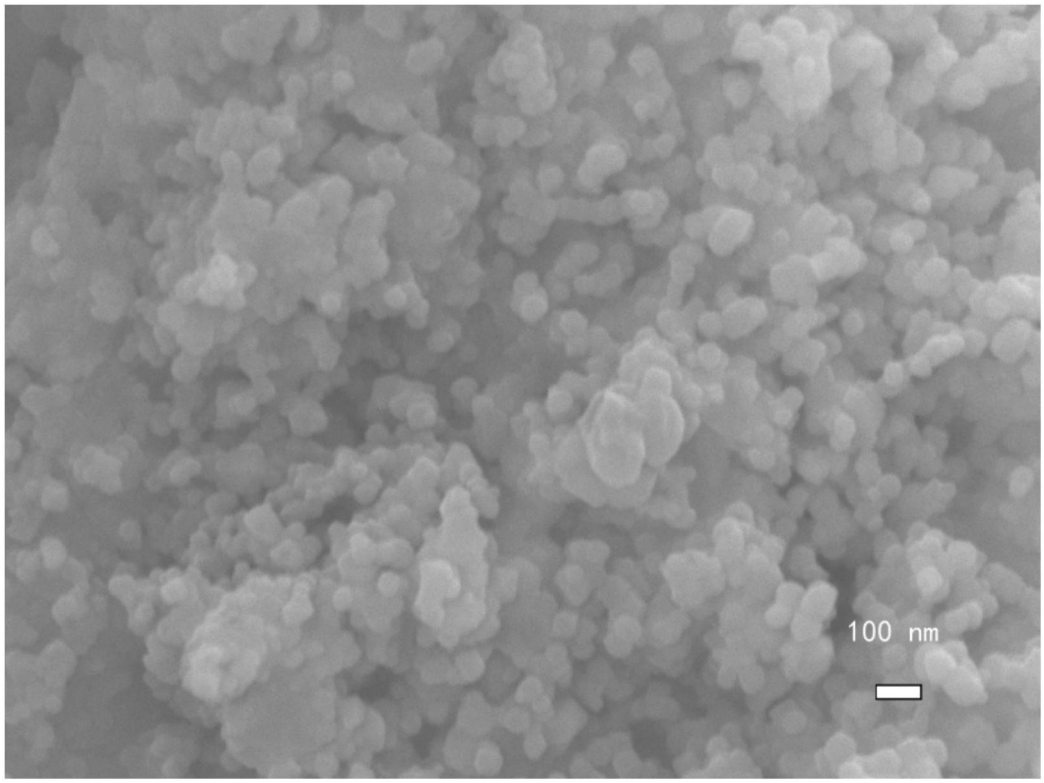


图3

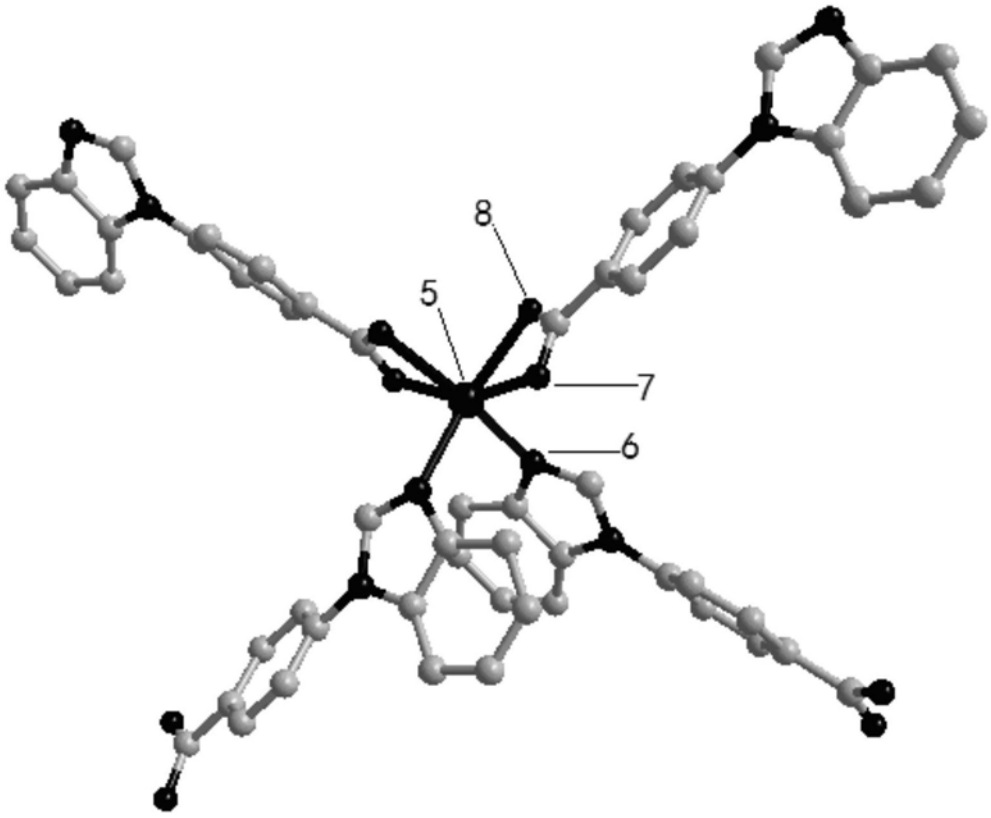


图4

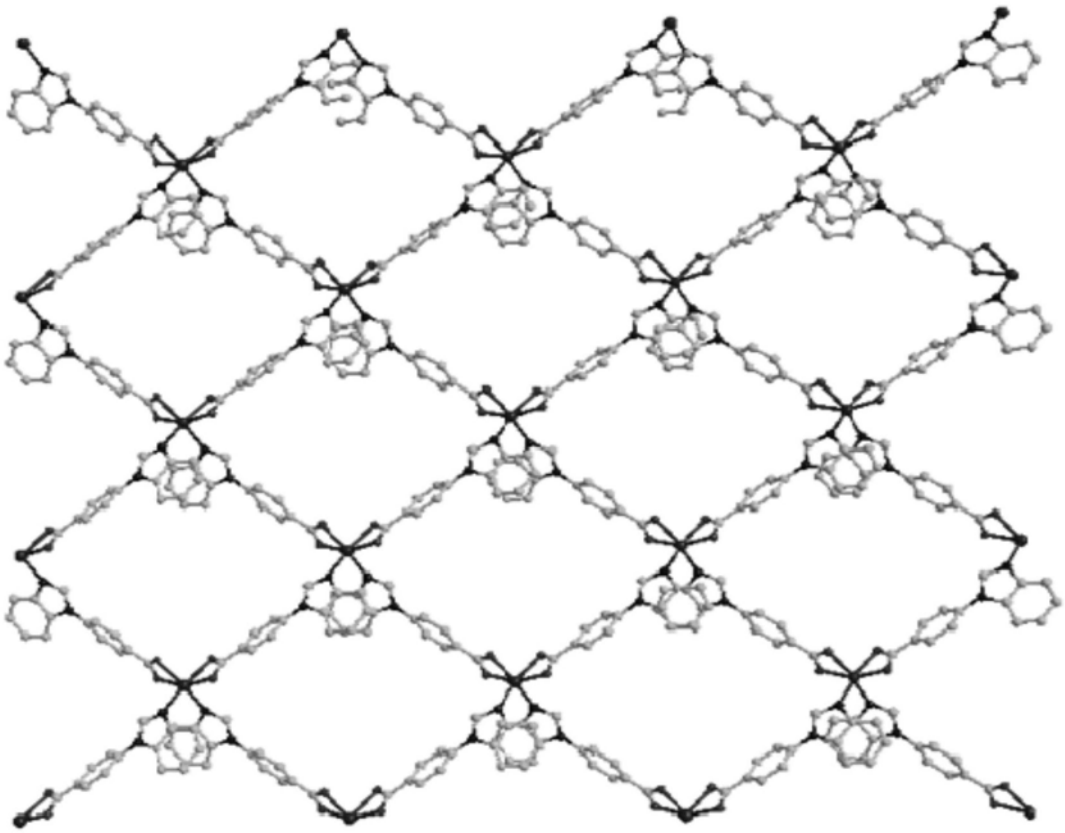


图5

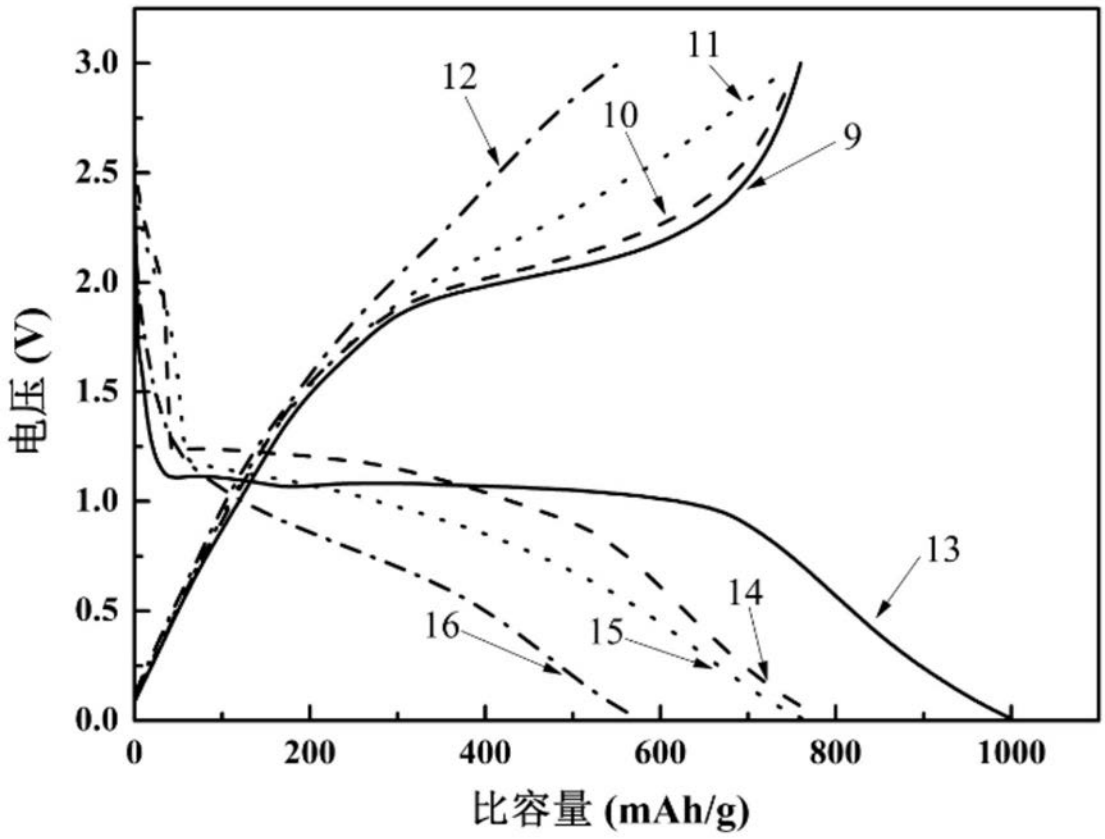

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
电压 (V)
0
200
400
600
800
1000
比容量 (mAh/g)
9
10
11
12
13
14
15
16

图6

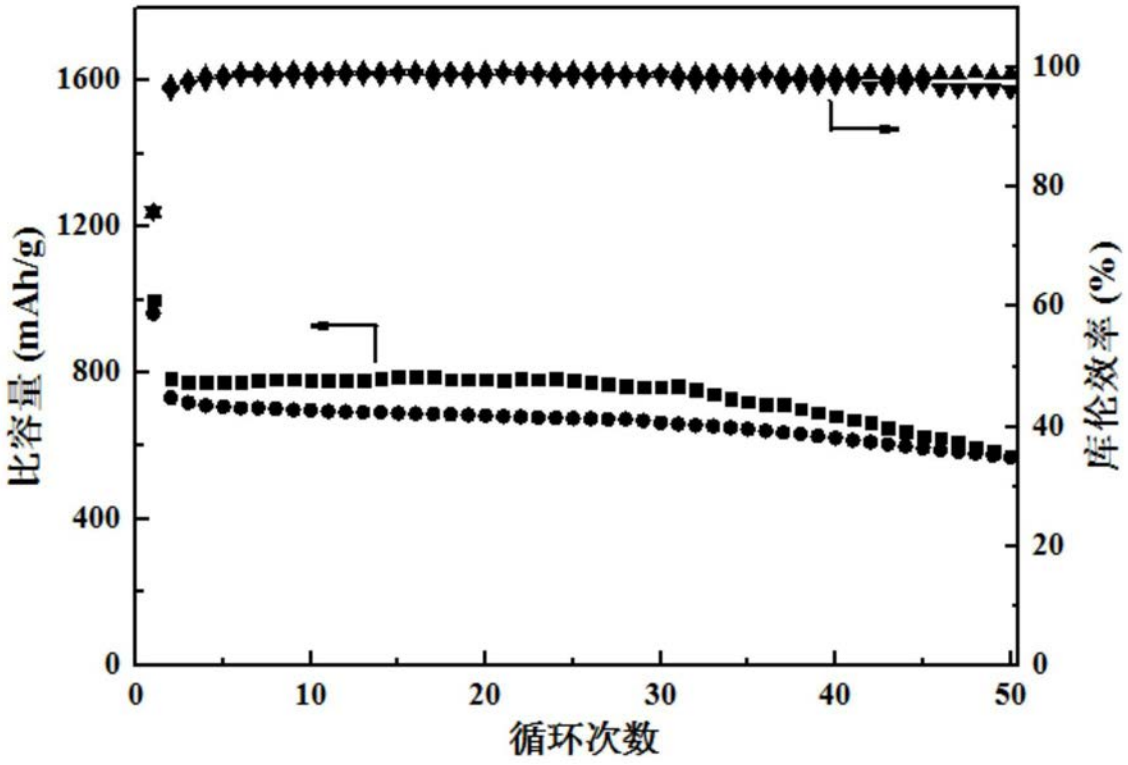

比容量 (mAh/g)
库伦效率 (%)
循环次数
0
400
800
1200
1600
0
20
40
60
80
100
0
10
20
30
40
50

图7