

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.015

## Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米空心球电极的制备及其储锂性能

陈媛媛<sup>1</sup>, 徐常龙<sup>1</sup>, 陈修栋<sup>1,2\*</sup>, 简佳琴<sup>1</sup>, 刘金杭<sup>1</sup>, 罗宇轩<sup>1</sup>, 徐成亮<sup>1</sup>, 余浪华<sup>1</sup>

(1. 九江学院 化学化工学院, 江西 九江 332005; 2. 江西省生态化工工程技术研究中心, 江西 九江 332005)

**摘要:** 采用六水硝酸钴和顺丁烯二酸为原料, 以水热法合成前体材料, 在空气氛围下进行高温(600 °C和700 °C)煅烧, 得到Co-Ma-600和Co-Ma-700衍生材料。采用SEM和TEM考察衍生材料的形貌和尺寸, 通过XRD研究其结构。将衍生材料Co-Ma-600和Co-Ma-700作为锂离子电池负极材料, 并将其组装成原电池。电化学测试结果表明: 钴基金属有机骨架衍生材料Co-Ma-600和Co-Ma-700均为Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co-Ma-600形成了较为稳定的空心纳米球结构。在0.1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下, Co-Ma-600作为锂离子电池负极材料表现出良好的电化学性能, 第一次循环可逆比容量达到808.7 mAh·g<sup>-1</sup>, 经过100次循环后可逆比容量达863.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 与初始比容量相比略有升高。

**关键词:** 负极材料; 锂离子电池; 电化学性能; 金属有机框架

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

## Preparation and lithium storage performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanometer hollow sphere electrode

Chen Yuanyuan<sup>1</sup>, Xu Changlong<sup>1</sup>, Chen Xiudong<sup>1,2\*</sup>, Jian Jiaqin<sup>1</sup>, Liu Jinhang<sup>1</sup>,  
Luo Yuxuan<sup>1</sup>, Xu Chengliang<sup>1</sup>, Yu Langhua<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China; 2. Jiangxi Province Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry, Jiujiang 332005, China)

**Abstract:** The precursor materials were synthesized from cobalt nitrate hexahydrate and maleic acid via the hydrothermal method and calcined at high temperatures (600 °C and 700 °C) in an air atmosphere to obtain Co-Ma-600 and Co-Ma-700 derivative materials. XRD and SEM/TEM were used to investigate the structure and morphology of the derived materials. Co-Ma-600 and Co-Ma-700 were used as anode materials for lithium-ion batteries and assembled into primary batteries. The results showed that the cobalt-based metal-organic frameworks of Co-Ma-600 and Co-Ma-700 were both Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Co-Ma-600 formed a relatively stable hollow nanosphere. At a current density of 0.1 A·g<sup>-1</sup>, Co-Ma-600 exhibited good electrochemical performance as a lithium-ion battery anode material, with a reversible specific capacity of 808.7 mAh·g<sup>-1</sup> in the first cycle. After 100 cycles, the reversible specific capacity of Co-Ma-600 reached 863.2 mAh·g<sup>-1</sup>, slightly higher than the initial specific capacity.

**Keywords:** anode material; lithium-ion batteries; electrochemical properties; metal organic frameworks

收稿日期: 2022-10-04

修回日期: 2022-11-08

作者简介: 陈媛媛(2001—), 女, 本科生, 主要从事锂离子电池负极材料研究, email: 2294269131@qq.com

\*通信作者: 陈修栋(1989—), 男, 博士, 副教授, email: chenxiudong\_@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(22065017、21864015); 江西省自然科学基金(20224BAB214019、20232BAB204024); 江西省教育厅科学基金(GJJ180892、GJJ211801); 大学生创新创业计划项目(202111843004、202211843009)

不可再生的化石能源的燃烧过程常伴随着环境污染问题,影响人类社会的发展与进步,所以寻找环保、可再生的新能源成为当下科研人员研究的重点。目前,储能器件获得了很多的研发成果(锂离子电池、金属空气电池、锂硫电池、锌离子电池以及超级电容器等)<sup>[1-7]</sup>。锂离子电池发挥着举足轻重的作用<sup>[8-12]</sup>,但是实际商业化的锂离子电池负极材料以石墨为主,由于其较低的理论比容量( $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )远不能满足市场要求,寻找优异电化学性能的锂离子电池负极材料成为了科研人员研究的热点。

金属有机骨架材料具有多孔结构,导致较大的比表面积、结构多样性以及可调的孔隙率等优势,在能源开发中脱颖而出<sup>[13-15]</sup>,金属有机骨架常作为牺牲模板来获得各种多孔纳米金属有机骨架衍生材料,其纳米孔隙相互连接并具有高表面积等特点,成为影响锂离子电池电化学性能的主要因素<sup>[16]</sup>。Lu Y H等<sup>[17]</sup>通过水热法合成了新型的钴基MOF作为前体材料。高温退火处理获得的衍生材料( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )作为锂离子电池的负极材料。在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,经过100次循环后可逆容量能够保持在 $924.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种优越的电化学性能主要归功于 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的优异结构。其具有颗粒的多孔结构有利于电解质润湿,缩短电子和锂离子的传输路径。其次,多孔结构有利于缓解锂化和脱锂过程中材料的较大体积变化,进一步提高扩散速率和循环性能。

以顺丁烯二酸和六水硝酸钴为原料,利用水热法合成钴基金属有机骨架前体材料<sup>[18]</sup>,将前体材料在空气氛围下以不同温度煅烧形成衍生材料进行研究。把不同煅烧温度下衍生材料Co-Ma-600和Co-Ma-700分别作为锂离子电池负极材料并组装成半电池进行测试,以探求合适的煅烧温度。所制备Co-Ma-600表现出优良的电化学性能,为其今后的发展奠定理论基础。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:顺丁烯二酸(Maleic acid)、六水硝酸钴、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙醇(75%),药品均为分析纯(AR)。乙炔黑作为导电剂,铜箔、锂片作为集流体,电解液为 $1 \text{ mol/L LiPF}_6$ 溶液,隔膜采用聚丙烯多孔膜。

主要仪器:日立高新S-4800冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;SmartLab型X射线粉末衍射仪(XRD),日本理学公司;Tecnai G2 F20 S-TWIN场发射透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司。

### 1.2 合成方法

称取 $0.5238 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2321 \text{ g}$ 顺丁烯二酸分别放入烧杯中,向每个烧杯加入 $10 \text{ mL DMF}$ ,置于磁力搅拌器上搅拌 $15 \text{ min}$ 。完全溶解后,将配体溶液滴入盐溶液中继续搅拌 $15 \text{ min}$ 。待其充分混合后转移至 $50 \text{ mL}$ 的反应釜中,在干燥箱中以 $180^\circ\text{C}$ 下反应 $12 \text{ h}$ 。反应完毕后,待反应釜冷却至常温,所得的材料用去离子水和75%乙醇各离心2次,随后烘干得到固体粉末,即Co-Ma前体材料。Co-Ma在 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 的空气氛围下煅烧 $2 \text{ h}$ ,冷却至室温,得到两种不同的衍生材料,分别记作Co-Ma-600和Co-Ma-700。

### 1.3 扣式电池的组装

以活性材料、乙炔黑(导电剂)、PVDF(黏结剂)质量比为6:2:2的比例称取至小试管中,加入少量NMP溶剂,用匀浆机在 $3.5\times 10^4 \text{ rad/min}$ 下将其匀浆6次(每次 $1 \text{ min}$ ),得到均匀浆料。将上述浆料用移液枪涂抹在直径为 $1 \text{ cm}$ 的铜箔上,放入 $60^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $12 \text{ h}$ 。锂离子半电池的组装是在米开罗那手套箱中进行(所制电极片为工作电极,金属锂片为对电极,聚丙烯多孔膜为隔膜)。

### 1.4 材料表征和性能测试

使用新威测试系统对电池进行恒流充放电测试,电压范围为 $0.005\sim 3.0 \text{ V}$ ,测试电流密度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 。采用上海辰华的CH1760E型电化学工作站对电池进行交流阻抗测试和循环伏安测试,交流阻抗的频率为 $0.01\sim 100 \text{ kHz}$ ,循环伏安(CV)扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。用SEM、TEM和XRD对Co-Ma-600和Co-Ma-700的结构和形貌进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的结构和形貌分析

图1为材料Co-Ma-600和Co-Ma-700的XRD图。两种材料的XRD图的峰几乎相同,且与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的标准卡片(JCPDS No. 43-1003)相符,说明前体材料Co-Ma在空气的氛围下 $600^\circ\text{C}$ 和 $700^\circ\text{C}$ 煅烧都生

成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。  $2\theta = 19.0^\circ$ 、 $32.45^\circ$ 、 $37.28^\circ$ 、 $38.55^\circ$ 、 $44.93^\circ$ 、 $59.36^\circ$ 、 $65.15^\circ$  所对应的衍射峰分别归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面。

图2为SEM和TEM图,用于研究 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 的微观结构和形态。从图2(a)~2(b)可看出,由水热法制备的MOF材料衍生的 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 是内部为空心的多孔球状结构,这种空心多孔球状结构可以提高参与电极的反应表面积,降低电化学极化,有效抑制电池在循环过程中的体积膨胀。Co-Ma-600 多孔球状结构比 Co-Ma-700 更完整,Co-Ma-700 的大多数多孔球状结构破碎,表明 Co-Ma-600 比 Co-Ma-700 更具有稳定结构。图2(c)为 Co-Ma-600 的TEM图,可知 Co-Ma-600 形

成了完整的球状结构。

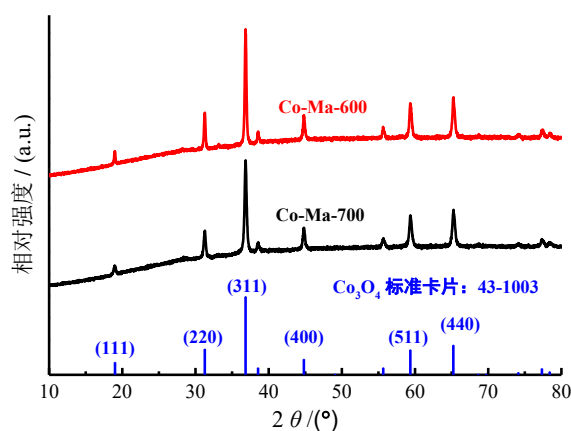


图1 Co-Ma-600和Co-Ma-700的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of Co-Ma-600 and Co-Ma-700

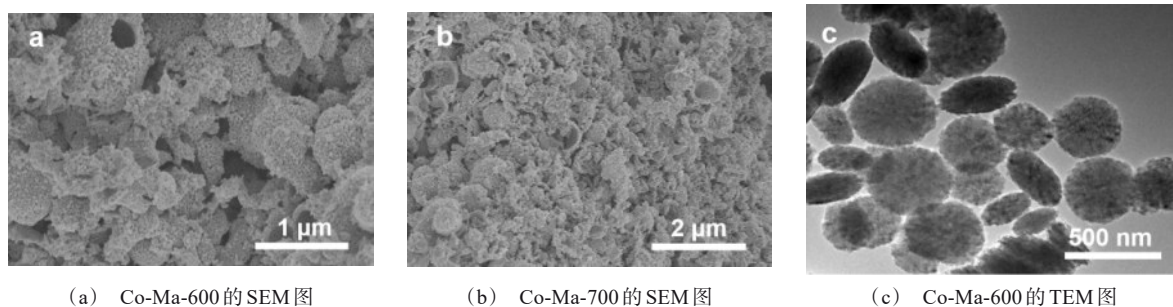


图2 Co-Ma-600和Co-Ma-700的SEM和TEM图

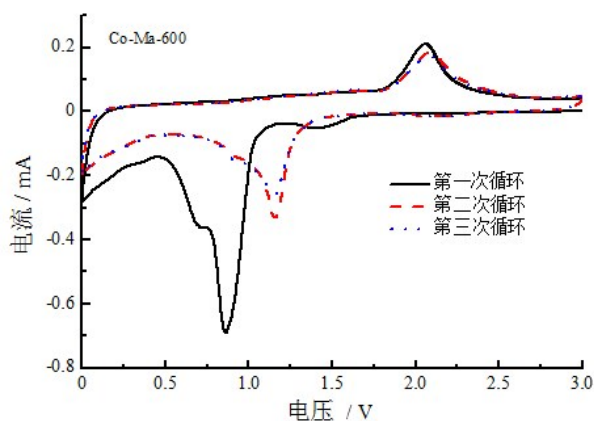
Fig.2 SEM and TEM images of Co-Ma-600 and Co-Ma-700

## 2.2 电化学性能分析

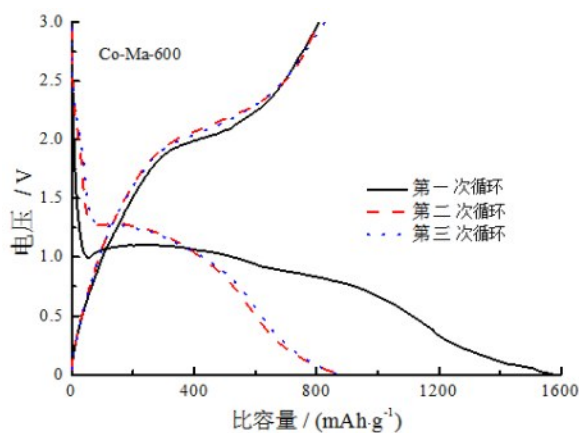
为了研究 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 作为电池的负极材料的储锂性能,对其电池进行循环伏安测试,扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。图3(a)分别为 Co-Ma-600 的循环伏安(CV)曲线。从图3中可以看出,第一次循环放电过程中,在  $0.76 \sim 1.00 \text{ V}$  处出现还原峰,形成该峰的原因是固体电解质界面膜(SEI)的形成以及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  被还原为  $\text{Co}$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Li} + 8 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ Li}_2\text{O} + 3 \text{ Co}$ )。在充电过程中,  $2.00 \sim 2.25 \text{ V}$  处形成的氧化峰归属于  $\text{Co}$  氧化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  分解 ( $4 \text{ Li}_2\text{O} + 3 \text{ Co} + 8 \text{ e}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Li}$ )。CV 曲线的重叠度较高,说明  $\text{Li}^+$  的插入和脱落过程有良好的可逆性。为了进一步了解 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 材料的电化学性能,在  $0.005 \sim 3.00 \text{ V}$  的范围内,  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下进行了恒电流放电/充电,从图3(b)、3(c)可观察到,Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 首次循环初始放电/充电容量

分别为  $1571.1/808.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2130.8/1114.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 的第一次循环库仑效率分别只有 51.5 % 和 52.3 %,主要原因是在第一次循环过程中电极表面形成了 SEI 膜<sup>[19-21]</sup>。

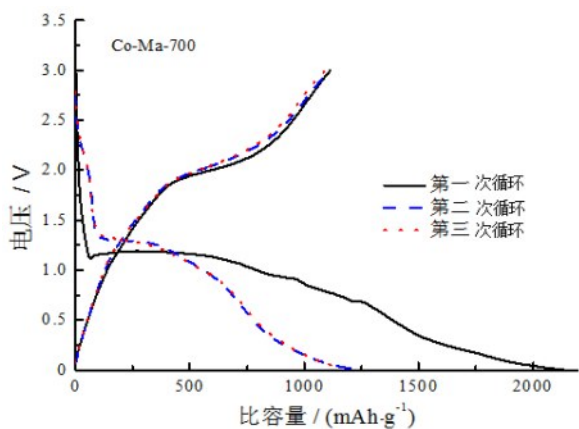
在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度条件下对 Co-Ma-700 和 Co-Ma-600 进行循环测试(图4)。从图4中可知,Co-Ma-700 在前 50 次循环过程中具有比 Co-Ma-600 更高的充放电比容量,这主要归因于 Co-Ma-700 比 Co-Ma-600 具有更好的锂离子传输通道。但循环 50 次后 Co-Ma-700 的可逆比容量迅速降低,循环 100 次只有  $258 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Co-Ma-600 经过 100 次循环后可逆比容量仍有  $863 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的较高比容量。相对于 Co-Ma-700,Co-Ma-600 展现出来较好的电化学性能,这可归因于 Co-Ma-600 形成了稳定的多孔球状结构,为锂离子的迁移提供了稳定的通道。



(a) Co-Ma-600 的 CV 图



(b) Co-Ma-600 的充放电图



(c) Co-Ma-700 的充放电图

图 3 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 的 CV 和充放电图

Fig.3 CV curves and charge-discharge curves of Co-Ma-600 and Co-Ma-700

为进一步研究煅烧温度对负极材料电化学性能的影响,分别对 Co-Ma 在 600 °C、700 °C 的温度下进

行煅烧,烧后的衍生材料作为负极材料的锂离子电池进行了 EIS 测试(图 5)。EIS 谱图由两部分组成,分别是高频部半圆与低频部的直线。高频部半圆直径越小,说明对应的界面电荷转移阻抗越小,电化学反应速率越快。从图 5 中可知,Co-Ma-600 (165  $\Omega$ ) 相比 Co-Ma-700 (240  $\Omega$ ) 具有更小的电荷转移阻抗,这表明 Co-Ma-600 拥有更好的电导率,这可以归因于 Co-Ma-600 的稳定多孔球状结构,为锂离子的转移提供了稳定通道,加快了锂离子的迁移速度。

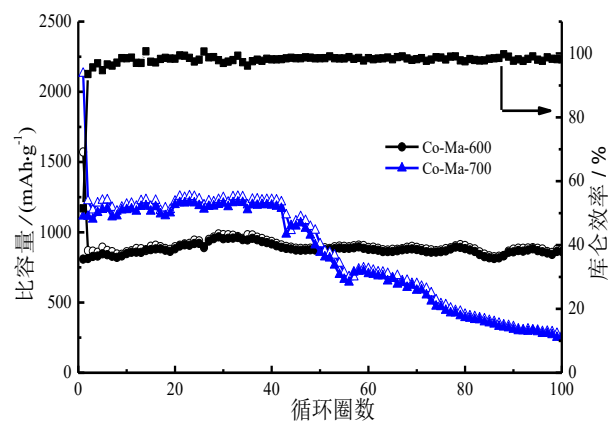


图 4 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 的电化学循环图

Fig.4 Electrochemical cycling diagrams of Co-Ma-600 and Co-Ma-700

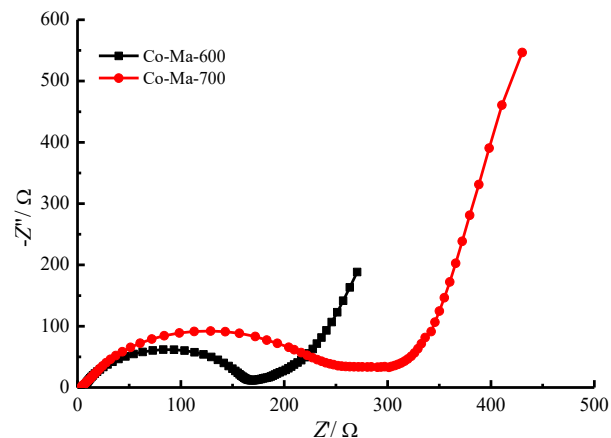


图 5 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 的 EIS 谱图

Fig.5 EIS spectra of Co-Ma-600 and Co-Ma-700

### 3 结论

采用溶剂热法合成了钴基金属有机骨架前体材料,随后在不同温度下煅烧得到 Co-Ma-600 和 Co-Ma-700 两种衍生材料。将衍生材料作为锂离子负极材料并组装成的半电池进行电化学性能测试。结



果显示,在  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,Co-Ma-600 的电化学性能优于 Co-Ma-700,并且 Co-Ma-600 电极第一次循环可逆比容量达到  $808.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 100 次循环后仍具有  $863.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的稳定可逆比容量。Co-Ma-600 电极优异的电化学性能主要归因于其完整且稳定的球状结构,有利于充放电过程中锂离子的迁移。

## 参考文献

- [1] Tang W, Yin X S, Kang S J, et al. Lithium silicide surface enrichment: A solution to lithium metal battery[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(34): 1801745.
- [2] Chen X D, Zhang H, Liu J H, et al. Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 21-46.
- [3] Chen X D, Zhang H, Gao Y, et al. Zinc-ion hybrid supercapacitors: Design strategies, challenges and perspectives [J]. *Carbon Neutralization*, 2022, 1(2): 159-188.
- [4] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16013.
- [5] Chen X D, Yin X J, Aslam J, et al. Recent progress and design principles for rechargeable lithium organic batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, 5(4): 12.
- [6] Schon T B, Mcallister B T, Li P F, et al. The rise of organic electrode materials for energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(22): 6345-6404.
- [7] Chen X D, Zhang H, Ci C G, et al. Few-layered boronic ester based covalent organic frameworks/carbon nanotube composites for high-performance K-organic batteries [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3600-3607.
- [8] Qi W, Shapter J G, Wu Q, et al. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37): 19521-19540.
- [9] Chen X D, Sun W W, Wang Y, Covalent organic frameworks for next-generation batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(19): 3905-3926.
- [10] Yang Z, Ren J, Zhang Z, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 5159-5223.
- [11] Chen X D, Zhang H, Yan P, et al. Bipolar fluorinated covalent triazine framework cathode with high lithium storage and long cycling capability[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(18): 11484-11491.
- [12] Zhou L M, Zhang K, Hu Z, et al. Recent developments on and prospects for electrode materials with hierarchical structures for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(6): 1701415.
- [13] Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [14] Li X X, Zheng S S, Jin L, et al. Metal-organic framework-derived carbons for battery applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(23): 1800716.
- [15] Yang Z P, Chen X D, Yan P, et al. Novel metal organic frameworks derived nitrogen-doped porous carbon-covered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticle composites as anode materials for efficient lithium storage [J]. *Ionics*, 2022, 28(9): 4149-4158.
- [16] Li C, Zhang C, Xie J, et al. Ferrocene-based metal-organic framework as a promising cathode in lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal* 2021, 404: 126463.
- [17] Lu Y H, Li J H, Xu Z F, et al. Metal-organic framework derived porous nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials* 2020, 56(3): 2451-2463.
- [18] Chao D, Liang P, Chen Z, et al. Pseudocapacitive Na-ion storage boosts high rate and areal capacity of self-branched 2D layered metal chalcogenide nanoarrays [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10211-10219.
- [19] Chen Z, Wu R, Wang H, et al. Construction of hybrid hollow architectures by in-situ rooting ultrafine ZnS nanorods within porous carbon polyhedra for enhanced lithium storage properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 680-690.
- [20] Zhu S, Li Q, Wei Q, et al.  $\text{NiSe}_2$  Nanooctahedra as an anode material for high-rate and long-life sodium-ion battery [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(1): 311-316.