



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114361411 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202111526728.4

(22) 申请日 2021.12.14

(71) 申请人 上海应用技术大学

地址 201418 上海市奉贤区海泉路100号

(72) 发明人 韩生 张文轩 罗宇 易华琼

孔玥 蔺华林 熊力堃 薛原

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 刘燕武

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

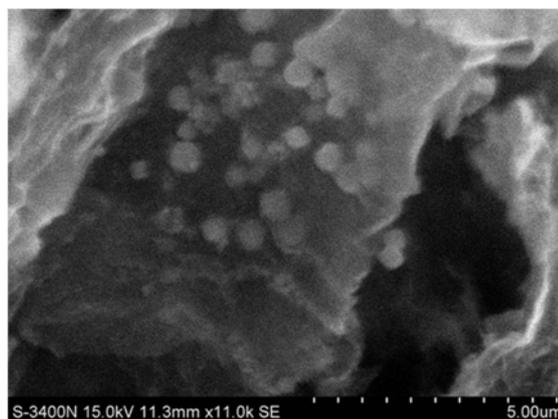
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料及其制备方法和应用,该方法包括以下步骤:(1)取钴源分散于甲醇中,然后加入促进剂,经搅拌、老化、洗涤、干燥得到ZIF-67纳米晶体;(2)取ZIF-67纳米晶体与钼源混合,然后离心得到固体,将所得固体分散于水中,经反应、洗涤、干燥得到CoMo LDH多面体材料;(3)取氧化石墨烯水溶液与所得CoMo LDH多面体材料混合,然后经水热、洗涤、干燥得到CoMo LDH@GO多面体材料;(4)对所得CoMo LDH@GO多面体材料进行煅烧,即得目的产物。本发明复合材料电化学性能优越,可逆容量较高,具有良好的循环稳定性及高倍率性能,有望用于锂离子电池领域,且制备方法较简单,便于工业生产。



1. 一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 取钴源分散于甲醇中,然后加入促进剂,经搅拌、老化、洗涤、干燥得到ZIF-67纳米晶体;

(2) 取ZIF-67纳米晶体与钼源混合,然后离心得到固体,将所得固体分散于水中,经反应、洗涤、干燥得到CoMo LDH多面体材料;

(3) 取氧化石墨烯水溶液与所得CoMo LDH多面体材料混合,然后经水热、洗涤、干燥得到CoMo LDH@GO多面体材料;

(4) 对所得CoMo LDH@GO多面体材料进行煅烧,即得目的产物。

2. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述钴源为硝酸钴六水合物,所述促进剂为2-甲基咪唑的甲醇溶液;

2-甲基咪唑的甲醇溶液中2-甲基咪唑与甲醇的质量体积比为(0.3~0.4)g:90ml,硝酸钴六水合物、甲醇、2-甲基咪唑的甲醇溶液的添加量之比为(0.2~0.4)g:(30~50)ml:90ml。

3. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,搅拌时间为2h,老化时间为24h,老化温度为25℃。

4. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述钼源为钼酸钠二水合物的乙醇溶液;

钼酸钠二水合物的乙醇溶液中钼酸钠二水合物、乙醇的质量体积比为100mg:30ml,ZIF-67纳米晶体、钼酸钠二水合物的乙醇溶液、水的添加量之比为(30~60)mg:30ml:25ml。

5. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,反应温度为85℃,反应时间为12min。

6. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,氧化石墨烯水溶液的浓度为0.34mg/ml,氧化石墨烯与CoMo LDH多面体材料的质量比为1:(1~2)。

7. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,水热温度为120℃,水热时间为12h。

8. 根据权利要求1所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,在氮气氛围下进行煅烧,煅烧温度为350℃,煅烧时间为2h,升温速率为5℃·min⁻¹。

9. 一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料,其特征在于,其采用如权利要求1~8任一所述的制备方法制备得到。

10. 如权利要求9所述的一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的应用,其特征在于,该复合材料用于锂离子电池领域。

一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料科学和电化学技术领域,涉及一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其高能量密度(可以提供更多能量)和环保性能已被广泛用作便携式电子产品、电动汽车以及电网储能等的电源。高性能电子设备不断增长的需求推动了锂离子电池(LIBs)在更高能量/功率密度、更长循环性能和更低成本方面的进一步创新。然而,传统的石墨阳极材料由于其理论容量较低($372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)而无法满足这些要求。

[0003] 合理设计具有高可逆容量和长循环寿命的电极材料是非常迫切的。人们付出了巨大的努力来探索各种高容量的正负极材料,如氧化锡、氧化钴、氧化锌等。然而,这些材料的实际应用受到它们的循环性能差或低容量的极大阻碍,这是由于它们的导电性差、严重聚集和在锂插入/提取过程中的巨大体积膨胀。

[0004] 为了克服这些障碍,已经提出了无机材料与碳纳米管或石墨烯的杂化物,其可以通过缩短锂离子扩散长度和增强导电性来显著提高电荷转移的效率。构建具有良好的大孔通道的三维(3D)结构提供了有效增强电极电化学性能的理想解决方案。然而,大多数先前报道的3D大孔LIB电极具有不规则的孔隙率,这不可避免地导致电极极化和高充电/放电速率下固有容量的大量损失。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了提供一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料及其制备方法和应用,以克服现有技术中电极材料可逆容量较低或高充电/放电速率下固有容量大量损失等缺陷。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明的技术方案之一提供了一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0008] (1)取钴源分散于甲醇中,然后加入促进剂,经搅拌、老化、洗涤、干燥得到ZIF-67纳米晶体;

[0009] (2)取ZIF-67纳米晶体与钼源混合,然后离心得到固体,将所得固体分散于水中,经反应、洗涤、干燥得到CoMo LDH多面体材料;

[0010] (3)取氧化石墨烯水溶液与所得CoMo LDH多面体材料混合,然后经水热、洗涤、干燥得到CoMo LDH@GO多面体材料;

[0011] (4)对所得CoMo LDH@GO多面体材料进行煅烧,即得目的产物。

[0012] 进一步的,步骤(1)中,所述钴源为硝酸钴六水合物,所述促进剂为2-甲基咪唑的甲醇溶液。

- [0013] 更进一步的,2-甲基咪唑的甲醇溶液中2-甲基咪唑与甲醇的质量体积比为(0.3~0.4)g:90ml,硝酸钴六水合物、甲醇、2-甲基咪唑的甲醇溶液的添加量之比为(0.2~0.4)g:(30~50)ml:90ml。
- [0014] 进一步的,步骤(1)中,搅拌时间为2h,老化时间为24h,老化温度为25℃。
- [0015] 进一步的,步骤(1)中,干燥温度为60℃。
- [0016] 进一步的,步骤(1)中,使用甲醇进行洗涤。
- [0017] 进一步的,步骤(2)中,所述钼源为钼酸钠二水合物的乙醇溶液。
- [0018] 更进一步的,钼酸钠二水合物的乙醇溶液中钼酸钠二水合物、乙醇的质量体积比为100mg:30ml,ZIF-67纳米晶体、钼酸钠二水合物的乙醇溶液、水的添加量之比为(30~60)mg:30ml:25ml。
- [0019] 更进一步的,使用 Na_2MoO_4 对所得ZIF-67纳米晶体进行化学蚀刻,得到CoMo LDH多面体材料。
- [0020] 进一步的,步骤(2)中,反应温度为85℃,反应时间为12min。
- [0021] 进一步的,步骤(2)中,干燥温度为60℃。
- [0022] 进一步的,步骤(2)中,使用乙醇进行洗涤。
- [0023] 进一步的,步骤(3)中,氧化石墨烯水溶液的浓度为0.34mg/ml,氧化石墨烯与CoMo LDH多面体材料的质量比为1:(1~2)。
- [0024] 进一步的,步骤(3)中,水热温度为120℃,水热时间为12h。
- [0025] 进一步的,步骤(3)中,干燥温度为60℃。
- [0026] 进一步的,步骤(3)中,使用去离子水进行洗涤。
- [0027] 进一步的,步骤(4)中,在氮气氛围下进行煅烧,煅烧温度为350℃,煅烧时间为2h,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。
- [0028] 本发明的技术方案之二提供了一种石墨烯包覆层状双氢氧化物衍生物复合材料($\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料),该复合材料采用上述制备方法制备得到。
- [0029] 进一步的, $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料具有中空结构。
- [0030] 进一步的, $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料是基于石墨烯的金属氧化物介孔有机杂化材料。
- [0031] 本发明的技术方案之三提供了上述复合材料的应用,该复合材料可用于锂离子电池领域。
- [0032] 本发明使用纽扣式半电池对所制备的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料进行了电化学测试,测试过程包括以下步骤:
- [0033] S1:取 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料、炭黑、聚偏二氟乙烯分散于溶剂中,然后涂布在铜箔上,经干燥得到负极材料;
- [0034] S2:以锂片作为对电极,以所得负极材料作为工作电极,利用纽扣式半电池进行电化学测试。
- [0035] 进一步的,步骤S1中,所述 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{RGO}$ 复合材料、炭黑、聚偏二氟乙烯的质量比为8:1:1。
- [0036] 进一步的,步骤S1中,所述溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。
- [0037] 进一步的,步骤S1中,在80℃下进行真空干燥。

[0038] 基于石墨烯的大孔结构不仅可以为电子传输提供3D互连路径,还可以促进电解质在电极网络中的扩散,因此本发明使用石墨烯作为支架,使用石墨烯对金属纳米框架进行杂交形成包裹,随后在氮气环境下进行热处理,增强材料导电性,最终得到空心 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料,该材料表现出优异的电化学性能。

[0039] 本发明利用正负电相吸引的特性,将由ZIF-67纳米晶体制备出的CoMo LDH多面体材料与氧化石墨烯自组装形成包裹的有机杂化物,然后经煅烧得到中空金属氧化物骨架和石墨烯包裹层形成的交联导电网络,其可为离子传输提供更有效的通道,从而提高该复合材料用于锂离子电池的可逆容量和倍率性能。

[0040] 本发明以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,以2-甲基咪唑(2-MIM)为促进剂,在甲醇中25℃下孵育24小时,合成了平均直径为900nm的ZIF-67多面体。然后用 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在85℃的水中对ZIF-67颗粒进行12min的化学腐蚀,在该过程中, MoO_4^{2-} 通过质子化有机连接剂(2-MIM)从表面向中心促进ZIF-67水解释放 Co^{2+} 离子, Co^{2+} 离子与溶液中的 OH^- 和 MoO_4^{2-} 耦合,最终生成由相互连接的CoMo LDH纳米片组成的空心多面体。带负电荷的氧化石墨烯(GO)和带正电荷的CoMo LDH多面体通过静电自组装形成中空的CoMo LDH@GO层次结构,使得该结构电容量大幅度增加。随后在350℃氮气气氛下煅烧2h,增强该结构的导电性,煅烧后GO被还原成石墨烯(RGO),最终CoMo LDH@GO转化为 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 。

[0041] 本发明合成ZIF-67需在25℃静置老化24h以充分反应得到稳定的产物。ZIF-67的刻蚀过程严重依赖于反应时间和温度,高温会促进刻蚀动力学,加速ZIF-67向LDH的转变。在85℃时,加入 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后,ZIF-67分散体的颜色逐渐由紫色变为蓝色,在8min时形成蛋黄-壳结构。随着反应的进行,ZIF-67颗粒在12分钟完全转化为由CoMo LDH纳米片分层组装的空心多面体,颜色为绿色。同时ZIF-67的添加量应尽量控制在本发明限定范围内,不宜过高或过低,否则会导致形貌不均等问题。

[0042] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0043] (1) 本发明 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料电化学性能优越,可逆容量较高,具有良好的能量密度、循环稳定性、导电性及高倍率性能,有望用于锂离子电池领域;

[0044] (2) 本发明制备过程所需原料易获取,具有可设计性,成本低廉;

[0045] (3) 本发明复合材料通过溶剂法制备,制备工序简单易操作,便于工业生产;

[0046] (4) 本发明通过水热使CoMo LDH多面体材料与氧化石墨烯反应,反应温度为120℃,反应时间为12h,相比其他方法,本发明反应时间短、所用设备简单、具有环保可持续的优点。

附图说明

[0047] 图1为实施例1 CoMo LDH纳米片组装空心多面体的TEM图像;

[0048] 图2为实施例1 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0049] 图3为实施例1 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料在 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电流下的可逆容量;

[0050] 图4为实施例1 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料在第90次循环时将电流密度切换回 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 后可保持的容量。

具体实施方式

[0051] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0052] 以下各实施例中,如无特别说明的原料或处理技术,则表明其均为本领域的常规市售原料或常规处理技术。

[0053] 实施例1:

[0054] 制备石墨烯包覆的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料:

[0055] (1) 将0.33克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在45毫升甲醇中,向其中快速加入90毫升含0.37克2-甲基咪唑的甲醇溶液;

[0056] (2) 将混合物搅拌2小时,并在25℃下老化24小时,通过离心收集紫色产物,用甲醇洗涤几次,并在60℃下干燥过夜,得到ZIF-67纳米晶体;

[0057] (3) 将30.0毫克ZIF-67纳米晶体分散在含有100.0毫克 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的30毫升乙醇溶液中,并搅拌10分钟,超声处理1分钟;

[0058] (4) 通过离心收集产物,并重新分散在25毫升水中。然后,将反应容器保持在85℃ 12分钟,直到紫色消失。再离心获得绿色沉淀,用乙醇洗涤三次,并在60℃干燥过夜,得到CoMo LDH多面体材料;

[0059] (5) 取1.30ml的6.93mg/ml的氧化石墨烯水溶液,向其中加入25ml的水,配制成0.34mg/ml的氧化石墨烯水溶液;

[0060] (6) 将稀释所得氧化石墨烯水溶液和CoMo LDH多面体材料直接混合在一起,并在搅拌下保持10分钟。氧化石墨烯与CoMo LDH多面体材料的质量比控制在1:1;

[0061] (7) 然后混合物在120℃水热12小时。离心10分钟,沉淀用去离子水洗涤三次。之后,收集固体沉淀物,并在60℃下干燥过夜,以获得CoMo LDH@GO多面体材料。然后将CoMo LDH@GO多面体材料在流动氮气下于350℃退火2小时($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),以制造中空的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料。

[0062] (8) 将所得 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料充分研磨,与炭黑(Super-P)、聚偏二氟乙烯(PVDF)以重量比为8:1:1混合,以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂充分混合,将材料研磨30分钟以形成浆料。利用涂布法均匀涂在纯铜箔(99.6%)上来制备负极,并在80℃下真空干燥过夜,使用纯锂片作为对电极,利用纽扣式半电池进行电化学测试。图1为本实施例CoMo LDH纳米片组装空心多面体的TEM图像,从图1可以观察到,通过本实施例得到了均一的平均直径为900nm的CoMo LDH空心多面体,经过适当地刻蚀后,CoMo LDH空心多面体的形态比表面积大,分层结构不重叠,具有丰富的开放通道,且电容量与导电性等性能优良,适合用于构建其它高性能材料。由图2扫描电子显微镜(SEM)图像,可知石墨烯有效包裹带正电荷的层状双氢氧化物衍生物的二维纳米片加工成三维中空框架;其循环性能图和倍率性能图分别如图3、4所示,由图3可知,本发明制备出的负极材料具有高的可逆容量,在 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流下,容量可达到 $242\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;由图4可知,在第90次循环时将电流密度切换回 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,可以保持 $211.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,表明这种新型电极具有优异的结构稳定性和倍率性能,故本发明制备的石墨烯包覆的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料在锂离子电池领域具有潜在的应用前景。

[0063] 实施例2:

[0064] 制备石墨烯包覆的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料:

[0065] (1) 将0.33克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在45毫升甲醇中,向其中快速加入90毫升含0.37克2-甲基咪唑的甲醇溶液;

[0066] (2) 将混合物搅拌2小时,并在25℃下老化24小时,通过离心收集紫色产物,用甲醇洗涤几次,并在60℃下干燥过夜,得到ZIF-67纳米晶体;

[0067] (3) 将45.0毫克ZIF-67纳米晶体分散在含有100.0毫克 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的30毫升乙醇溶液中,并搅拌10分钟,超声处理1分钟;

[0068] (4) 通过离心收集产物,并重新分散在25毫升水中。然后,将反应容器保持在85℃ 12分钟,直到紫色消失。再离心获得绿色沉淀,用乙醇洗涤三次,并在60℃干燥过夜,得到CoMo LDH多面体材料;

[0069] (5) 取1.30ml的6.93mg/ml的氧化石墨烯水溶液,向其中加入25ml的水,配制成0.34mg/ml的氧化石墨烯水溶液;

[0070] (6) 将稀释后所得氧化石墨烯水溶液和CoMo LDH多面体材料直接混合在一起,并在搅拌下保持10分钟。氧化石墨烯与CoMo LDH多面体材料的质量比控制在1:1.5;

[0071] (7) 然后混合物在120℃水热12小时。离心10分钟,沉淀用去离子水洗涤三次。之后,收集固体沉淀物,并在60℃下干燥过夜,以获得CoMo LDH@GO多面体材料。然后将CoMo LDH@GO多面体材料在流动氮气下于350℃退火2小时($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),以制造中空的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料。

[0072] 实施例3:

[0073] 制备石墨烯包覆的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料:

[0074] (1) 将0.33克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在45毫升甲醇中,向其中快速加入90毫升含0.37克2-甲基咪唑的甲醇溶液;

[0075] (2) 将混合物搅拌2小时,并在25℃下老化24小时,通过离心收集紫色产物,用甲醇洗涤几次,并在60℃下干燥过夜,得到ZIF-67纳米晶体;

[0076] (3) 将60.0毫克ZIF-67纳米晶体分散在含有100.0毫克 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的30毫升乙醇溶液中,并搅拌10分钟,超声处理1分钟;

[0077] (4) 通过离心收集产物,并重新分散在25毫升水中。然后,将反应容器保持在85℃ 12分钟,直到紫色消失。再离心获得绿色沉淀,用乙醇洗涤三次,并在60℃干燥过夜,得到CoMo LDH多面体材料;

[0078] (5) 取1.30ml的6.93mg/ml的氧化石墨烯水溶液,向其中加入25ml的水,配制成0.34mg/ml的氧化石墨烯水溶液;

[0079] (6) 将稀释后所得氧化石墨烯水溶液和CoMo LDH多面体材料直接混合在一起,并在搅拌下保持10分钟。氧化石墨烯与CoMo LDH多面体材料的质量比控制在1:2;

[0080] (7) 然后混合物在120℃水热12小时。离心10分钟,沉淀用去离子水洗涤三次。之后,收集固体沉淀物,并在60℃下干燥过夜,以获得CoMo LDH@GO多面体材料。然后将CoMo LDH@GO多面体材料在流动氮气下于350℃退火2小时($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),以制造中空的 $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8@\text{RGO}$ 复合材料。

[0081] 实施例4:

[0082] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将90毫升含0.37克2-甲基咪唑的甲醇溶液改为90毫升含0.3克2-甲基咪唑的甲醇溶液。

[0083] 实施例5:

[0084] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将90毫升含0.37克2-甲基咪唑的甲醇溶液改为90毫升含0.4克2-甲基咪唑的甲醇溶液。

[0085] 实施例6:

[0086] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将0.33克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在45毫升甲醇改为0.2克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在30毫升甲醇。

[0087] 实施例7:

[0088] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将0.33克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在45毫升甲醇改为0.4克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在50毫升甲醇。

[0089] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

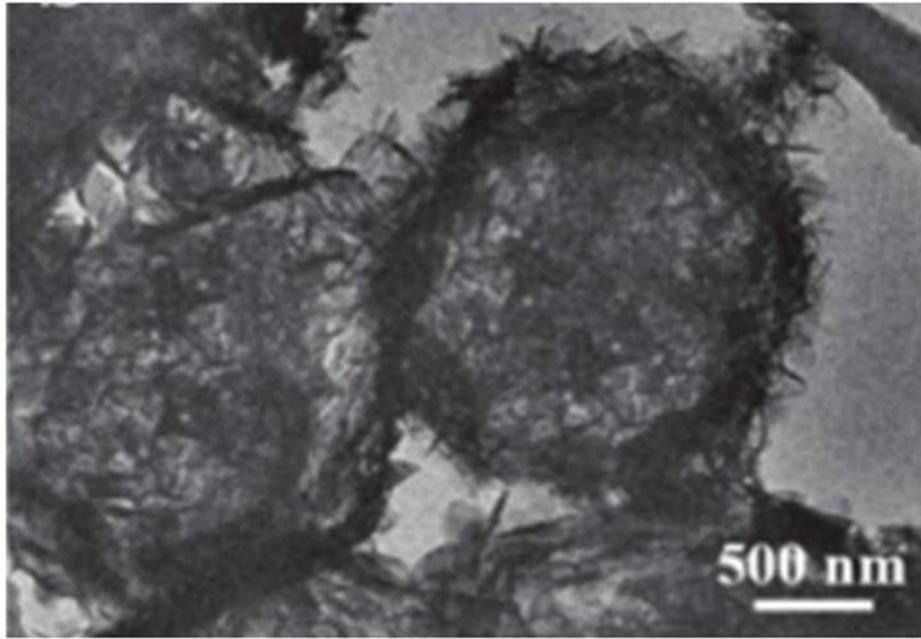


图1

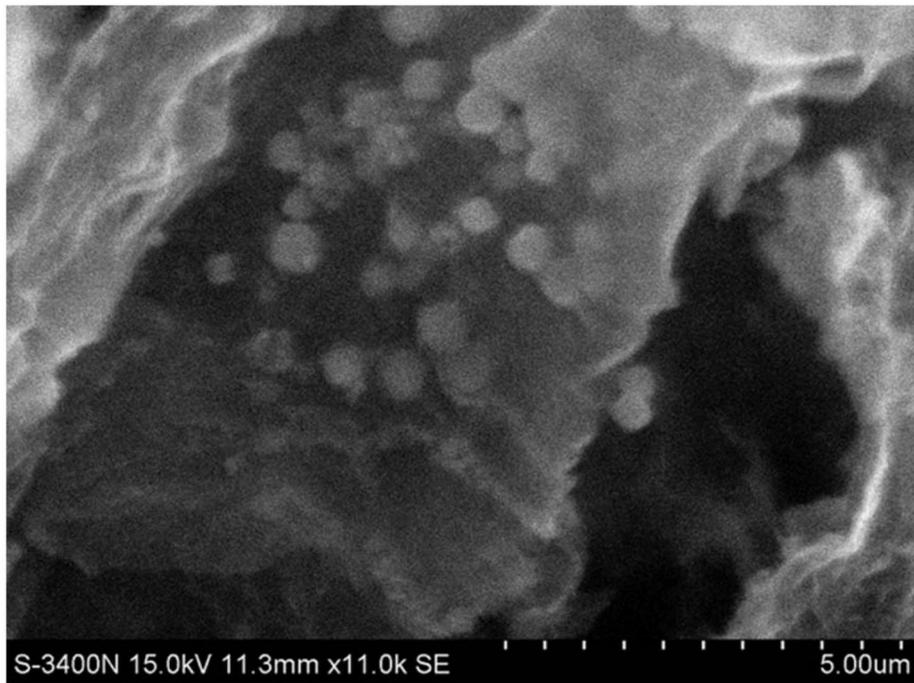


图2

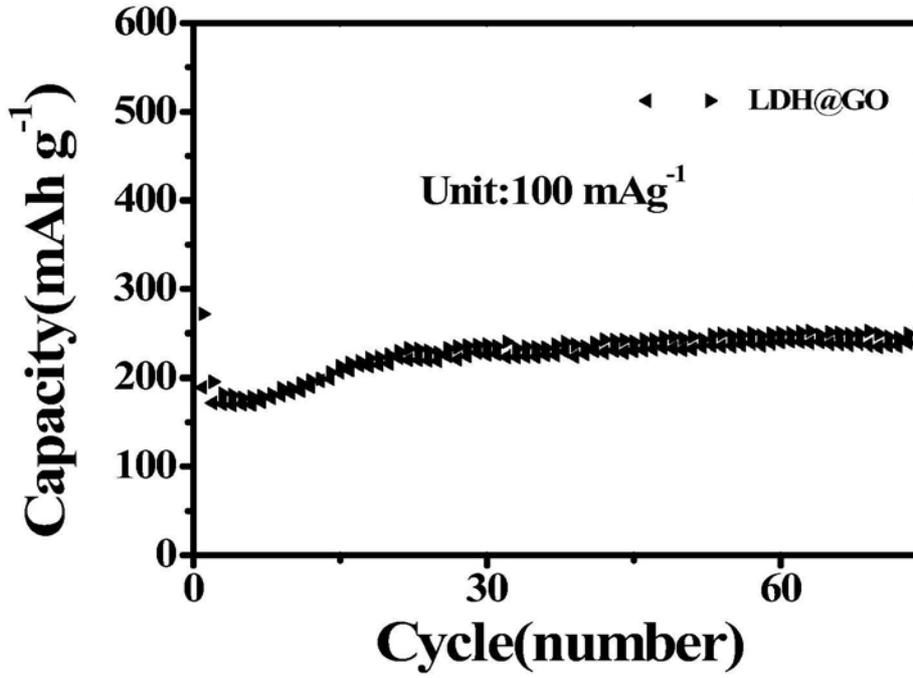


图3

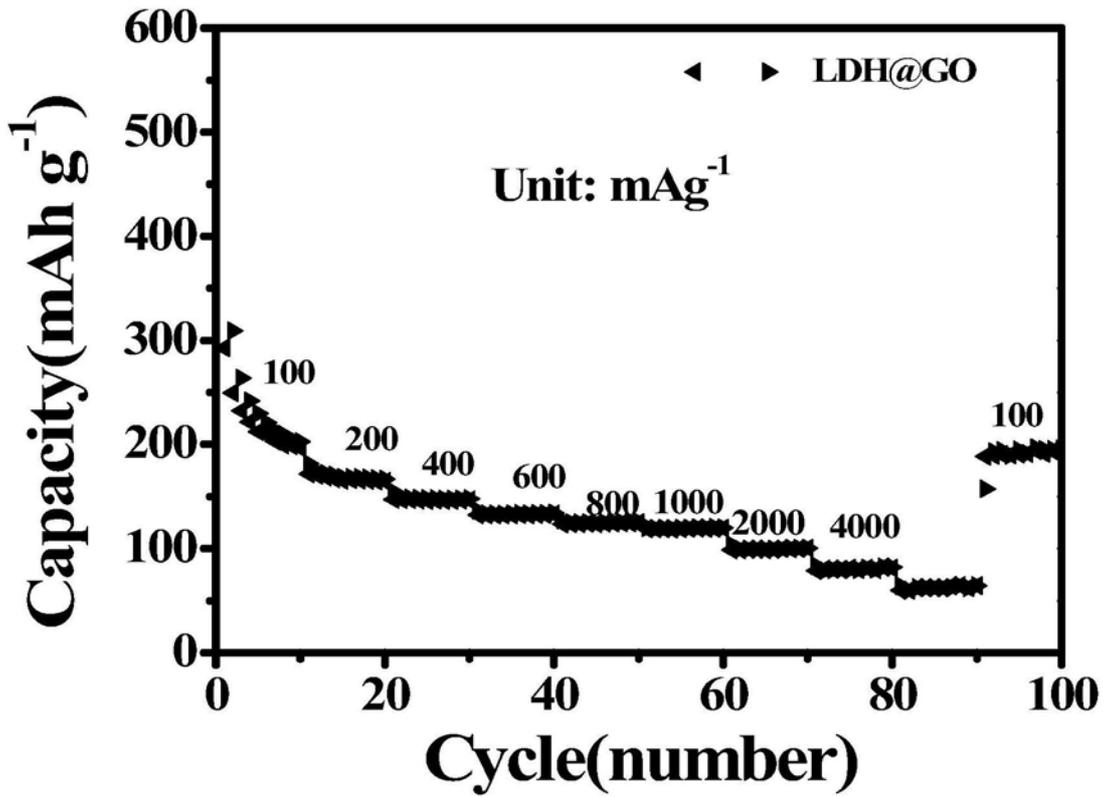


图4