



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920936 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201710198790.2

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.03.29

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00(2011.01)

申请公布号 CN 106920936 A

B82Y 40/00(2011.01)

(43)申请公布日 2017.07.04

审查员 王云军

(73)专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 杨观惠 徐宇曦 刘晶晶 李科

赵然然 肖培涛

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

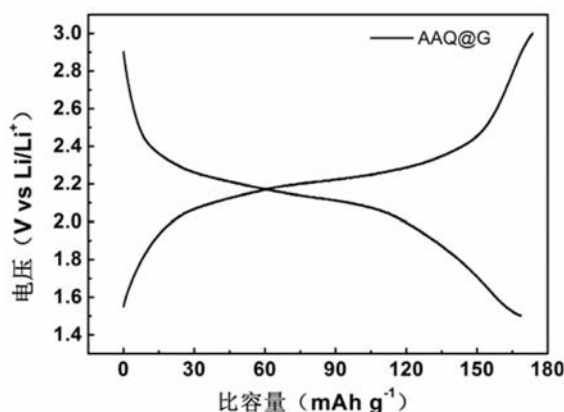
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种高性能有机锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于有机电池材料技术领域,具体为高性能有机锂离子电池正极材料及其制备方法。为了解决有机小分子导电性差和易溶解的问题,本方法采用反溶剂法控制氨基蒽醌的形貌并将其包裹于氧化石墨烯中,再通过化学还原得到氨基蒽醌和石墨烯的纳米复合物,该材料可以直接作为锂离子电池正极材料。本发明优点:制备方法简单,原料廉价易得,活性物质利用率高,基于整个电极的比容量大(165 mAh g^{-1}),循环寿命长(500圈后容量保持率有75%)等优点,有望成为下一代绿色环保有机锂离子电池材料。



1. 一种高性能有机锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,以氨基蒽醌作为活性物质,与石墨烯复合后直接作为自支撑的电极材料,制备的具体步骤如下:

(1) 制备氧化石墨烯前驱体:

采用改进Hummers法制备,即取1~3g 325目石墨粉,加入0.5~2g的硝酸钠粉末和25~120 ml浓硫酸,在冷水浴下缓慢加入3~9 g高锰酸钾,在30~40 °C水浴中搅拌0.5~3 h,随后加入少量的水,继续反应10~30 min,再加入100 ml以上的水,反应 5~20 min,然后加入适量过氧化氢至溶液变为金黄色;

将溶液静置沉降后倾析除去上层清液,加入适量10%的盐酸,分装入离心管中高速离心,弃去上层清液,随后用去离子水洗至中性,将水洗后产物收集,加入适量的去离子水超声分散,得到氧化石墨烯水溶液;

(2) 制备氨基蒽醌和氧化石墨烯的复合物:

把氨基蒽醌溶解于适量乙醇中,过滤后将滤液旋蒸,得到纯化的氨基蒽醌;将适量氨基蒽醌溶解于二甲基亚砜中,然后加入适量的1M盐酸水溶液,超声后将混合溶液在搅拌下逐滴加入适量氧化石墨烯水溶液中;继续搅拌20~40 min后,离心除去上清液,剩余固体分散于适量去离子水中,搅拌均匀得到复合物水溶液,记为AAQH⁺Cl⁻@GO;

(3) 制备氨基蒽醌和石墨烯的复合物

取一定量AAQH⁺Cl⁻@GO水溶液于小瓶子中,加入适量1 M 抗坏血酸钠水溶液,混合均匀后在90~100 °C烘箱中加热1~2h,得到AAQ负载在石墨烯上的水凝胶,记为AAQ@G,水洗3~5次后在冰箱中放置1~3h,再冻干16~24h,得到自支撑的AAQ@G气凝胶;

步骤(1)中,氧化石墨烯水溶液的浓度调为0.4~2 mg/mL;

步骤(2)中,利用反溶剂法控制AAQ的形貌,并将氨基蒽醌纳米棒包裹于氧化石墨烯中,氨基蒽醌的二甲基亚砜溶液和氧化石墨烯水溶液的体积为1:1~1:10。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,AAQH⁺Cl⁻@GO水溶液的浓度为1~3 mg/mL。

3. 一种由权利要求1所述制备方法得到的高性能有机锂离子电池正极材料。

一种高性能有机锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机电池材料技术领域,具体涉及锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,商业化的锂离子电池大多采用含锂的过渡金属氧化物作为储锂正极,但是其理论容量不高,这导致锂离子电池的发展遇到瓶颈。随着社会发展对能源的需求不断增大以及可持续发展理念的推广,有机电极材料由于其理论容量高、结构可设计、环境友好等特点被发掘为新一代绿色能源材料。特别在过去十年中,共轭羰基化合物被广泛研究,因为它们的结构多样性使得它们具有高能量密度,高功率密度和长循环寿命的特点。根据它们的分子量,可分为共轭羰基小分子和共轭羰基聚合物。

[0003] 其中,共轭羰基小分子普遍存在的问题是导电性差和容易溶解在非质子电解液中。导电性差导致活性物质利用率低及倍率差,而溶解性问题使得容量衰减快,循环寿命短。为了解决这两个问题,通常在电极制备过程中加入导电添加剂和粘结剂,这样在一定程度上牺牲整个电极的电化学性能。

[0004] 最近通过将有机小分子与介孔碳、碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料复合可以有效提高导电性及抑制溶解性,但是这些材料在制备电极材料时大部分仍然需要导电添加剂和粘结剂,导致比容量有一定损失。而且直接混合对抑制溶解的效果比较有限。因此设计新型的有机正极材料具有重要意义。

[0005] 石墨烯具有比表面大、导电性好、柔韧性好等特点,其与共轭芳香羰基化合物之间具有 π - π 相互作用,可使有机小分子吸附在石墨烯表面,且石墨烯作为柔韧的二维材料,可以将有机小分子纳米颗粒包裹起来。为解决有机电极材料导电性差和溶解性问题,我们将石墨烯与有机小分子原位复合,制备高性能的自支撑有机正极材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对有机电极材料导电性差和溶解性问题,提供一种新型的有机锂离子电池正极材料及其制备方法,该有机物与石墨烯的复合材料可直接作为电极材料,具有比容量大、循环寿命长的特点,其制备方法简单易行。

[0007] 本发明提供的高性能有机锂离子电池正极材料,以氨基蒽醌作为活性物质,与石墨烯复合后,直接作为自支撑的电极材料。

[0008] 本发明提供的高性能有机锂离子电池正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0009] (1)制备氧化石墨烯前驱体:

[0010] 采用改进Hummers法制备,即取1~3g 325目石墨粉,加入0.5~2g的硝酸钠粉末和25~120 ml浓硫酸,在冷水浴下缓慢加入3~9 g高锰酸钾,在30~40 °C水浴中搅拌0.5~3 h,随后加入少量的水,继续反应10~30 min,再加入100 ml以上的大量水,反应 5~20 min,然后加入适量过氧化氢至溶液变为金黄色;

[0011] 将溶液静置沉降后倾析除去上层清液,加入适量10%的盐酸,分装入离心管中高速离心(10000~12000 r/min)弃去上层清液,随后用去离子水洗至中性,将水洗后产物收集,加入适量的去离子水超声分散,得到氧化石墨烯(GO)水溶液;

[0012] (2)制备氨基蒽醌和氧化石墨烯的复合物:

[0013] 取一定量氨基蒽醌(AAQ)溶解于适量乙醇中,过滤后将滤液旋蒸,得到纯化的氨基蒽醌。将适量AAQ溶解于二甲基亚砜(DMSO)中,然后加入适量的1M盐酸水溶液,超声后将上述混合溶液在搅拌下逐滴加入适量 0.4~2 mg/mL氧化石墨烯(GO)水溶液中;继续搅拌20~40 min后,离心除去上清液,剩余固体分散于适量去离子水中,搅拌均匀得到复合物水溶液,记为 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$;

[0014] (3)制备氨基蒽醌和石墨烯的复合物

[0015] 取一定量 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液于小瓶子中,加入适量1 M 抗坏血酸钠水溶液,混合均匀后在90~100℃烘箱中加热1~2h,得到AAQ负载在石墨烯上的水凝胶,记为AAQ@G,水洗3~5次后在冰箱中放置1~3h,再冻干16~24h,得到自支撑的AAQ@G气凝胶。

[0016] 本发明步骤(1)中,GO水溶液的浓度调为0.4~2 mg/mL比较合适。

[0017] 本发明步骤(2)中,氨基蒽醌使用前经过简单纯化除去不溶物质,然后加入等摩尔量的HCl使其质子化。

[0018] 本发明步骤(2)中,利用反溶剂法(向AAQ的溶液中加入不良溶剂)控制AAQ的形貌,并将AAQ纳米棒包裹于GO中,AAQ的DMSO溶液和GO水溶液的体积为1:1~1:10,优选体积为1:3~1:8。

[0019] 本发明步骤(2)中, $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液的浓度为1~3 mg/mL比较合适。

[0020] 本发明步骤(3)中,组装水凝胶时,加热温度为90~100℃,加热时间为1~2h。

[0021] 本发明步骤(2)中,放入冻干机前先在冰箱中放1~3h,再冻干时间为16~24h。

[0022] 本发明的AAQ@G气凝胶,可直接作为正极材料,不需要添加额外的导电添加剂和粘结剂。

[0023] 本发明的优点:通过加入盐酸将AAQ质子化,使其带上正电荷,增大其与GO直接的相互作用,有利于AAQ吸附在GO片上;通过将AAQ的DMSO溶液滴加进GO水溶液中,AAQ遇到水(不良溶剂)后结晶为纳米棒并吸附在GO片上;通过化学还原GO片组装为石墨烯水凝胶并将AAQ纳米棒包裹在内部,石墨烯的良好导电性及包裹作用能提高有机物的利用率及循环稳定性,解决有机锂离子电池正极材料存在的问题。同时,本发明制备方法简单,原料廉价易得,活性物质利用率高,基于整个电极的比容量大(165 mAh g^{-1}),循环寿命长(500圈后容量保持率有75%),有望成为下一代绿色环保有机锂离子电池材料。

附图说明

[0024] 图1为 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液。

[0025] 图2为图1中化学还原后得到的AAQ@G的水凝胶。

[0026] 图3为图2中水凝胶冻干后得到的自支撑AAQ@G气凝胶。

[0027] 图4为 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 的透射电镜图片。

[0028] 图5为AAQ@G气凝胶的扫描电镜图片。

[0029] 图6为RG0、AAQ和AAQ@G的热重曲线,根据失重率可计算复合物中AAQ的百分比。

[0030] 图7为AAQ@G与锂片组装为半电池,在0.1C下的恒电流充放电曲线,比容量是基于整个电极质量计算的。

[0031] 图8为AAQ@G与锂片组装为半电池,在0.4C下的循环充放电容量保持曲线,比容量是基于整个电极质量计算的。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但不局限于以下实施例,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的范围,都属于本发明保护的范围。

[0033] 一种高性能有机锂离子电池正极材料,通过反溶剂法将AAQ的溶解在良溶剂中并质子化,然后加入含有GO的不良溶剂中,AAQ结晶析出并吸附在GO片上,再通过化学还原把GO组装为石墨烯水凝胶,同时AAQ纳米棒被包裹在石墨烯中。通过调节溶剂的比例可以控制AAQ纳米棒的尺寸,通过改变AAQ和GO的投料比可以调节复合物中AAQ的百分比。

[0034] 实施例1:

[0035] (1)制备氧化石墨烯前驱体:

[0036] 采用改进Hummers法制备,即取1~3g 325目石墨粉,加入0.5~2g的硝酸钠粉末和25~120 ml浓硫酸,在冷水浴下缓慢加入3~9 g高锰酸钾,在30~40 °C水浴中搅拌0.5~3 h,随后加入少量的水,继续反应10~30 min,再加入100 ml以上的大量水,反应 5~20 min,然后加入适量过氧化氢至溶液变为金黄色。

[0037] 将溶液静置沉降后倾析除去上层清液,加入适量10%的盐酸,分装入离心管中高速离心(10000~12000 r/min)弃去上层清液,随后用去离子水洗至中性,将水洗后产物收集,加入适量的去离子水超声分散,得到 0.4~2 mg/mL 氧化石墨烯(GO)水溶液。

[0038] (2)制备氨基蒽醌和氧化石墨烯的复合物:

[0039] 取一定量氨基蒽醌(AAQ)溶解于适量乙醇中,过滤后将滤液旋蒸后得到纯化的氨基蒽醌。将适量AAQ溶解于二甲基亚砜(DMSO)中,然后加入适量的 1M 盐酸水溶液,超声后将上述混合溶液在搅拌下逐滴加入适量 2 mg/mL GO水溶液中,DMSO溶液和GO水溶液的体积为 1:1,继续搅拌20~40 min后,离心除去上清液,剩余固体分散于适量去离子水中,搅拌均匀得到 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液,浓度为 1~3 mg/mL。

[0040] 图1是 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液的实物图,表明 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 均匀分散在水中,图4是 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 的透射电镜图片,图中显示质子化的AAQ被GO片包裹。

[0041] (3)制备氨基蒽醌和石墨烯的复合物

[0042] 取一定量 $\text{AAQH}^+\text{Cl}^-@\text{GO}$ 水溶液于小瓶子中,加入适量1 M 抗坏血酸钠水溶液,混合均匀后在90~100°C烘箱中加热1~2h,得到AAQ负载在石墨烯上(AAQ@G)的水凝胶,水洗3~5次后在冰箱中放置1~3h,再冻干16~24h,得到自支撑的AAQ@G气凝胶。

[0043] 图2为化学还原得到的水凝胶,图3为冻干后的气凝胶,可以看到其为自支撑的块体材料,可直接作为电极材料。图5为AAQ@G气凝胶的扫描电镜图片,表明AAQ纳米棒被均匀包裹在石墨烯中。图6为RFO、AAQ和AAQ@G的失重曲线,根据失重率可以计算复合物中AAQ的百分比。

[0044] (4)将所得的AAQ@G气凝胶作为正极材料与锂片在手套箱中组装为半电池,集流体

为泡沫镍,隔膜为聚丙烯(Celgard 2400),电解液为 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)溶解在乙二醇二甲醚(DME)和1,3-二氧环戊环(DOL)混合液中(体积比为1:1),添加 0.1 M LiNO_3 。电池静置 12h 后进行恒电流充放电测试,电压范围为 1.5-3V,比容量按照整个正极的质量计算。

[0045] 图7为半电池在0.1C (24 mAh g^{-1})下的恒电流充放电曲线,放电平台在2.2V左右,放电比容量达到165 mAh g^{-1} 。图8为半电池在0.4C下的循环充放电容量保持曲线,初始比容量有138 mAh g^{-1} ,循环500圈后比容量保留75%,即103 mAh g^{-1} 。

[0046] 实施例2:

[0047] 按上述实施例1中的方法获得1 mg/mL GO水溶液,在搅拌下把 AAQH^+Cl^- 的DMSO溶液加入GO水溶液中,DMSO溶液和GO水溶液的体积为 1:5,继续搅拌20~40 min后,离心除去上清液,剩余固体分散于适量去离子水中,搅拌均匀得到 AAQH^+Cl^- @GO水溶液,浓度为 1~3 mg/mL。

[0048] 取一定量 AAQH^+Cl^- @GO水溶液于小瓶子中,加入适量1 M 抗坏血酸钠水溶液,混合均匀后在90~100℃烘箱中加热1~2h,得到AAQ负载在石墨烯上(AAQ@G)的水凝胶,水洗3~5次后在冰箱中放置1~3h,再冻干16~24h,得到自支撑的AAQ@G气凝胶。

[0049] 实施例3:

[0050] 按上述实施例1中的方法获得0.4mg/mL GO水溶液,在搅拌下把 AAQH^+Cl^- 的DMSO溶液加入GO水溶液中,DMSO溶液和GO水溶液的体积为 1:10,继续搅拌20~40 min后,离心除去上清液,剩余固体分散于适量去离子水中,搅拌均匀得到 AAQH^+Cl^- @GO水溶液,浓度为 1~3 mg/mL。

[0051] 取一定量 AAQH^+Cl^- @GO水溶液于小瓶子中,加入适量1 M 抗坏血酸钠水溶液,混合均匀后在90~100℃烘箱中加热1~2h,得到AAQ负载在石墨烯上(AAQ@G)的水凝胶,水洗3~5次后在冰箱中放置1~3h,再冻干16~24h,得到自支撑的AAQ@G气凝胶。

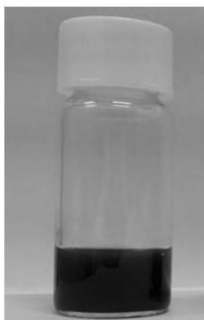


图1



图2



图3

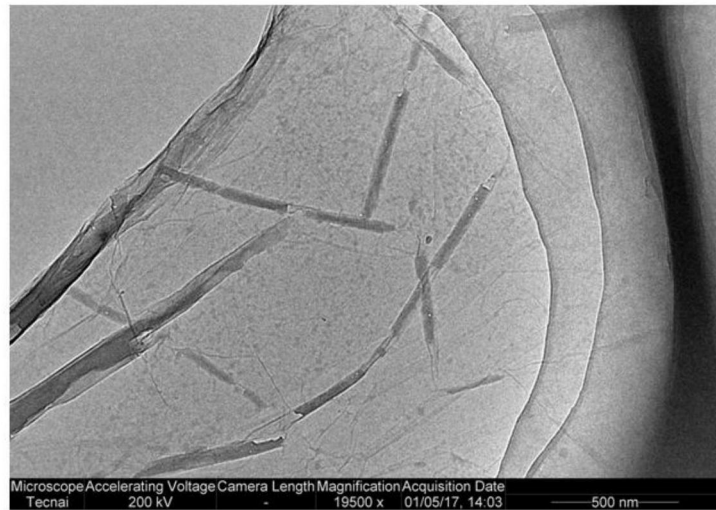


图4

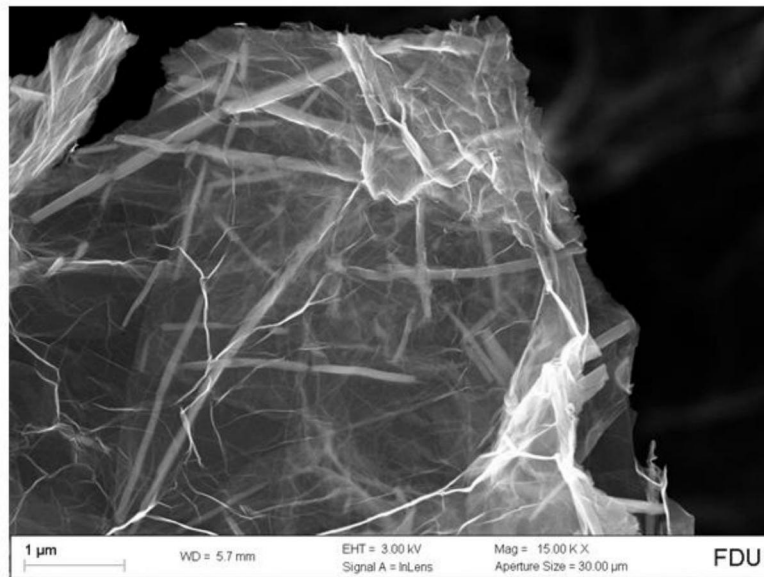


图5

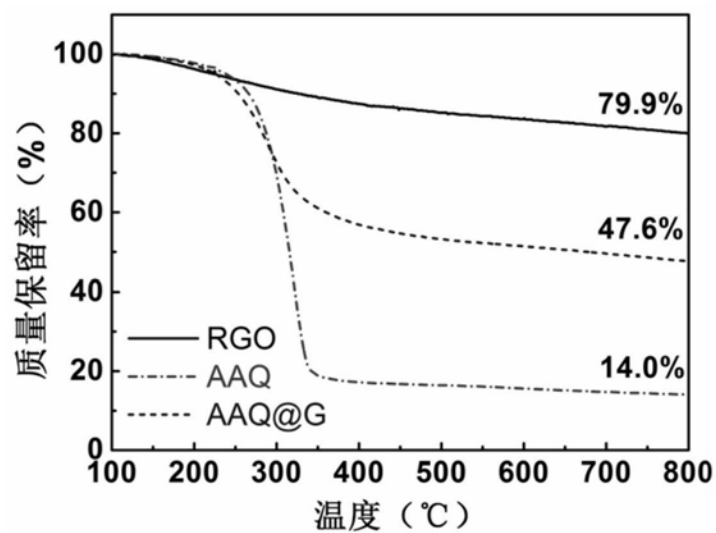


图6

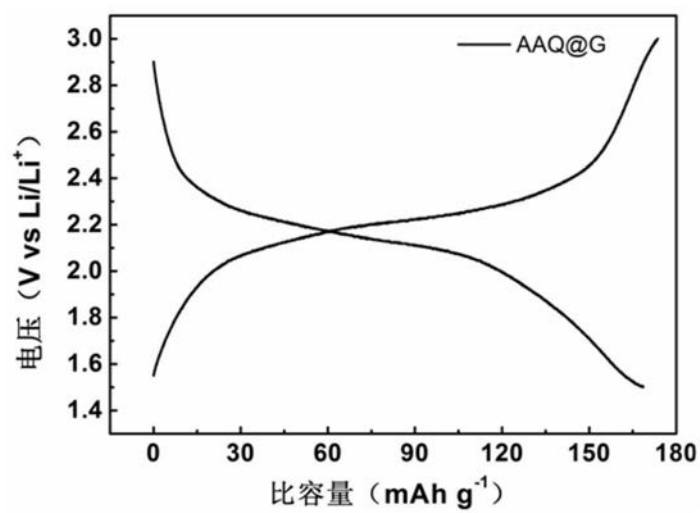


图7

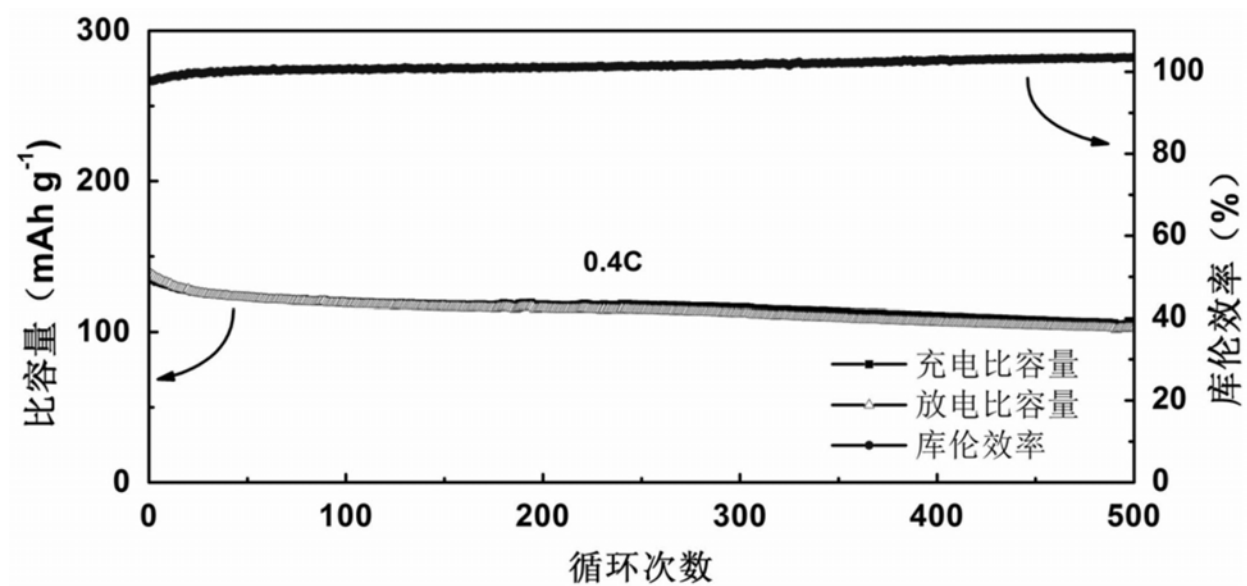


图8