



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941188 B

(45)授权公告日 2019.01.29

(21)申请号 201710305407.9

H01M 10/058(2010.01)

(22)申请日 2017.05.03

审查员 张锐峰

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941188 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 赵金保 蒋嘉丽 李赫 曾静

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

H01M 10/054(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种可充放电铝离子电池及其制备工艺

(57)摘要

一种可充放电铝离子电池及其制备工艺,涉及铝离子电池,其正极为 Li_3VO_4 -碳基复合材料,所述碳基材料包括碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、无定形碳中的任一种或两种的混合物。负极为高纯铝或含铝合金,电解液为含铝离子非水系电解液。所提供的铝离子电池具有比容量高、循环稳定性好、原材料便宜且对环境友好等优点,其首圈放电比容量高达 137mAhg^{-1} ,该铝离子电池可广泛应用于电子通讯、电动汽车等众多领域。

1. 一种可充放电铝离子电池,其特征包括电池正极、电池负极、含铝离子非水系电解液、在电解液中表现电化学惰性的金属箔片集流体、连接所述正极和负极的隔膜;所述电池正极为 Li_3VO_4 -碳基复合材料,电池负极为金属铝或其合金;

所述含铝离子非水系电解液包括卤化铝和离子液体,所述卤化铝和离子液体的摩尔比为 $(1.1\sim 2):1$;所述离子液体的阴离子包括 Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , BF_4^- , CN^- , SCN^- , $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 或 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 离子;所述离子液体的阳离子包括咪唑鎓离子,吡啶鎓离子,吡咯鎓离子,哌啶鎓离子,吗啉鎓离子,季铵盐离子,季磷盐离子或叔硫盐离子。

2. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述 Li_3VO_4 -碳基复合材料中碳含量按质量百分比为 $10\%\sim 30\%$ 。

3. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述 Li_3VO_4 -碳基复合材料中的碳材料选自碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、无定形碳中的至少一种。

4. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述 Li_3VO_4 -碳基复合材料的制备方法如下:配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液,将 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液混合,加入碳基材料,磁力搅拌4h后,将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥,随后将所得粉体在 550°C 下煅烧4~7h获得 Li_3VO_4 -碳基复合材料。

5. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述负极材料为纯度大于90%的金属铝或金属铝与铜、银、镍、铅、锡、铋、铁形成的合金。

6. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述惰性金属箔片集流体包括铝片、镍片、铜片、钛片、不锈钢片、金及铂族金属。

7. 如权利要求1所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述连接所述正极和负极的隔膜包括聚烯烃类。

8. 如权利要求7所述一种可充放电铝离子电池,其特征包括所述聚烯烃类选自聚乙烯、聚丙烯、玻璃纤维滤纸、陶瓷材料中的一种。

9. 如权利要求1所述可充放电铝离子电池的制备工艺,其特征包括以下步骤:

1) 将 Li_3VO_4 -碳基复合材料、导电材料、粘结剂按照比例分别称取均匀混合,制成活性材料浆料均匀地涂抹在惰性金属集流体上,在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,制成厚度为 $0.5\sim 2\text{mm}$ 片状复合正极材料;

2) 将厚度为 $0.1\sim 1\text{mm}$ 的金属铝或铝合金,用细砂纸打磨双面,用无水乙醇清洗后,干燥,即得到负极材料;

3) 将离子液体在真空干燥箱 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥12h,随后卤化铝和离子液体以摩尔比为 $(1.1\sim 2):1$ 在氩气环境的手套箱内混合,室温磁力搅拌0.5h,即配制成含有可自由移动的含铝离子非水溶液电解液;

4) 最后将步骤1)得到的正极材料步骤2)得到的负极材料与步骤3)得到的含铝离子非水溶液电解液以及隔膜在手套箱中组装完成,得到铝离子软包电池或者扣式电池,即 Li_3VO_4 -碳基复合材料为正极的铝离子电池;

5) 电池组装好后,静置12~20h后再进行充放电测试。

一种可充放电铝离子电池及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及铝离子电池,尤其是涉及一种可充放电铝离子电池及其制备工艺。

背景技术

[0002] 锂离子电池一直被认为是最有前景的电化学储能体系之一,因为它能量密度高、循环寿命长、工作电势高。但近年来随着锂离子电池的大范围推广和应用,锂资源面临枯竭,价格更是逐年攀升。其次,它使用常见的有机电解液,易燃易爆,安全性差。再者,其体积比能量密度低。而铝资源丰富,每年开采量是锂的1000多倍,价格低廉。并且使用离子液体作为电解液,离子液体蒸气压低、无可燃性等优点极大提升了铝离子电池的安全性能,再者,铝负极的体积比能量密度远远高于锂,外加铝离子电池还有可弯折性强、对环境友好等优点,因此对于未来的可穿戴设备电池,易发生碰撞危险易燃易爆的汽车电池,大规模智能电网储能等领域,铝离子电池都有极大的应用前景和应用价值。

[0003] 目前,铝离子电池研究仍处于初期阶段,正极材料可挑选范围窄,在已报道过的铝离子电池正极材料中,如嵌脱机理型材料泡沫石墨(Lin,M.C.et al.An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J].Nature,2015),研究采用热解石墨和三维泡沫石墨作为铝离子电池正极材料,循环性能虽然优异,但其比容量低,致使体系的体积比能量低。又如转化机理型材料 FeS_2 (文献:Mori,T.et al.Discharge/charge reaction mechanisms of FeS_2 cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55 °C.Journal of Power Sources,2016),虽然其比容量高,但是循环性能不好。因此,开发高比容量、长循环寿命的铝离子电池正极材料显得尤为重要。

[0004] 但是迄今为止的专利及文献尚未报道关于 Li_3VO_4 -碳基复合材料作为正极及用这种正极的铝离子电池。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种可充放电铝离子电池及其制备工艺。

[0006] 所述可充放电铝离子电池包括电池正极、电池负极、含铝离子非水系电解液、在电解液中表现电化学惰性的金属箔片集流体、连接所述正极和负极的隔膜;所述电池正极为 Li_3VO_4 -碳基复合材料,电池负极为金属铝或其合金。

[0007] 所述 Li_3VO_4 -碳基复合材料中碳含量按质量百分比可为10%~30%;所述碳基材料可选自碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、无定形碳等中的至少一种;

[0008] 所述 Li_3VO_4 -碳基复合材料的制备方法如下:配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液,将 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液混合,加入碳基材料,磁力搅拌4h后,将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥,随后将所得粉体在550℃下煅烧4~7h获得 Li_3VO_4 -碳基复合材料。

[0009] 所述负极材料为纯度大于90%的金属铝或金属铝与铜、银、镍、铅、锡、铋、铁形成的合金。

[0010] 所述含铝离子非水系电解液包括卤化铝和离子液体,所述卤化铝和离子液体的摩

尔比为(1.1~2):1;所述离子液体的阴离子包括 Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , BF_6^- , CN^- , SCN^- , $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 或 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 等离子;所述离子液体的阳离子包括咪唑鎓离子,吡啶鎓离子,吡咯鎓离子,哌啶鎓离子,吗啉鎓离子,季铵盐离子,季磷盐离子或叔硫盐离子等。

[0011] 所述惰性金属箔片集流体包括钽片、铌片、钼片、钛片、不锈钢片、金及铂族金属等。

[0012] 所述连接所述正极和负极的隔膜包括但不限于聚烯烃类,所述聚烯烃类可选自聚乙烯和聚丙烯、玻璃纤维滤纸、陶瓷材料等中的一种。

[0013] 所述可充放电铝离子电池的制备工艺包括以下步骤:

[0014] 1) 将 Li_3VO_4 -碳基复合材料、导电材料、粘结剂按照比例分别称取均匀混合,制成活性材料浆料均匀地涂抹在惰性金属集流体上,在60~100℃烘箱中烘干,制成厚度为0.5~2mm片状复合正极材料;

[0015] 2) 将厚度为0.1~1mm的金属铝或铝合金,用细砂纸打磨双面,用无水乙醇清洗后,干燥,即得到负极材料;

[0016] 3) 将离子液体在真空干燥箱80~150℃下干燥12h,随后卤化铝和离子液体以摩尔比为(1.1~2):1在氩气环境的手套箱内混合,室温磁力搅拌0.5h,即配制成含有可自由移动的含铝离子非水溶液电解液;

[0017] 4) 最后将步骤1)得到的正极材料步骤2)得到的负极材料与步骤3)得到的含铝离子非水溶液电解液以及隔膜在手套箱中组装完成,得到铝离子软包电池或者扣式电池,即 Li_3VO_4 -碳基复合材料为正极的铝离子电池;

[0018] 5) 电池组装好后,静置12~20h后再进行充放电测试。

[0019] 本发明采用一种 Li_3VO_4 -碳基复合材料为正极的铝离子电池,其电化学比容量高、循环性能优异,该铝离子电池可广泛应用于电子通讯、电动汽车等众多领域。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:使用 Li_3VO_4 -碳基复合材料作为正极材料,高纯铝或含铝合金作为负极材料,构成了一种可充放电的铝离子电池。由于本发明对正负极材料、隔膜、集流体以及电解液等通过实验研究进行了精细的选择,并结合上述所提到的制备方法,所以本发明可总结出如下特点:提出了一种新型多价离子电池,即铝离子电池体系;铝资源储量丰富,每年开采量是锂的1000多倍,价格低廉,大大降低了电池的制备成本; Li_3VO_4 -碳基复合材料易于合成,成本低廉,且对环境友好,故在电化学储能领域有极大的应用前景;离子液体作为一种新型的铝离子电池电解液,具有电化学窗口宽、离子电导率高、无可燃性等优点;本发明所提供的铝离子电池具有比容量高、循环稳定性好、原材料便宜且对环境友好等优点,其首圈放电比容量高达137mAh g^{-1} ,循环100cycle后,放电比容量为47mAh g^{-1} ,具有较高的循环稳定性。本发明的铝离子电池可应用于多种领域,如电子通讯、电动汽车等。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的铝离子电池第一圈的循环伏安测试曲线。

[0022] 图2为本发明实施例1制备的铝离子电池第一圈充放电测试曲线。

[0023] 图3为本发明实施例1制备的铝离子电池前100圈循环性能测试曲线。

具体实施方式

[0024] 本发明下面将通过具体实施例进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0025] 【实施例1】

[0026] 本实施例的铝离子电池正极材料采用如下方法制得:配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液,按摩尔比为3:1将 V_2O_5 溶液和 Li_2CO_3 溶液混合,加入0.9g葡萄糖,室温磁力搅拌4h后,将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥,随后将所得粉体在550℃下煅烧5h获得 Li_3VO_4 -无定形碳复合材料。将该材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比7:2:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的不锈钢网上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成正极极片。高纯铝片双面用细砂纸打磨,用乙醇浸泡1~2h后烘干,裁剪成大小合适的片状作为负极。将无水氯化铝和1-乙基-3-甲基-氯化咪唑鎓按摩尔比为1.3:1在氩气环境的手套箱配制成铝离子电池电解液。将PE膜作为隔膜。最后把准备好的正极、负极、隔膜及电解液在手套箱内组装成软包铝离子电池。电池装好16h后,在0.05~0.95V之间进行充放电测试。由图2及图3可知,采用 Li_3VO_4 -碳基复合材料为正极的铝离子电池其首圈放电比容量高达137mAh g^{-1} ,循环100cycle后,放电比容量为47mAh g^{-1} 。从循环伏安测试可以看出,其过程包括一对可逆的氧化还原峰,见图1。

[0027] 【实施例2】

[0028] 本实施例的铝离子电池正极材料采用如下方法制得:配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液,按摩尔比为3:1将 V_2O_5 溶液和 Li_2CO_3 溶液混合,加入0.5g已处理过的碳纳米管(CNT),室温磁力搅拌4h后,将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥,随后将所得粉体在550℃下煅烧5h获得 Li_3VO_4 -CNT复合材料。将该材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比7:2:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的不锈钢网上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成正极极片。高纯铝片双面用细砂纸打磨,用乙醇浸泡1~2h后烘干,裁剪成大小合适的片状作为负极。将无水氯化铝和1-乙基-3-甲基-氯化咪唑鎓按摩尔比为1.3:1在氩气环境的手套箱配制成铝离子电池电解液。将PE膜作为隔膜。最后把准备好的正极、负极、隔膜及电解液在手套箱内组装成软包铝离子电池。电池装好16h后,在0.05~0.95V之间进行充放电测试。

[0029] 【实施例3】

[0030] 本实施例的铝离子电池正极材料采用如下方法制得:配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液,按摩尔比为3:1将 V_2O_5 溶液和 Li_2CO_3 溶液混合,加入0.9g葡萄糖和0.5g已处理过的碳纳米管,室温磁力搅拌4h后,将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥,随后将所得粉体在550℃下煅烧5h获得 Li_3VO_4 -无定形碳-CNT复合材料。将该材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比7:2:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的不锈钢网上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成正极极片。高纯铝片双面用细砂纸打磨,用乙醇浸泡1~2h后烘干,裁剪成大小合适的片状作为负极。将无水氯化铝和1-乙基-3-甲基-氯化咪唑鎓按摩尔比为1.3:1在氩气环境的手套箱配制成铝离子电池电解液。将PE膜作为隔膜。最后把准备好的正极、负极、隔膜及电解液在手套箱内组装成软包铝离子电池。电池装好16h后,在0.05~0.95V之间进行充放电测试。

[0031] 【实施例4】

[0032] 本实施例的铝离子电池正极材料采用如下方法制得：配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液，按摩尔比为3:1将 V_2O_5 溶液和 Li_2CO_3 溶液混合，加入0.5g石墨烯，室温磁力搅拌4h后，将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥，随后将所得粉体在550℃下煅烧5h获得 Li_3VO_4 -石墨烯复合材料。将该材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比7:2:1混合研磨均匀，用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆，充分搅拌均匀，涂覆于大小合适的不锈钢网上(厚度0.01mm)，在真空烘箱80℃下烘干过夜，制作成正极极片。高纯铝片双面用细砂纸打磨，用乙醇浸泡1~2h后烘干，裁剪成大小合适的片状作为负极。将无水氯化铝和1-乙基-3-甲基-氯化咪唑鎓按摩尔比为1.3:1在氩气环境的手套箱配制成铝离子电池电解液。将PE膜作为隔膜。最后把准备好的正极、负极、隔膜及电解液在手套箱内组装成软包铝离子电池。电池装好16h后，在0.05~0.95V之间进行充放电测试。

[0033] 【实施例5】

[0034] 本实施例的铝离子电池正极材料采用如下方法制得：配制 V_2O_5 和 Li_2CO_3 溶液，按摩尔比为3:1将 V_2O_5 溶液和 Li_2CO_3 溶液混合，加入0.5g碳纳米纤维(CNF)，室温磁力搅拌4h后，将所得溶液置于喷雾干燥机内进行喷雾干燥，随后将所得粉体在550℃下煅烧5h获得 Li_3VO_4 -CNF复合材料。将该材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比7:2:1混合研磨均匀，用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆，充分搅拌均匀，涂覆于大小合适的不锈钢网上(厚度0.01mm)，在真空烘箱80℃下烘干过夜，制作成正极极片。高纯铝片双面用细砂纸打磨，用乙醇浸泡1~2h后烘干，裁剪成大小合适的片状作为负极。将无水氯化铝和1-乙基-3-甲基-氯化咪唑鎓按摩尔比为1.3:1在氩气环境的手套箱配制成铝离子电池电解液。将PE膜作为隔膜。最后把准备好的正极、负极、隔膜及电解液在手套箱内组装成软包铝离子电池。电池装好16h后，在0.05~0.95V之间进行充放电测试。

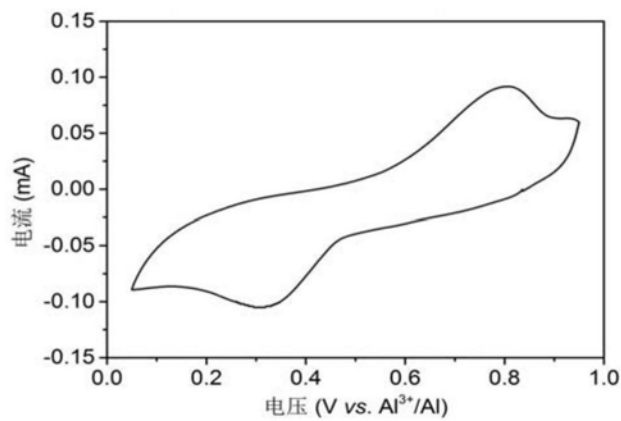


图1

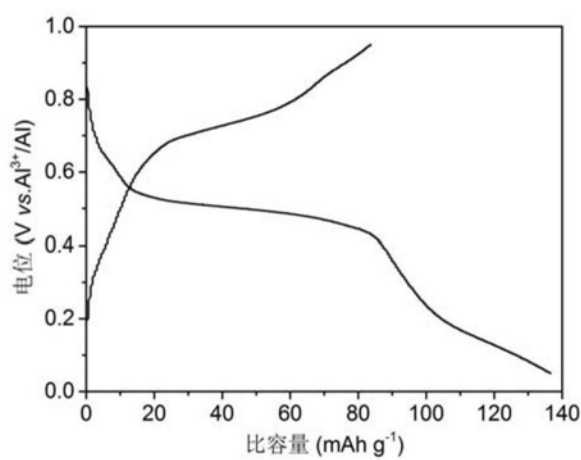


图2

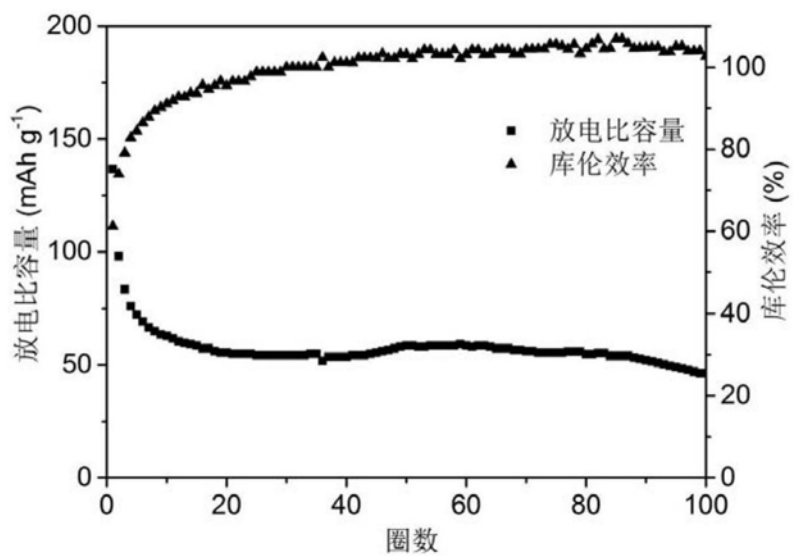


图3