

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155565 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/095554

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 11 日 (11.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910104224.X 2019 年 2 月 1 日 (01.02.2019) CN

(71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 高炳亮 (GAO, Bingliang); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。刘成昆 (LIU, Chengyuan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。李启明 (LI, Qiming); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。刘智伟 (LIU, Zhiwei); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。牛宏坤 (NIU, Hongkun); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。王兆文 (WANG, Zhaowen); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。胡宪

伟 (HU, Xianwei); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。石忠宁 (SHI, Zhongning); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: PREPARATION METHOD AND USE METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE MATERIAL OF ALUMINUM CHLORIDE-CARBON BATTERY

(54) 发明名称: 用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法和使用方法

(57) Abstract: A preparation method and use method for a positive electrode material of an aluminum chloride-carbon battery. The preparation method comprises: (1) placing carbon fiber cloth in ethanol for ultrasonic cleaning, placing the carbon fiber cloth in water for ultrasonic cleaning, and performing drying in a vacuum condition at a temperature of 80-150°C; (2) dispersing a carbon raw material into an organic solvent, smashing the carbon raw material by means of ultrasonic treatment or high shear stirring, and preparing a suspension liquid; and (3) soaking pre-treated carbon fiber cloth in the suspension liquid, or dripping or spraying the suspension liquid to the surface of the pre-treated carbon fiber cloth, and taking out the carbon fiber cloth and placing same in the vacuum condition for drying at a temperature of 80-200°C. The use method comprises: using the prepared positive electrode material of the aluminum chloride-carbon battery as a positive electrode, and assembling the positive electrode, a negative electrode, a diaphragm, and an electrolyte into the aluminum chloride-carbon battery. According to the methods of the present invention, a preparation process is simple, costs are low, product performance is stable, and mass production can be carried out.

(57) 摘要: 用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法和使用方法, 制备方法为: (1) 将碳纤维布置于乙醇中超声波清洗, 置于水中超声波清洗, 在真空条件和 80~150°C 干燥; (2) 将碳原料分散在有机溶剂中, 通过超声波处理或高剪切搅拌粉碎并制成悬浊液; (3) 将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中; 或者将悬浊液滴加或喷涂到预处理碳纤维布表面; 取出置于真空条件和 80~200°C 干燥; 使用方法为: 采用制得的用于氯化铝-碳电池的正极材料作为正极, 将正极、负极、隔膜和电解质组装成氯化铝-碳电池。本发明的方法制备工艺简单、成本低廉, 产物性能稳定, 可大规模生产

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法及使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于铝电池技术领域，特别涉及一种用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法和使用方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其自放电小、质量比容量高等优点已经获得实际应用，并且实现工业化生产；但是，锂元素的自然丰度低，空气中易燃、易形成枝晶等缺陷限制了它进一步商业化应用；铝离子电池的负极材料为金属铝或合金，铝元素在自然界储量丰富，且在空气中稳定存在，其质量比容量密度可达到2980mAh/g，体积比容量密度可达8040mAh/cm³。

[0003] 铝离子电池到目前为止还未商品化，基本上处于实验室研究阶段；CN201510902386.X公开了使用改进的hummers法制备氧化石墨烯，然后用水合肼还原剂制备石墨烯正极材料；CN201610390212.4公开了采用化学气相沉积法在泡沫金属上沉积多层石墨烯，制备多孔三维石墨烯正极材料；CN201610845761.6公开了将氧化石墨烯或氧化石墨烯无机盐混合液用静电纺丝设备制备氧化石墨烯布和还原石墨烯布正极材料；CN201610281036.0公开了将有机碳源和石墨材料加入溶剂中进行高压溶剂热反应和高温碳化制备正极活性物质，然后采用涂敷法制备正极材料；CN201711173282.5公开了化学气相沉积法制备的泡沫石墨粉体与聚偏氟乙烯分散在设定溶剂中，得到泡沫石墨浆料、将泡沫石墨浆料涂覆在基板上，干燥处理后，在基板上形成泡沫石墨碳层、以及将涂覆有泡沫石墨碳层的基板浸泡在第一设定溶液中，待基板溶解后，对泡沫石墨碳层进行后处理得到泡沫石墨片正极材料；CN201710641041.2公开了采用冷冻干燥法制备氧化石墨烯泡沫，然后化学还原得到石墨烯泡沫，高温热处理进行热还原得到超高导石墨烯泡沫正极材料；CN201710685318.1公开了将膨胀石墨经过2000~3000°C高温处理后在1.5~35MPa的压力下压制成膜作为铝离子电池正极。

[0004] 目前，具有高性能的正极材料的制备方法主要集中在hummers法、化学气相沉

积法、静电纺丝技术制备氧化石墨烯布或还原后石墨烯布；这些制备方法工艺复杂、成本较高、设备要求高，阻碍了其商品化的发展。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法和使用方法，将粉碎处理后的具有石墨结构的碳材料吸附在碳纤维布上，将其作为铝离子电池的正极材料，简化工艺降低成本的同时，提高铝电池性能。

[0006] 本发明的用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法，按以下步骤进行：

[0007] 1、将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗30~60min，然后置于去离子水中进行超声波清洗30~60min，在取出后置于真空条件下，在80~150℃干燥12~24h，获得预处理碳纤维布；

[0008] 2、将碳原料分散在有机溶剂中，通过超声波处理或高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液；所述的碳原料为天然石墨、多孔活性炭、高取向石墨或石墨化膨胀石墨，纯度99.5~99.9%；所述的有机溶剂为无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲基亚砜；碳原料与有机溶剂的质量比为（1~10）:100；

[0009] 3、将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中，然后取出；或者将悬浊液滴加到预处理碳纤维布表面；或者将悬浊液喷涂在预处理碳纤维布表面；再将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在80~200℃干燥12~24h，制成用于氯化铝-碳电池的正极材料。

[0010] 上述的步骤2中，超声波处理的时间为0.5~12 h。

[0011] 上述的步骤2中，高剪切搅拌的搅拌速率为1000~2000rpm，时间0.5~6h。

[0012] 上述的用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为0.5~10 mg/cm²。

[0013] 本发明的用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法为：

[0014] 采用用于氯化铝-碳电池的正极材料作为正极，采用铝箔作为负极，采用玻璃

纤维滤纸作为隔膜，将正极、负极、隔膜和电解质组装成氯化铝-碳电池。

[0015] 上述的氯化铝-碳电池还包括集流体和软包外壳；所述的集流体为碳纤维布、金属铝、金属钨或附着有氮化钛涂层的金属箔，其中金属箔的材质选用金属镍、不锈钢、金属铜、金属铝或金属钛。

[0016] 上述的电解质为氯化铝-1-乙基-3-甲基氯化咪唑、氯化铝-1-丁基-3-甲基氯化咪唑、氯化铝-三乙胺盐酸盐、氯化铝-尿素、氯化铝-乙酰胺、氯化铝-丙酰胺或氯化铝-丁酰胺；电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为52~67%。

[0017] 上述的电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为 LiCl 、 LiBr 、 NaCl 、 NaBr 、EC（碳酸乙烯酯）、THF（四氢呋喃）或DCE（1,2-二氯乙烷）。

发明的有益效果

有益效果

[0018] 与现有技术相比，本发明的方法的优点与有益效果在于：

[0019] 1、制备过程简单可控，通过控制碳材料原料与有机溶剂的质量比、处理时间可获得不同浓度的活性物质悬浮液；通过控制滴加或喷涂的次数可以获得不同负载量的正极材料；

[0020] 2、正极材料为无粘结正极材料，避免了电解液与粘结剂发生反应从而破坏电极结构，并且碳纤维布基底的三维多孔网状结构为离子的快速迁移提供了通道；

[0021] 3、将该正极材料作为正极组装的氯化铝-碳电池，平均工作电压为1.5~2.0V，放电质量比容量100~350mAh/g，质量比能量密度200~650Wh/kg；

[0022] 4、制备工艺简单、成本低廉，产物性能稳定，可大规模生产。

对附图的简要说明

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1中碳原料粉碎后的拉曼光谱图；

[0024] 图2为本发明实施例1中用于氯化铝-碳电池的正极材料的场发射扫描电子显微镜图；

[0025] 图3为本发明实施例1中用于氯化铝-碳电池的正极材料在扫描速率0.2mV/s条件

下的循环伏安曲线图；

[0026] 图4为本发明实施例1中用于氯化铝-碳电池的正极材料在电流密度为100mA/g条件下的充放电曲线图；图中，■为充电，●为放电。

发明实施例

本发明的实施方式

[0027] 本发明实施例中进行超声波处理时的超声波功率为100~600W。

[0028] 本发明步骤1和3中的真空条件为 $\leq 200\text{Pa}$

[0029] 本发明实施例中采用的碳纤维布为市购产品。

[0030] 本发明实施例中采用的碳纤维布的 12.5mg/cm^2 ，厚度为0.036cm；使用前将碳纤维布裁剪成 $(10\sim 15)\text{mm} \times (10\sim 15)\text{mm}$ 方形或直径10~18mm圆形。

[0031] 本发明实施例中采用的碳原料均为市购产品，纯度99.5~99.9%。

[0032] 本发明实施例中配制电解质采用纯度 $>99\%$ 的无水 AlCl_3 ，直接放置于氩气气氛的手套箱中保存备用。

[0033] 本发明实施例中采用的 LiCl 、 LiBr 、 NaCl 、 NaBr 、EC（碳酸乙烯酯）、THF（四氢呋喃）、DCE（1,2-二氯乙烷）为市购分析纯试剂，使用前真空干燥并放置于氩气气氛的手套箱中保存备用。

[0034] 本发明实施例中采用的EMIC、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺均为市购试剂，使用前真空干燥并放置于氩气气氛的手套箱中保存备用。

[0035] 本发明实施例中的真空干燥的条件为： $60\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥12~24h，真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 。

[0036] 本发明实施例中采用的手套箱内水和氧含量均小于0.1ppm。

[0037] 本发明实施例中采用的碳布、金属钼、金属钨和附着有氮化钛涂层的金属箔为市购产品，使用前除去表面杂质。纯度为 $\geq 99.9\%$ ，碳化钛涂层的制备方法如文献所述(Adv. Sci. 2018, 5, 1700712: 地球丰富的元素制备柔性集流体用于氯化铝-石墨电池)。

[0038] 本发明实施例中的氯化铝-碳电池在电流密度为100~1000mA/g条件下，放电质量比容量为110~300mAh/g。

[0039] 实施例1

[0040] 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗30min，然后置于去离子水中进行超声

波清洗30min，在取出后置于真空条件下，在80°C干燥24h，获得预处理碳纤维布；

[0041] 将碳原料分散在有机溶剂中，通过超声波处理对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液；碳原料为天然石墨；有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮；碳原料与有机溶剂的质量比为1:100；获得的碳原料的拉曼光谱如图1所示；其中超声波处理的时间为0.5h；

[0042] 将悬浊液喷涂在预处理碳纤维布表面；再将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在80°C干燥24h，制成用于氯化铝-碳电池的正极材料；场发射扫描电子显微图如图2所示；上述的用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为0.5 mg/cm²；采用海辰华电化学工作站进行循环伏安测试，扫描速率为0.2mV/s，循环伏安曲线图如图3所示；

[0043] 用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法为：

[0044] 采用用于氯化铝-碳电池的正极材料作为正极，采用铝箔作为负极，采用玻璃纤维滤纸作为隔膜，将正极、负极、隔膜和电解质组装成氯化铝-碳电池；氯化铝-碳电池还包括集流体和软包外壳；集流体为碳纤维布；电解质为氯化铝-1-乙基-3-甲基氯化咪唑；电解质中AlCl₃的摩尔百分比为67%；

[0045] 采用深圳新威尔电池测试系统进行恒电流充放电测试，氯化铝-碳电池在电流密度为100mA/g条件下的充放电曲线如图4所示；充放电截止电压为0.01~2.45V，电池的放电质量比容量260mAh/g。

[0046] 实施例2

[0047] 制备方法同实施例1，不同点在于：

[0048] （1）将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗35min，然后置于去离子水中进行超声波清洗40min，在取出后置于真空条件下，在90°C干燥22h；

[0049] （2）将碳原料分散在有机溶剂中，通过高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液；碳原料为多孔活性炭；有机溶剂为无水乙醇；碳原料与有机溶剂的质量比为2:100；高剪切搅拌的搅拌速率为1000rpm，时间0.5h；

[0050] （3）将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中，然后取出；将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在100°C干燥20h；用于氯化铝-碳电池的正极材料中

，碳纤维布表面的碳材料的密度为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ ；

[0051] 使用方法同实施例1，不同点在于：

[0052] (1) 采用的集流体为金属铝；

[0053] (2) 采用的电解质为氯化铝-1-丁基-3-甲基氯化咪唑；电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为66%；

[0054] (3) 电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为 LiCl ；

[0055] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为 $200\text{mA}/\text{g}$ ，电池的放电质量比容量 $200\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0056] 实施例3

[0057] 制备方法同实施例1，不同点在于：

[0058] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗40min，然后置于去离子水中进行超声波清洗35min，在取出后置于真空条件下，在 100°C 干燥20h；

[0059] (2) 碳原料为高取向石墨；有机溶剂为二甲基甲酰胺；碳原料与有机溶剂的质量比为3:100；超声波处理的时间为2h；

[0060] (3) 将悬浊液滴加到预处理碳纤维布表面；将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在 120°C 干燥18h；用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ ；

[0061] 使用方法同实施例1，不同点在于：

[0062] (1) 采用的集流体为金属钨；

[0063] (2) 采用的电解质为氯化铝-三乙胺盐酸盐；电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为64%；

[0064] (3) 电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为 LiBr ；

[0065] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为 $200\text{mA}/\text{g}$ ，电池的放电质量比容量 $180\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0066] 实施例4

[0067] 制备方法同实施例1，不同点在于：

[0068] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗45min, 然后置于去离子水中进行超声波清洗35min, 在取出后置于真空条件下, 在110°C干燥18h;

[0069] (2) 将碳原料分散在有机溶剂中, 通过高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液; 碳原料为石墨化膨胀石墨; 有机溶剂为二甲基乙酰胺; 碳原料与有机溶剂的质量比为4:100; 高剪切搅拌的搅拌速率为1500rpm, 时间1h;

[0070] (3) 将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中, 然后取出; 将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下, 在140°C干燥16h; 用于氯化铝-碳电池的正极材料中, 碳纤维布表面的碳材料的密度为4mg/cm²;

[0071] 使用方法同实施例1, 不同点在于:

[0072] (1) 采用的集流体为附着有氮化钛涂层的金属箔, 其中金属箔的材质选用金属镍;

[0073] (2) 采用的电解质为氯化铝-尿素; 电解质中AlCl₃的摩尔百分比为62%;

[0074] (3) 电解质中添加有添加剂, 添加剂占电解质总摩尔数的1~10%, 添加剂为NaCl;

[0075] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为100mA/g, 电池的放电质量比容量120mAh/g。

[0076] 实施例5

[0077] 制备方法同实施例1, 不同点在于:

[0078] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗50min, 然后置于去离子水中进行超声波清洗60min, 在取出后置于真空条件下, 在120°C干燥16h;

[0079] (2) 碳原料为多孔活性炭; 有机溶剂为二甲基亚砷; 碳原料与有机溶剂的质量比为6:100; 超声波处理的时间为5h;

[0080] (3) 将悬浊液滴加到预处理碳纤维布表面; 将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下, 在150°C干燥15h; 用于氯化铝-碳电池的正极材料中, 碳纤维布表面的碳材料的密度为5mg/cm²;

[0081] 使用方法同实施例1, 不同点在于:

[0082] (1) 采用的集流体为附着有氮化钛涂层的金属箔, 其中金属箔的材质选用锈

钢;

[0083] (2) 采用的电解质为氯化铝-乙酰胺; 电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为60%;

[0084] (3) 电解质中添加有添加剂, 添加剂占电解质总摩尔数的1~10%, 添加剂为NaBr;

[0085] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为150mA/g, 电池的放电质量比容量150mAh/g。

[0086] 实施例6

[0087] 制备方法同实施例1, 不同点在于:

[0088] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗55min, 然后置于去离子水中进行超声波清洗50min, 在取出后置于真空条件下, 在130°C干燥15h;

[0089] (2) 将碳原料分散在有机溶剂中, 通过高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液; 碳原料为高取向石墨; 有机溶剂为二甲基乙酰胺; 碳原料与有机溶剂的质量比为8:100; 高剪切搅拌的搅拌速率为1800rpm, 时间4h;

[0090] (3) 将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下, 在160°C干燥14h; 用于氯化铝-碳电池的正极材料中, 碳纤维布表面的碳材料的密度为6mg/cm²;

[0091] 使用方法同实施例1, 不同点在于:

[0092] (1) 采用的集流体为附着有氮化钛涂层的金属箔, 其中金属箔的材质选用金属铜;

[0093] (2) 采用的电解质为氯化铝-丙酰胺; 电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为57%;

[0094] (3) 电解质中添加有添加剂, 添加剂占电解质总摩尔数的1~10%, 添加剂为EC;

[0095] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为100mA/g, 电池的放电质量比容量170mAh/g。

[0096] 实施例7

[0097] 制备方法同实施例1, 不同点在于:

[0098] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗60min, 然后置于去离子水中进行超声波清洗30min, 在取出后置于真空条件下, 在140°C干燥14h;

[0099] (2) 碳原料为石墨化膨胀石墨; 有机溶剂为无水乙醇; 碳原料与有机溶剂的

质量比为9:100；超声波处理的时间为12 h；

[0100] (3) 将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中，然后取出；将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在180°C干燥13h；用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为8mg/cm²；

[0101] 使用方法同实施例1，不同点在于：

[0102] (1) 采用的集流体为附着有氮化钛涂层的金属箔，其中金属箔的材质选用金属铝；

[0103] (2) 采用的电解质为氯化铝-丁酰胺；电解质中AlCl₃的摩尔百分比为54%；

[0104] (3) 电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为THF；

[0105] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为500mA/g，电池的放电质量比容量150mAh/g。

[0106] 实施例8

[0107] 制备方法同实施例1，不同点在于：

[0108] (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗45min，然后置于去离子水中进行超声波清洗45min，在取出后置于真空条件下，在150°C干燥12h；

[0109] (2) 将碳原料分散在有机溶剂中，通过高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液；碳原料为石墨化膨胀石墨；有机溶剂为二甲基甲酰胺；碳原料与有机溶剂的质量比为10:100；高剪切搅拌的搅拌速率为2000rpm，时间6h；

[0110] (3) 将悬浊液滴加到预处理碳纤维布表面；将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在200°C干燥12h；用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为10 mg/cm²；

[0111] 使用方法同实施例1，不同点在于：

[0112] (1) 采用的集流体为附着有氮化钛涂层的金属箔，其中金属箔的材质选用金属钛；

[0113] (2) 采用的电解质为氯化铝-丁酰胺；电解质中AlCl₃的摩尔百分比为52%；

[0114] (3) 电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为D

CE;

[0115] (4) 恒电流充放电测试的电流密度为1000mA/g, 电池的放电质量比容量110mAh/g。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法，其特征在于按以下步骤进行：
- (1) 将碳纤维布置于乙醇中进行超声波清洗30~60min，然后置于去离子水中进行超声波清洗30~60min，在取出后置于真空条件下，在80~150℃干燥12~24h，获得预处理碳纤维布；
- (2) 将碳原料分散在有机溶剂中，通过超声波处理或高剪切搅拌对有机溶剂中的碳原料进行粉碎并制成悬浊液；所述的碳原料为天然石墨、多孔活性炭、高取向石墨或石墨化膨胀石墨，纯度99.5~99.9%；所述的有机溶剂为无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲基亚砷；碳原料与有机溶剂的质量比为（1~10）:100；
- (3) 将预处理碳纤维布浸泡在悬浊液中，然后取出；或者将悬浊液滴加到预处理碳纤维布表面；或者将悬浊液喷涂在预处理碳纤维布表面；再将表面覆盖有悬浊液的碳纤维布置于真空条件下，在80~200℃干燥12~24h，制成用于氯化铝-碳电池的正极材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法，其特征在于步骤（2）中，超声波处理的时间为0.5~12 h。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法，其特征在于步骤（2）中，高剪切搅拌的搅拌速率为1000~2000rpm，时间0.5~6h。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的制备方法，其特征在于所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料中，碳纤维布表面的碳材料的密度为0.5~10 mg/cm²。
- [权利要求 5] 一种用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法，其特征在于采用权利要求1所述的方法制备的用于氯化铝-碳电池的正极材料作为正极，采用铝箔作为负极，采用玻璃纤维滤纸作为隔膜，将正极、负极、隔膜和电解质组装成氯化铝-碳电池。

- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法，其特征在于所述的氯化铝-碳电池还包括集流体和软包外壳；所述的集流体为碳纤维布、金属钼、金属钨或附着有氮化钛涂层的金属箔，其中金属箔的材质选用金属镍、不锈钢、金属铜、金属铝或金属钛。
- [权利要求 7] 根据权利要求5所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法，其特征在于所述的电解质为氯化铝-1-乙基-3-甲基氯化咪唑、氯化铝-1-丁基-3-甲基氯化咪唑、氯化铝-三乙胺盐酸盐、氯化铝-尿素、氯化铝-乙酰胺、氯化铝-丙酰胺或氯化铝-丁酰胺；电解质中 AlCl_3 的摩尔百分比为52~67%。
- [权利要求 8] 根据权利要求5所述的用于氯化铝-碳电池的正极材料的使用方法，其特征在于所述的电解质中添加有添加剂，添加剂占电解质总摩尔数的1~10%，添加剂为 LiCl 、 LiBr 、 NaCl 、 NaBr 、EC、THF或DCE。

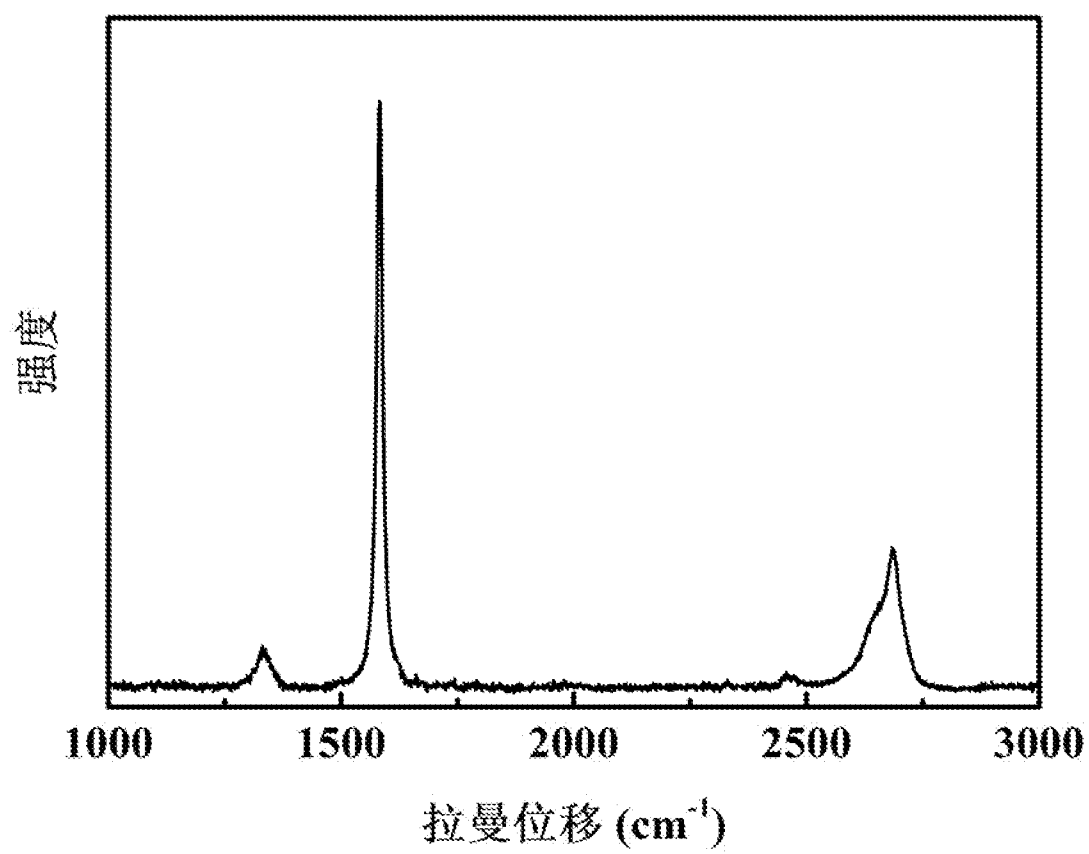


图 1

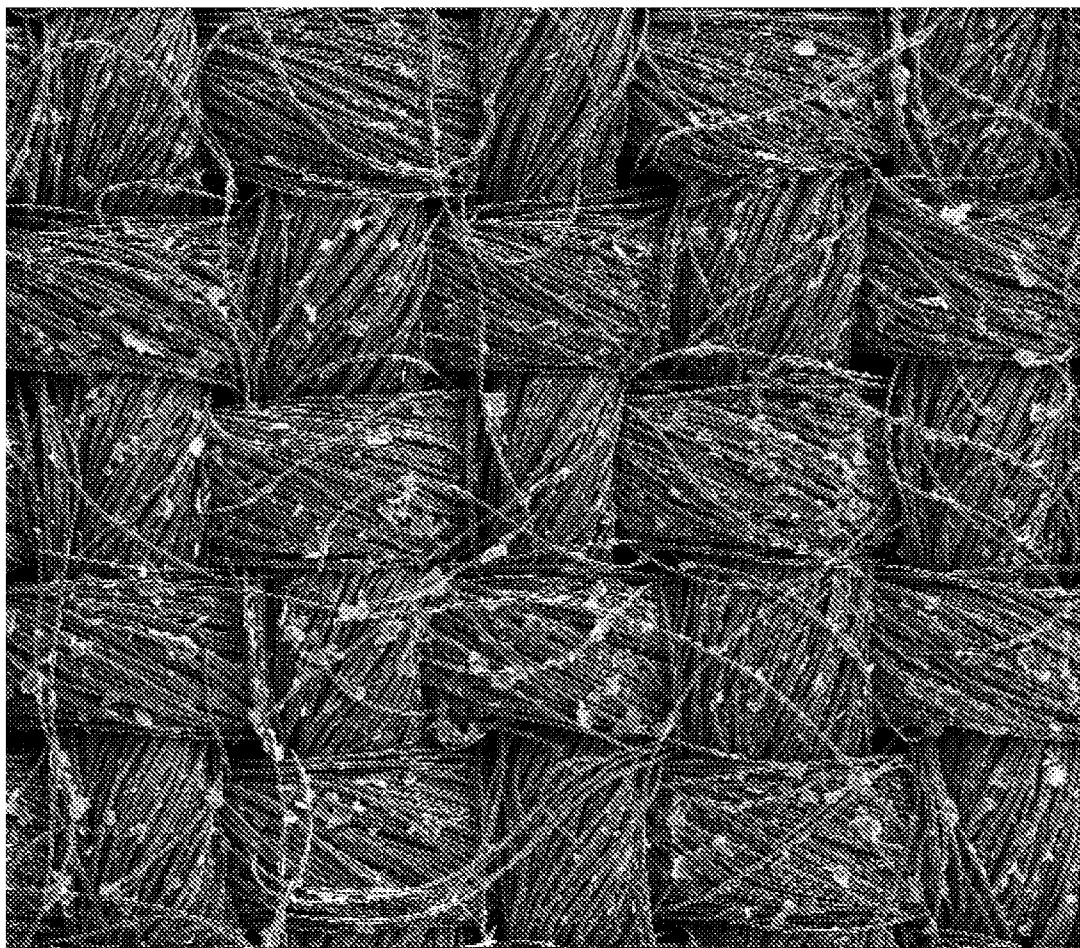


图 2

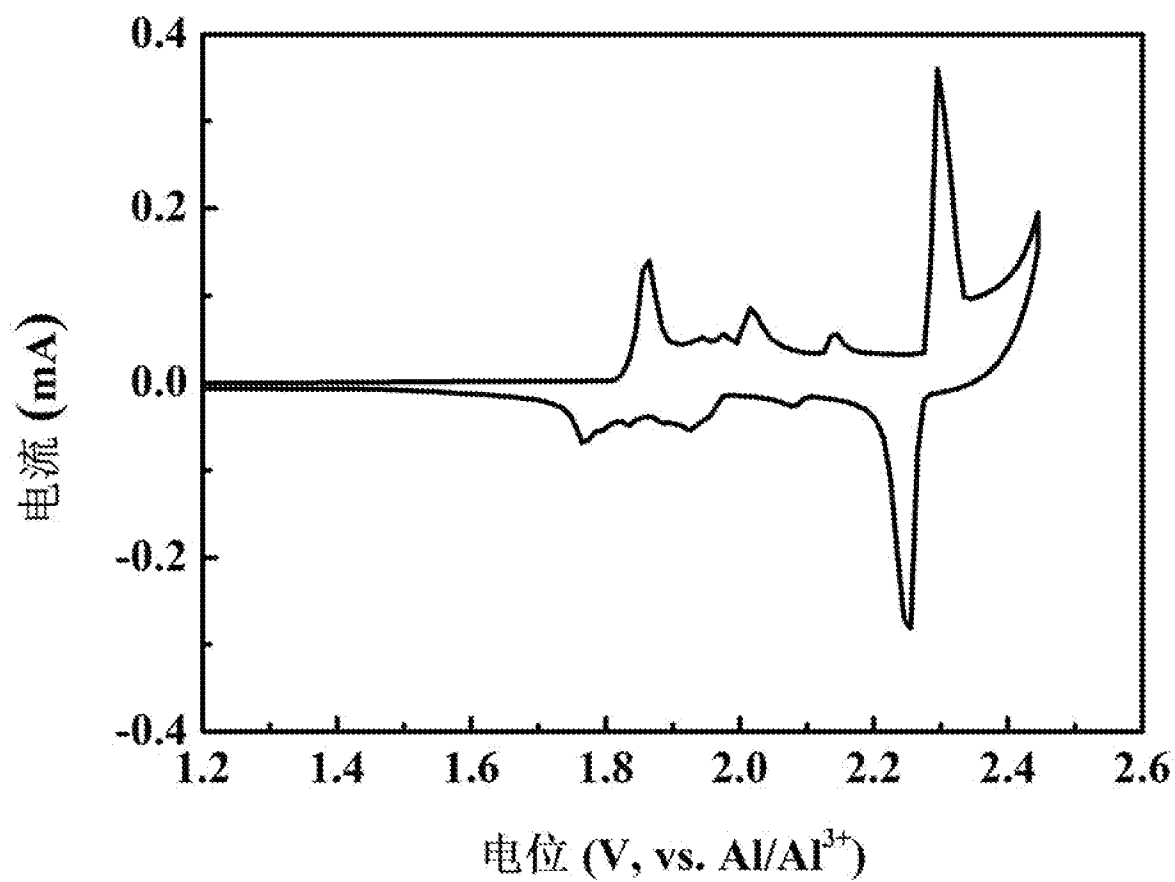


图 3

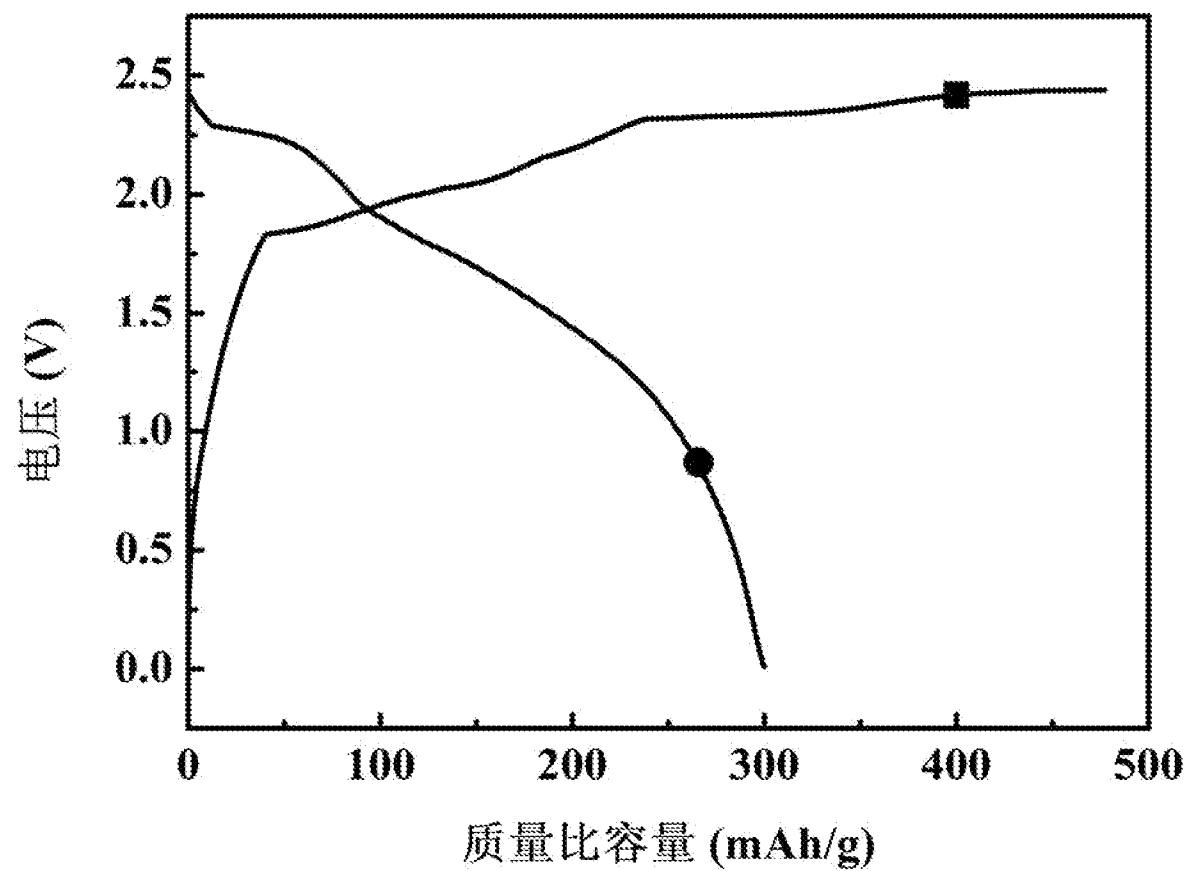


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/095554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI: 电池, 铝, 铝电池, 锂离子电池, 正极, 锂离子电池, 电池, 碳, 石墨, 石墨烯, 碳纤维, aluminum, ion, cell, battery, cathode, carbon, graphite, graphene, carbon fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108615933 A (SINOWATT DONGGUAN LIMITED) 02 October 2018 (2018-10-02) description, paragraph [0028]	1-8
A	CN 108899482 A (LYUYE PILOT PLANT TEST LOW CARBON TECHNOLOGY (ZHENJIANG) CO., LTD.) 27 November 2018 (2018-11-27) entire document	1-8
PX	CN 109786720 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 21 May 2019 (2019-05-21) entire document	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2019

Date of mailing of the international search report

25 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/095554

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108615933	A	02 October 2018	None	
CN	108899482	A	27 November 2018	None	
CN	109786720	A	21 May 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/095554

A. 主题的分类

H01M 4/36 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI: 电池, 铝, 铝电池, 锂离子电池, 正极, 铝离子电池, 电池, 碳, 石墨, 石墨烯, 碳纤维, aluminum, ion, cell, battery, cathode, carbon, graphite, graphene, carbon fiber

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

A

CN 108615933 A (东莞市振华新能源科技有限公司) 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02)
说明书第[0028]段

1-8

A

CN 108899482 A (绿业中试低碳科技镇江有限公司) 2018年 11月 27日 (2018 - 11 - 27)
全文

1-8

PX

CN 109786720 A (东北大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21)
全文

1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 10月 16日

国际检索报告邮寄日期

2019年 10月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

张颖

传真号 (86-10)62019451

电话号码 62412321

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/095554

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108615933	A	2018年 10月 2日	无	
CN	108899482	A	2018年 11月 27日	无	
CN	109786720	A	2019年 5月 21日	无	