



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110299517 A

(43)申请公布日 2019.10.01

(21)申请号 201910513423.6

(22)申请日 2019.06.14

(71)申请人 西安宇驰特能防务装备研究院有限公司

地址 710000 陕西省西安市高新区锦业路东段32号锦业时代B2-703室

(72)发明人 李梦杰 李占英 刘欢杨

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

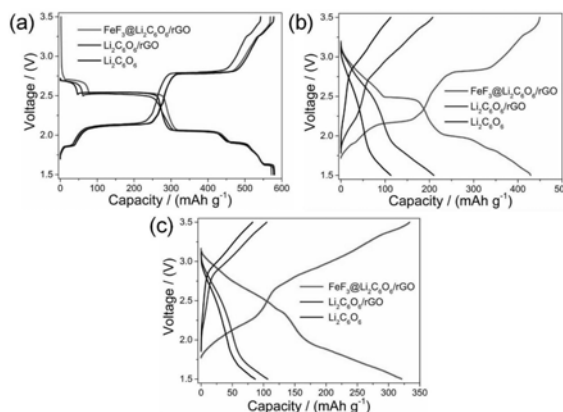
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种用于提高锂离子电池有机正极材料放电容量的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,将有机酸水合物加到极性液体搅拌形成悬浮液,超声处理、搅拌;将有机盐加到极性液体中搅拌、超声处理、加入上述悬浮液中混合再超声处理;上述混合溶液离心、清洗、干燥、高温煅烧,获得球型有机正极材料;将球形有机正极材料加入极性液体,形成透明混合溶液,在其里面加导电碳介质并搅拌、超声处理,所得悬浮液倒入低沸点溶剂中搅拌、蒸馏并干燥后,加到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液;将无机材料溶于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,将其加到上述混合悬浮液中搅拌、分离、干燥,得到提高充放电容量的有机正极材料。本发明的优点是,提高了Li2C6O6的电化学性能,工艺简单、可靠。



1. 一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3\text{h}$;

S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液搅拌 $\geq 20\text{h}$;

S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3\text{h}$;

S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间 $\leq 20\text{min}$,混合温度在 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 之间,加完后超声处理 $\geq 2\text{h}$,对混合液搅拌 $\geq 48\text{h}$;

S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,离心时间 $\geq 8\text{min}$;

S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间 $\geq 15\text{min}$;

S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 60^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;

S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过 $\geq 200^\circ\text{C}$ 的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;

S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;

S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间 $\geq 18\text{h}$,对悬浮液超声处理 $\leq 3\text{h}$;

S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间 $\geq 4\text{h}$;

S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;

S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;

S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,搅拌温度 $\geq 80^\circ\text{C}$;

S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;

S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,离心时间 $\geq 8\text{min}$;

S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间 $\geq 15\text{min}$,在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其特征在于,所述步骤S1中,有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯。

3. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其特征在于,所述步骤S10中,导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其特征在于,所述步骤S3中,有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 。

5. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其特征在于,所述步骤S4中,低沸点溶剂为乙醇或丙酮。

6. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法，其特征在于，所述步骤S8中，惰性气体为氩气、氦气或氮气。

7. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法，其特征在于，所述步骤S1及S2中，采用的搅拌仪器均为磁力搅拌器。

8. 根据权利要求1所述的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法，其特征在于，所述步骤S5及S16中，离心分离转速 ≥ 12000 rpm。

一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料制备领域,具体涉及一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法。

背景技术

[0002] 近年来,国内外新能源发展迅速,特别是电动汽车行业的动力电池,国内目前普遍采用的锂电池正极材料是以磷酸铁锂,镍钴锰三元等过渡金属氧化物等无机材料为主。这种无机正极材料提供的稳定的可逆脱嵌结构使锂离子在正负极之间进行可逆的嵌入和脱出。但是无机正极材料由于自身的结构缺陷,这种具有可逆脱嵌结构的无机正极材料的实际可逆容量一直限制在200mAh/g以内。传统的无机正极材料中含有大量的过渡金属元素,例如钴、镍等元素不仅会对环境造成巨大的污染,同时由于钴等元素的稀缺,使其制造成本一直在不断增加。为了追求更高的能量密度,锂电池正极材料的储锂方式由可逆脱嵌过程向转化反应进行转变。具有低分子量和能够进行多电子转移的有机化合物再次走进人们的视线,它们具有的高比容量、绿色环保、低成本以及结构可设计等特点再次得到了研究者的广泛关注和研究,

[0003] 然而随着有机化合物正极材料的广泛应用,其自身存在的缺点也逐渐显现,有机正极材料以羰基化合物为例,虽然具有较高的充放电比容量,但是随着充放电过程的进行,有机正极材料会逐渐溶解在电解液中,使得循环寿命严重衰减以及充放电比容量下降,严重影响了有机正极的广泛应用。

[0004] 目前改善有机正极电化学性能的方法有:制备大分子有机正极,包覆有机正极材料,碳混合提升导电性等。其中,制备大分子平面共轭结构的有机正极,可以有效抑制有机正极在充放电过程中溶解,如CN 104810522 A、CN 108711624 A和CN 106920967 A公开了一种有机正极活性材料及制备方法与应用,通过制备大分子量的有机正极,抑制有机正极在充放电过程中溶解;通过其他材料的包覆也是改善有机正极在充放电过程中溶解现象的有效方法,如CN 106920936 A公开了一种利用石墨烯包覆氨基蒽醌的新型纳米有机复合正极材料,极大地改善了有机正极的电化学性能;由于大分子有机正极虽然可以减少材料在电解液中的溶解,但是导电性较差,因此需要通过与导电碳介质进行混合以提升倍率性能,如CN 107706406A利用有机化合物与导电炭黑复合的有机复合正极材料,提升了有机正极的倍率性能和循环性能。所述专利都是针对提升有机正极分子量以解决溶解问题,对于具有高比容量的小分子有机正极,目前尚未公布有效的性能提升和抑制溶解的方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是解决上述问题,提供一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其通过对锂离子电池小分子有机正极材料 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 进行二次修饰,以进一步提高 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的电化学性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,包括以下步骤:

[0008] S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3\text{h}$;

[0009] S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液搅拌 $\geq 20\text{h}$;

[0010] S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3\text{h}$;

[0011] S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间 $\leq 20\text{min}$,混合温度在 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 之间,加完后超声处理 $\geq 2\text{h}$,对混合液搅拌 $\geq 48\text{h}$;

[0012] S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,离心时间 $\geq 8\text{min}$;

[0013] S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间 $\geq 15\text{min}$;

[0014] S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 60^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;

[0015] S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过 $\geq 200^\circ\text{C}$ 的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;

[0016] S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;

[0017] S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间 $\geq 18\text{h}$,对悬浮液超声处理 $\leq 3\text{h}$;

[0018] S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间 $\geq 4\text{h}$;

[0019] S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;

[0020] S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;

[0021] S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,搅拌温度 $\geq 80^\circ\text{C}$;

[0022] S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;

[0023] S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,离心时间 $\geq 8\text{min}$;

[0024] S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间 $\geq 15\text{min}$,在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。

[0025] 作为优选,所述步骤S1中,有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯。

[0026] 作为优选,所述步骤S10中,导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上。

[0027] 作为优选,所述步骤S3中,有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 。

[0028] 作为优选,所述步骤S4中,低沸点溶剂为乙醇或丙酮。

[0029] 作为优选,所述步骤S8中,惰性气体为氩气、氦气或氮气。

[0030] 作为优选,所述步骤S1及S2中,采用的搅拌仪器均为磁力搅拌器。

[0031] 作为优选,所述步骤S5及S16中,离心分离转速 $\geq 12000\text{rpm}$ 。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0033] 本发明提供了一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其将具

有高比容量的锂离子电池有机正极材料进行二次处理后成为电化学活性涂层包覆的石墨烯复合有机正极活性物质的复合材料,相比于现有锂离子电池有机正极材料具有:更高的充放电容量、更高的倍率、更简单环保的制备工艺以及装置简便等优点。

[0034] 本发明提供的方法中使用的电化学活性涂层属于具有较高比容量的无机氟化物正极材料,可在有机材料的表面形成致密的包覆层,有效抑制溶解;所述方法采用导电碳介质对现有的锂离子电池有机正极材料的活性物质进行原位生长式包覆,以提高其倍率性能和充放电容量。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明实施例技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1为本发明制得的终产物与球型玫瑰红酸锂的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0037] 图2为本发明制得的终产物与玫瑰红酸锂及中间产物的拉曼图谱;

[0038] 图3为本发明制得的终产物的透射电子显微镜 (TEM) 图;

[0039] 图4为本发明制得的纽扣电池 $\text{FeF}_3@Li_2C_6O_6/rGO$ 与纽扣电池 $Li_2C_6O_6$ 及中间产物 $Li_2C_6O_6/rGO$ 的首次充放电和100次充放电后曲线图;

[0040] 图5为本发明制得的纽扣电池 $\text{FeF}_3@Li_2C_6O_6/rGO$ 与纽扣电池 $Li_2C_6O_6$ 及中间产物 $Li_2C_6O_6/rGO$ 在0.1C的循环性能曲线;

[0041] 图6为本发明制得的纽扣电池 $\text{FeF}_3@Li_2C_6O_6/rGO$ 与纽扣电池 $Li_2C_6O_6$ 及中间产物 $Li_2C_6O_6/rGO$ 的倍率性能曲线。

具体实施方式

[0042] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案能予以实施,下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但所举实施例只作为对本发明的说明,不作为对本发明的限定。

[0043] 如图1-6所示的一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,具体按照以下步骤实施:

[0044] S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,采用磁力搅拌器搅拌 $\geq 5h$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3h$;所述有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $H_2C_6O_6 \cdot 2H_2O$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯;

[0045] S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液采用磁力搅拌器搅拌 $\geq 20h$;

[0046] S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间 $\geq 5h$,对悬浮液进行超声处理 $\leq 3h$;所述有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 ;

[0047] S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间 $\leq 20min$,混合温度在 $10\sim 15^\circ C$ 之间,加完后超声处理 $\geq 2h$,对混合液搅拌 $\geq 48h$;所述低沸点溶剂为乙醇或丙酮;

[0048] S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,转速 $\geq 12000rpm$,离心时间 $\geq 8min$;

- [0049] S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间 $\geq 15\text{min}$;
- [0050] S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 60^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;
- [0051] S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过 $\geq 200^\circ\text{C}$ 的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;所述惰性气体为氩气、氦气或氮气;
- [0052] S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;
- [0053] S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间 $\geq 18\text{h}$,对悬浮液超声处理 $\leq 3\text{h}$;导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上;
- [0054] S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间 $\geq 4\text{h}$;
- [0055] S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$;
- [0056] S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;
- [0057] S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间 $\geq 5\text{h}$,搅拌温度 $\geq 80^\circ\text{C}$;
- [0058] S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间 $\geq 12\text{h}$;
- [0059] S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,转速 $\geq 12000\text{rpm}$,离心时间 $\geq 8\text{min}$;
- [0060] S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间 $\geq 15\text{min}$,在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。
- [0061] 实施例1:
- [0062] 一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,具体按照以下步骤实施:
- [0063] S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,采用磁力搅拌器搅拌5h,对悬浮液进行超声处理1h;所述有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯;
- [0064] S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液采用磁力搅拌器搅拌20h;
- [0065] S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间5h,对悬浮液进行超声处理1h;所述有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 ;
- [0066] S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间20min,混合温度为 10°C ,加完后超声处理2h,对混合液搅拌48h;所述低沸点溶剂为乙醇或丙酮;
- [0067] S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,转速12000rpm,离心时间8min;
- [0068] S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间15min;
- [0069] S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度 60°C ,干燥时间12h;
- [0070] S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过 200°C 的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;所述惰性气体为氩气、氦气或氮气;
- [0071] S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;
- [0072] S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间18h,

对悬浮液超声处理1h;导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上;

[0073] S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间4h;

[0074] S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度30℃,干燥时间12h;

[0075] S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时间12h;

[0076] S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间5h,搅拌温度80℃;

[0077] S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间12h;

[0078] S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,转速12000rpm,离心时间8min;

[0079] S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间15min,在真空烘箱中干燥,干燥温度30℃,干燥时间12h,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。

[0080] 实施例2:

[0081] 一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,具体按照以下步骤实施:

[0082] S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,采用磁力搅拌器搅拌6h,对悬浮液进行超声处理2h;所述有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $H_2C_6O_6 \cdot 2H_2O$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯;

[0083] S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液采用磁力搅拌器搅拌22h;

[0084] S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间6h,对悬浮液进行超声处理2h;所述有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 ;

[0085] S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间15min,混合温度为12℃,加完后超声处理3h,对混合液搅拌50h;所述低沸点溶剂为乙醇或丙酮;

[0086] S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,转速13000rpm,离心时间10min;

[0087] S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间18min;

[0088] S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度65℃,干燥时间13h;

[0089] S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过210℃的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;所述惰性气体为氩气、氦气或氮气;

[0090] S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;

[0091] S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间20h,对悬浮液超声处理2h;导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上;

[0092] S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间5h;

[0093] S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度35℃,干燥时间13h;

[0094] S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时

间13h;

[0095] S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间6h,搅拌温度90℃;

[0096] S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间13h;

[0097] S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,转速13000rpm,离心时间10min;

[0098] S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间20min,在真空烘箱中干燥,干燥温度35℃,干燥时间13h,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。

[0099] 实施例3:

[0100] 一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,具体按照以下步骤实施:

[0101] S1:将有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀形成悬浮液,采用磁力搅拌器搅拌8h,对悬浮液进行超声处理3h;所述有机酸水合物为玫瑰红酸二水合物 $H_2C_6O_6 \cdot 2H_2O$,极性液体为去离子水,纯度 \geq 分析纯;

[0102] S2:将步骤S1中超声处理后的悬浮液采用磁力搅拌器搅拌25h;

[0103] S3:将有机盐加入到极性液体中并搅拌形成悬浮液,搅拌时间8h,对悬浮液进行超声处理3h;所述有机盐为碳酸锂 Li_2CO_3 ;

[0104] S4:将步骤S3中超声处理后的悬浮液,缓慢加入到步骤S1中超声处理后的悬浮液中,时间10min,混合温度为15℃,加完后超声处理5h,对混合液搅拌52h;所述低沸点溶剂为乙醇或丙酮;

[0105] S5:将步骤S4所得到的混合溶液离心分离,转速15000rpm,离心时间12min;

[0106] S6:将步骤S5离心所得产物用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间20min;

[0107] S7:将步骤S6所得产物在真空烘箱中干燥,干燥温度70℃,干燥时间14h;

[0108] S8:将步骤S7所得干燥粉末,在惰性气体气氛下经过220℃的高温煅烧36小时,获得球型有机正极材料;所述惰性气体为氩气、氦气或氮气;

[0109] S9:将步骤S8所得球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中,形成透明混合溶液;

[0110] S10:将导电碳介质缓慢加入步骤S9所得透明混合溶液中进行搅拌,搅拌时间22h,对悬浮液超声处理3h;导电碳介质为石墨烯、碳纳米管、导电碳黑SuperP、乙炔黑及气相生长碳纤维VGCF中的两种或两种以上;

[0111] S11:将步骤S10所得混合悬浮液倒入低沸点溶剂中,搅拌时间6h;

[0112] S12:将步骤S11所得混合液在低压下蒸馏,并在真空烘箱中干燥,干燥温度40℃,干燥时间15h;

[0113] S13:将步骤S12所得产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液,搅拌时间15h;

[0114] S14:将具有电化学活性的无机材料溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,搅拌时间8h,搅拌温度100℃;

[0115] S15:将步骤S14所得黄色透明溶液缓慢加入到步骤S13所得混合悬浮液中搅拌,搅拌时间15h;

[0116] S16:将步骤S15所得的混合溶液离心分离,转速15000rpm,离心时间12min;

[0117] S17:用低沸点溶剂交替清洗步骤S16所得产物,清洗时间25min,在真空烘箱中干燥,干燥温度40℃,干燥时间15h,最终获得提高充放电容量的有机正极材料。

[0118] 本发明的关键点在于:

[0119] 本发明为一种由球形化有机正极材料制备的电化学活性涂层与碳复合的有机复合正极材料的方法,该方法具体如下:将1~2g有机酸水合物加入到极性液体中并搅拌均匀以形成溶液A,搅拌并超声处理28h,超声功率为200~3200W;将有机盐加入到极性液体中并搅拌以形成溶液B,搅拌并超声处理8h;将溶液B加入到溶液A中,超声处理并搅拌48h;离心分离;用低沸点溶剂交替清洗15min;真空干燥;所得粉末在惰性气体气氛下高温200℃煅烧获得球形有机正极材料;球形有机正极材料缓慢加入到极性液体中以形成透明混合溶液,然后将导电碳介质缓慢加入透明混合溶液中,搅拌并超声处理;将该混合物倒入低沸点溶剂中,在低压下蒸馏,并30℃真空干燥12h;将产物缓慢加入到低沸点溶剂中搅拌形成混合悬浮液;具有电化学活性的无机材料在85℃中溶解于极性液体中搅拌形成黄色透明溶液,并将黄色透明溶液缓慢加入到低沸点溶剂悬浮液中搅拌;离心分离;用低沸点溶剂交替清洗,清洗时间 $\geq 15\text{min}$,在真空烘箱中干燥,干燥温度 $\geq 30^\circ\text{C}$,干燥时间 $\geq 12\text{h}$,获得最终提高充放电容量的有机正极材料。所述方法简单、可靠,所用的原材料成本低、储备量丰富且适合批量生产。

[0120] 本发明的保护点:球形化型貌制备和电化学活性涂层致密包覆。

[0121] 本发明提供了一种用于提高锂离子电池有机正极材料充放电容量的方法,其将具有高比容量的锂离子电池有机正极材料进行二次处理后成为电化学活性涂层包覆的石墨烯复合有机正极活性物质的复合材料,相比于现有锂离子电池有机正极材料具有:更高的充放电容量、更高的倍率、更简单环保的制备工艺以及装置简便等优点。

[0122] 本发明提供的方法中使用的电化学活性涂层属于具有较高比容量的无机氟化物正极材料,可在有机材料的表面形成致密的包覆层,有效抑制溶解;所述方法采用导电碳介质对现有的锂离子电池有机正极材料的活性物质进行原位生长式包覆,以提高其倍率性能和充放电容量。以玫瑰红酸锂 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 为例,通过三氟化铁 FeF_3 的致密包覆,在石墨烯表面上生长,可以提高 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的充放电容量和倍率性能, $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的首圈容量 $5740\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100圈以后仍然具有 $320\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。

[0123] 本发明中未做详细描述的内容均为现有技术。

[0124] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

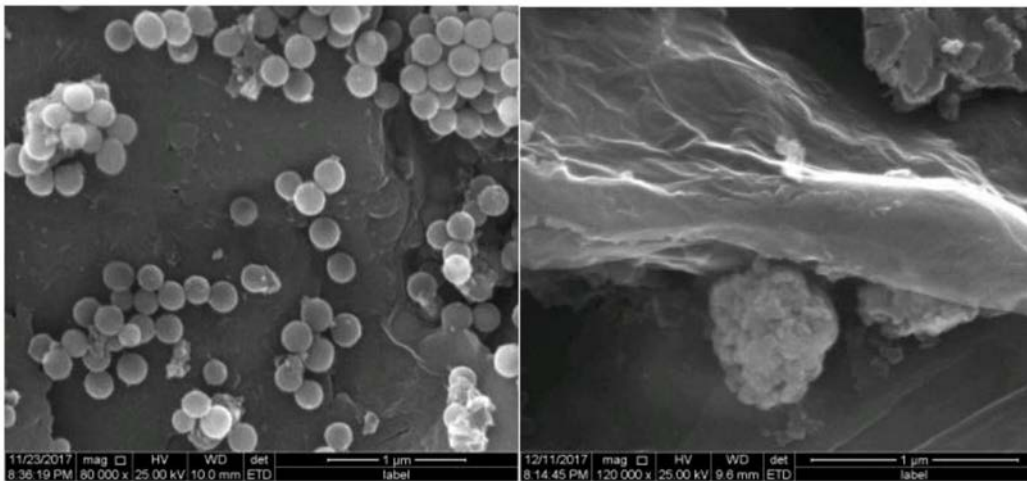


图1

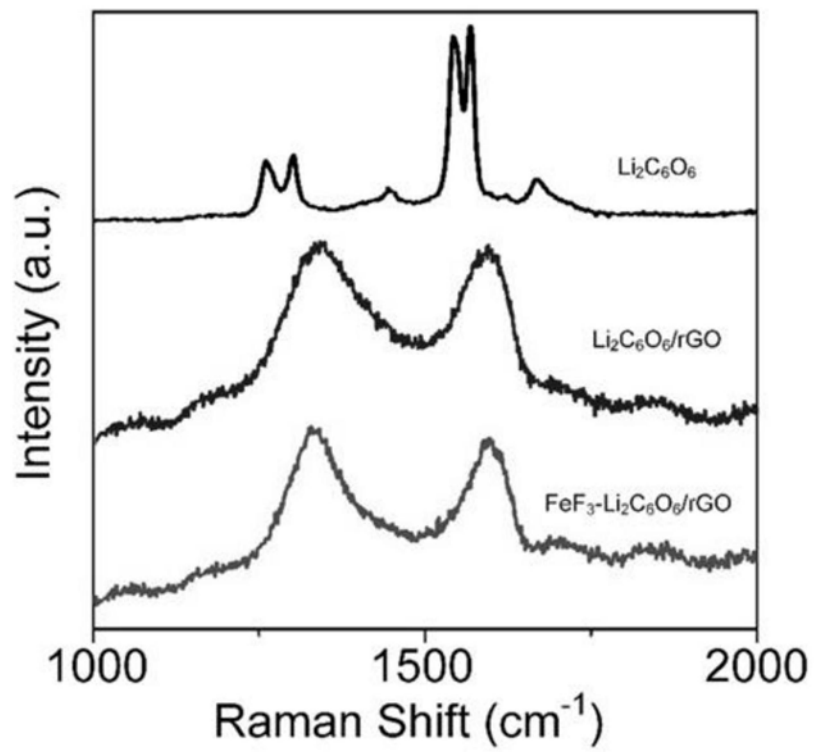


图2

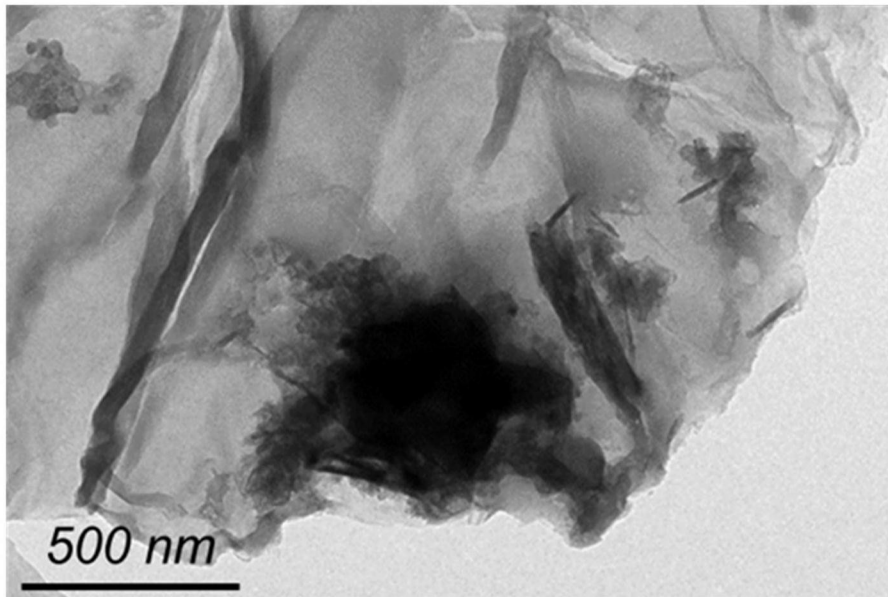


图3

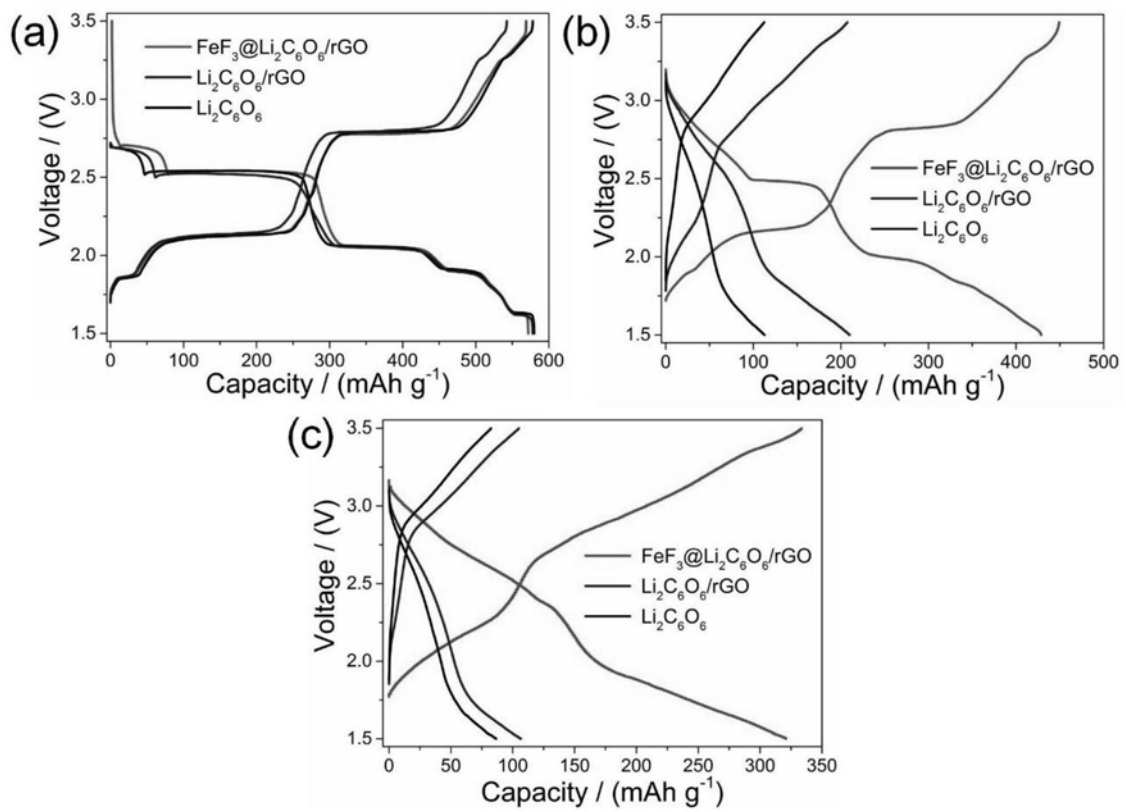


图4

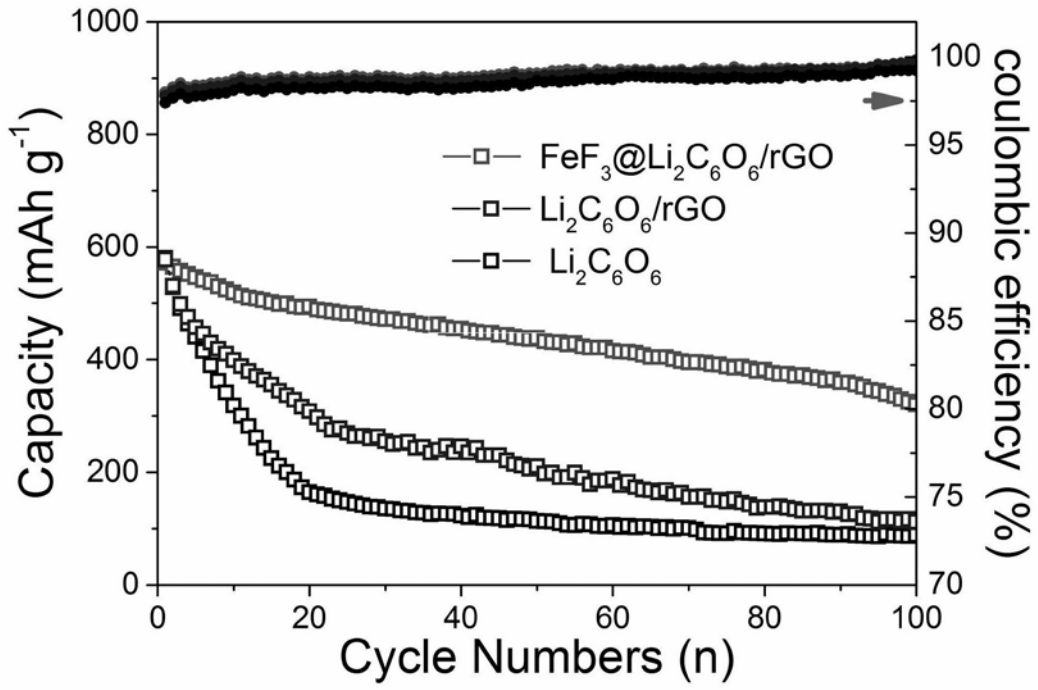


图5

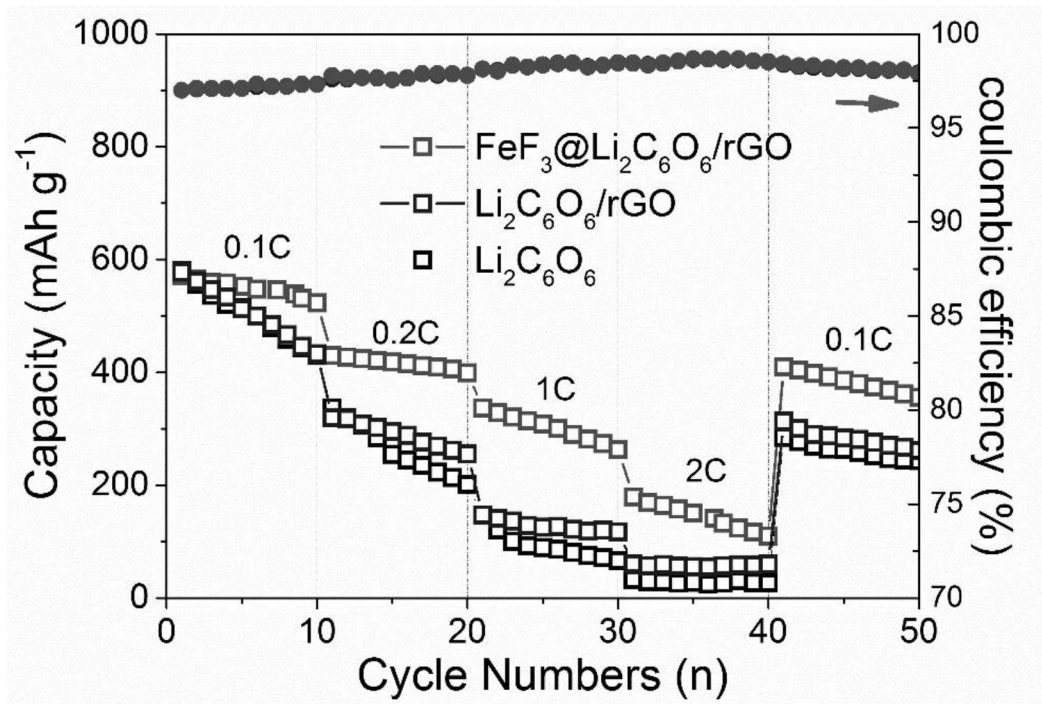


图6