



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110732314 B

(45) 授权公告日 2022.12.02

(21) 申请号 201910916827.X

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.26

B01J 20/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 110732314 A

H01M 10/052 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.01.31

审查员 孙玉乾

(73) 专利权人 湖南中科星城石墨有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡县金洲新区泉洲北路(金洲镇龙桥村)

(72) 发明人 石磊 余梦泽 邵浩明 王志勇
皮涛 黄越华

(74) 专利代理机构 长沙中科启明知识产权代理
事务所(普通合伙) 43226
专利代理师 匡治兵

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

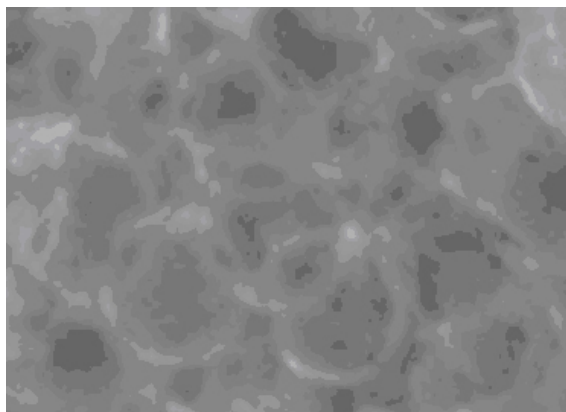
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

固硫用复合多孔碳及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种固硫用复合多孔碳,所述固硫用复合多孔碳为核壳结构,核壳结构的核心为多孔碳,核壳结构的壳为聚噻吩膜。先将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后碳化处理,制得多孔碳;再将硫载入多孔碳中,得到载硫多孔碳;然后将载硫多孔碳置入氯化铁溶液中,待氯化铁溶液完全被吸收后,再置入噻吩水溶液中,静置、离心分离,得到固硫用复合多孔碳。本发明工艺独特、载硫量高,对共聚硫的溶解有较好的抑制作用,循环寿命长。



1. 固硫用复合多孔碳,其特征在于:所述固硫用复合多孔碳为多孔碳与聚噻吩的复合物,所述固硫用复合多孔碳为核壳结构,核壳结构的核心为多孔碳,核壳结构的壳为聚噻吩膜;

所述固硫用复合多孔碳的制备方法,包括以下步骤:

S1、将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后碳化处理,制得多孔碳,所述高残碳多元醇为淀粉、环糊精、木质素中的一种或多种;

S2、通过气相法将硫载入多孔碳中,得到载硫多孔碳;

S3、将载硫多孔碳置入氯化铁溶液中,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入噻吩水溶液中,静置、离心分离,得到聚噻吩包裹的固硫用复合多孔碳;

所述固硫用复合多孔碳的孔隙率 $\geq 70\%$,所述固硫用复合多孔碳的孔隙以 $0.2\ \mu\text{m}$ 大孔为主、孔径均匀、孔壁薄、通孔率 $\geq 90\%$,将固硫用复合多孔碳固定的硫与金属锂组成电池,经200周循环后硫的溶解量 $\leq 3\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的固硫用复合多孔碳,其特征在于:所述核壳结构的核心为高负载硫的多孔碳,核壳结构的壳为厚度 $10\sim 50\text{nm}$ 的聚噻吩膜;所有孔隙的体积与多孔碳体积的比率 $\geq 70\%$;所述固硫用复合多孔碳的载硫量 $\geq 90\%$ 。

3. 固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后碳化处理,制得多孔碳,所述高残碳多元醇为淀粉、环糊精、木质素中的一种或多种;

S2、通过气相法将硫载入多孔碳中,得到载硫多孔碳;

S3、将载硫多孔碳置入氯化铁溶液中,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入噻吩水溶液中,静置、离心分离,得到聚噻吩包裹的固硫用复合多孔碳。

4. 根据权利要求3所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后将多孔碳前驱体在 $750\sim 900\text{°C}$ 之间进行碳化,制得多孔碳;再将硫载入到多孔碳中,得到载硫多孔碳,然后将载硫多孔碳置入 1mol/L 氯化铁溶液中,所述载硫多孔碳与氯化铁溶液的比例为 $100\text{g}:(30\sim 80)\text{mL}$,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入 pH 值为5、浓度为 3g/L 的噻吩水溶液中,所述载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为 $1\text{g}:(5\sim 50)\text{mL}$,静置 $1\sim 3\text{h}$ 后离心分离,得到聚噻吩包裹的载硫多孔碳。

5. 根据权利要求3或4所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述蔗糖与高残碳多元醇的质量比为 $(3\sim 5):1$ 。

6. 根据权利要求3或4所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述水热法是指将蔗糖与高残碳多元醇的混合物加入到水热反应釜中,水热介质为蒸馏水,水热温度为 $120\sim 180\text{°C}$,水热保温 $12\sim 48\text{h}$ 后自然冷却,再在保护气氛中喷雾干燥,得到多孔碳前驱体。

7. 根据权利要求3所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中,所述碳化处理是指将多孔碳前驱体在 $750\sim 900\text{°C}$ 之间碳化,碳化升温速率为 $0.5\sim 2\text{°C/min}$,碳化在保护气氛下进行,所述保护气氛为非氧化气氛,所述非氧化气氛为氮气、氩气、氦气中的一种或多种。

8. 根据权利要求3所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,通过气相法将硫载入多孔碳中,所述气相法是指将硫磺在隔绝空气下加热至硫蒸汽产生,用生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,得到载硫多孔碳。

9. 根据权利要求3所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,将硫磺在隔绝空气下加热至500℃,生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,同时通过水冷方式冷却多孔碳,熏蒸2h后得到高载硫量的载硫多孔碳。

10. 根据权利要求3所述的固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中,将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,所述载硫多孔碳与氯化铁溶液的比例为100g:(30~80)mL,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入pH值为5、浓度为3g/L的噻吩水溶液中,所述载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:(5~50)mL,静置2h后离心分离,得到聚噻吩包裹的固硫用复合多孔碳。

固硫用复合多孔碳及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔碳及其制备方法,尤其是锂硫电池固硫用复合多孔碳及其制备方法。

背景技术

[0002] 新能源汽车是我国近年来大力发展的一个产业领域,近年来,新能源汽车产销量呈现井喷式增长,其中电动车销量从2008年的500辆到2017年的77万辆,短短十年销量激增1540倍。电动车的快速发展为动力电池提供了广阔的市场,现有的动力电池主要为锂离子电池和铅酸电池。

[0003] 随着国家对环保的愈加重视,以及电动车市场对动力电池能源密度需求的不断提高,铅酸电池和锂离子电池已经很难在未来满足环境或能量密度的要求,开发环保、高能动力电池成为必需。

[0004] 锂硫电池具有高能量、环保的特点,然而,该电池的正极为硫,即使在醚类电解质中仍易发生硫的溶解,导致正极活性物质降低、电解液极性增加,这些因素均不利于锂硫电池的循环寿命。为了将硫固定在正极,人们提出了共聚硫的概念,然而,在实际电池应用中,共聚硫仍会存在明显的溶解现象。

[0005] 为了抑制硫溶解,本发明提供了一种专用于巩固硫的复合多孔碳材料及其制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服现有技术的不足,提供一种新的锂硫电池固硫用复合多孔碳及其制备方法。

[0007] 本发明是通过以下技术方案予以实现的:

[0008] 固硫用复合多孔碳,其特征在于:所述固硫用复合多孔碳为多孔碳与聚噻吩的复合物,所述固硫用复合多孔碳为核壳结构,核壳结构的核心为多孔碳,核壳结构的壳为聚噻吩膜;所述固硫用复合多孔碳的孔隙比率 $\geq 70\%$ 。

[0009] 优选的,所述固硫用复合多孔碳为核壳结构,所述核壳结构的核心为高负载硫的多孔碳,核壳结构的壳为厚度10~50nm的聚噻吩膜;所述固硫用复合多孔碳的孔隙以0.2 μm 大孔为主、孔径均匀、孔壁薄、通孔率 $\geq 90\%$,所有孔隙的体积与多孔碳体积的比率 $\geq 70\%$;所述固硫用复合多孔碳的载硫量 $\geq 90\%$,将固硫用复合多孔碳固定的硫与金属锂组成电池,经200周循环后硫的溶解量 $\leq 3\%$ 。

[0010] 固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0011] S1、将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后碳化处理,制得多孔碳;

[0012] S2、通过气相法将硫载入多孔碳中,得到载硫多孔碳;

[0013] S3、将载硫多孔碳置入氯化铁溶液中,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,

再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入噻吩水溶液中,静置、离心分离,得到聚噻吩包裹的固硫用复合多孔碳。

[0014] 优选的,固硫用复合多孔碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0015] 将蔗糖与高残碳多元醇的混合物为原料,通过水热法制备出多孔碳前驱体,然后将多孔碳前驱体在750~900℃之间进行碳化,制得多孔碳;再将硫载入到多孔碳中,得到载硫多孔碳,然后将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,所述载硫多孔碳与氯化铁溶液的比例为100g:(30~80)mL,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入pH值为5、浓度为3g/L的噻吩水溶液中,所述载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:(5~50)mL,静置1~3h后离心分离,得到聚噻吩包裹的载硫多孔碳。

[0016] 优选的,所述蔗糖与高残碳多元醇的质量比为(3~5):1,所述高残碳多元醇为淀粉、环糊精、木质素中的一种或多种;

[0017] 优选的,水热法是指将蔗糖与高残碳多元醇的混合物加入到水热反应釜中,所述水热反应釜为聚四氟乙烯内衬的水热反应釜,水热介质为蒸馏水,水热温度为120~180℃,水热保温时间为12~48h。溶液在水热反应釜内衬中的体积占比为60~80%,其余体积被空气占据。水热法中冷却方式为自然冷却,冷却后的水热产物在氮气、氩气及其混合气氛中通过喷雾干燥方式获得多孔碳前驱体。

[0018] 优选的,所述步骤S1中,所述碳化处理是指将多孔碳前驱体在750~900℃之间碳化,碳化升温速率为0.5~2℃/min,碳化在保护气氛下进行,所述保护气氛为非氧化气氛,所述保护气氛为氮气、氩气、氢气中的一种或多种,碳化保温时间为0.5h。

[0019] 优选的,所述步骤S2中,通过气相法将硫载入多孔碳中,所述气相法是指将硫磺在隔绝空气下加热至硫蒸汽产生,用生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,得到载硫多孔碳。

[0020] 进一步的,所述步骤S2中,将硫磺在隔绝空气下加热至500℃,生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,同时通过水冷方式冷却多孔碳,熏蒸2h后得到高载硫量的载硫多孔碳。

[0021] 优选的,所述步骤S3中,将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,所述载硫多孔碳与氯化铁溶液的比例为100g:(30~80)mL,待氯化铁溶液完全被吸入到载硫多孔碳后,再将吸收了氯化铁溶液的载硫多孔碳置入pH值为5、浓度为3g/L的噻吩水溶液中,所述载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:(5~50)mL,静置2h后离心分离,得到聚噻吩包裹的固硫用复合多孔碳。

[0022] 与现有技术对比,本发明具有以下技术效果:

[0023] 锂硫电池的正极为硫或共聚硫,在脂类或醚类电解液中极易发生溶解现象,一方面导致正极活性物质损失,另一方面电解液会变得粘度增加,离子迁移速度降低,电池极化增加。鉴于此,本发明开发了一种专门用于固定硫的复合多孔碳材料。

[0024] 本发明的复合多孔碳为多孔碳与快离子导体的复合物,该材料具有核壳结构,核心为高负载硫的多孔碳,壳为厚度10~50nm的聚噻吩。多孔碳的孔隙以0.2 μm大孔为主(占比≥70%)、孔径均匀、孔壁薄、通孔率≥90%。多孔碳的孔结构非常适于硫单质以气体方式进入孔隙中,高的比表面积可以吸附较多硫蒸汽,使其尽可能保留在孔内,也就是说,本发明涉及的多孔碳的结构可以保证载硫量≥90%。

[0025] 多孔碳完成载硫后,通过表面包覆一层聚噻吩,由于硫离子半径远大于锂离子,可有效减少硫与电解液的接触,又不会使锂离子迁移受到影响。此外,聚噻吩还具备离子导电

的能力,可保障硫电极的正常工作。

[0026] 本发明一种固硫用复合多孔碳的优点在于:① 载硫量高,可达90%以上;② 对共聚硫的溶解有较好抑制作用,以金属锂为对电极,制成锂硫电池后,循环200周后,硫的溶解量 $\leq 3\%$,金属锂负极表面有轻微黄色覆盖物。

附图说明

[0027] 图1为实施例1制备的固硫用复合多孔碳的SEM图。

[0028] 图2为实施例1制备的固硫用复合多孔碳的TEM图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0030] 实施例1

[0031] 将30g蔗糖与10g淀粉混合后溶解到120mL水中,将其转入200mL的水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,密封好后置于120℃烘箱内,恒温处理24h后自然冷却,氮气气氛下通过常规喷雾干燥工艺制得多孔碳前驱体。

[0032] 将多孔碳前驱体置于管式炉中,于氮气气氛中以2℃/min的升温速度升温至750℃,恒温0.5h后即可得到多孔碳。

[0033] 将硫磺在隔绝空气下加热至500℃,生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,多孔碳通过水冷方式保持室温,熏蒸2h后可得高载硫量的多孔碳。

[0034] 将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,载硫多孔碳与氯化铁的比例为100g:80mL,待溶液完全被吸入载硫多孔碳后,再将该材料置入pH值为5、3g/L的噻吩水溶液中,载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:5mL,静置2h后离心分离,得到聚噻吩包裹的载硫多孔碳,命名为1#样品。

[0035] 本实施例1制备的固硫用复合多孔碳的SEM图如图1所示,其TEM图如图2所示。

[0036] 实施例2

[0037] 将30g蔗糖与8g木质素混合后加入到160mL水中,将其转入200mL的水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,密封好后置于150℃烘箱内,恒温处理12h后自然冷却,氮气气氛下通过常规喷雾干燥工艺制得多孔碳前驱体。

[0038] 将多孔碳前驱体置于管式炉中,于氩气气氛中以1℃/min的升温速度升温至800℃,恒温0.5h后即可得到多孔碳。

[0039] 将硫磺在隔绝空气下加热至500℃,生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,多孔碳通过水冷方式保持室温,熏蒸2h后可得高载硫量的多孔碳。

[0040] 将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,载硫多孔碳与氯化铁的比例为100g:50mL,待溶液完全被吸入载硫多孔碳后,再将该材料置入pH值为5、3g/L的噻吩水溶液中,载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:50mL,静置2h后离心分离,得到聚噻吩包裹的载硫多孔碳,命名为2#样品。

[0041] 实施例3

[0042] 将30g蔗糖与6g环糊精混合后加入到160mL水中,将其转入200mL的水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,密封好后置于180℃烘箱内,恒温处理48h后自然冷却,氩气气氛下通过常

规喷雾干燥工艺制得多孔碳前驱体。

[0043] 将多孔碳前驱体置于管式炉中,于氦气气氛中以0.5°C/min的升温速度升温至900°C,恒温0.5h后即可得到多孔碳。

[0044] 将硫磺在隔绝空气下加热至500°C,生成的硫蒸汽熏蒸多孔碳,多孔碳通过水冷方式保持室温,熏蒸2h后可得高载硫量的多孔碳。

[0045] 将载硫多孔碳置入1mol/L氯化铁溶液中,载硫多孔碳与氯化铁的比例为100g:30mL,待溶液完全被吸入载硫多孔碳后,再将该材料置入pH值为5、3g/L的噻吩水溶液中,载硫多孔碳与噻吩水溶液的比例为1g:20mL,静置2h后离心分离,得到聚噻吩包裹的载硫多孔碳,命名为3#样品。

[0046] 对比例

[0047] 日本可乐丽化学株式会社生产的多孔碳,多孔碳的型号为YP-80F。

[0048] 将上述实施例1、实施例2、实施例3制备的样品与对比例进行性能对比测试,其数据如下表所示:

[0049]

样品名称	载硫量 (%)	循环次数/硫保持率 (周/%)
1#样品	90.6	200/97.7
2#样品	91.5	200/97.5
3#样品	92.1	200/97.1
对比例	68.2	105/81.9

[0050] 为方便对比,将日本可乐丽YP-80F作为参照样,其载硫量仅为68%,制成锂硫电池循环90周,硫的溶解量接近12%,电解液非常粘稠,金属锂表面有一层致密黄色覆盖物。

[0051] 本发明制备的多孔碳的优点在于:① 载硫量高,可达90%以上;② 对共聚硫的溶解有较好的抑制作用,循环寿命长。以金属锂为对电极,制成锂硫电池后,循环200周后,硫的溶解量 \leq 3%,金属锂负极表面有轻微黄色覆盖物。

[0052] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不局限于上述实施例,凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明结构、原理前提下的若干改进和修饰,也应视为在本发明的保护范围之内。

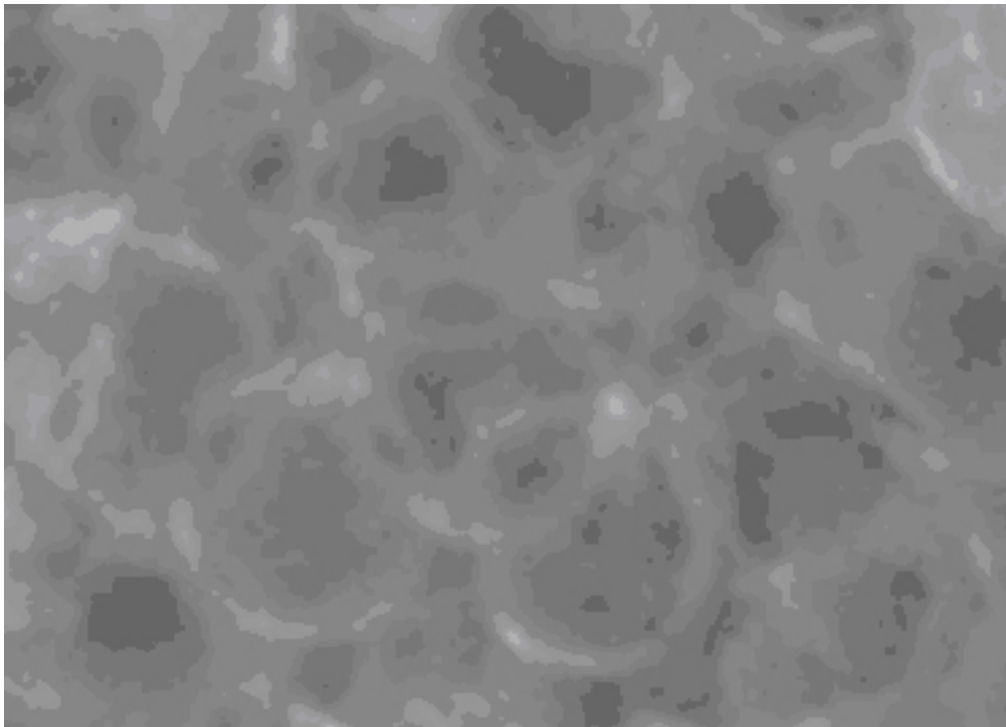


图1

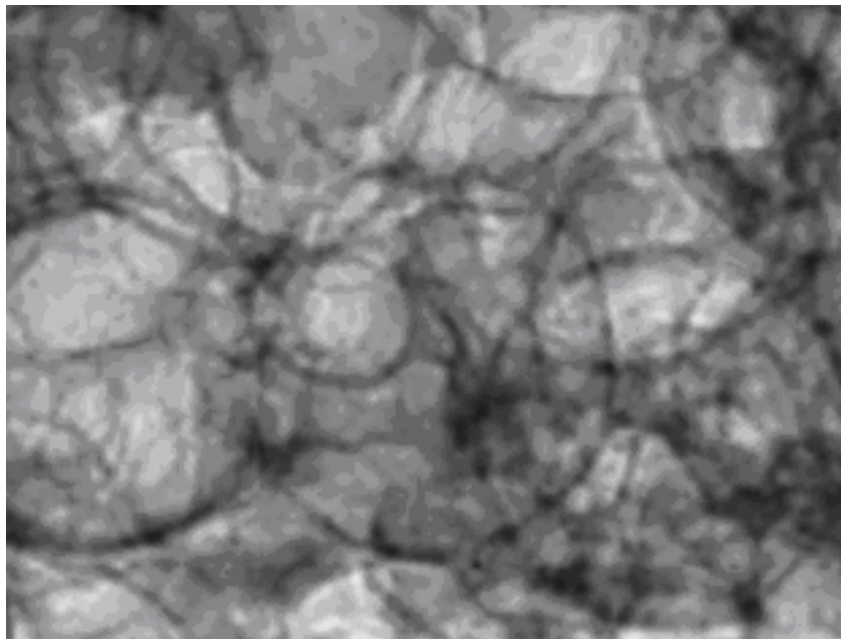


图2