



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102142554 A

(43) 申请公布日 2011.08.03

(21) 申请号 201110039005.1

B82Y 30/00(2011.01)

(22) 申请日 2011.02.16

B82Y 40/00(2011.01)

(71) 申请人 中国人民解放军 63971 部队

地址 100191 北京市海淀区花园北路 35 号
西楼

(72) 发明人 王安邦 苑克国 王维坤 余仲宝
邱景义

(74) 专利代理机构 中国人民解放军防化研究院
专利服务中心 11046

代理人 刘永盛 林英

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/139(2010.01)

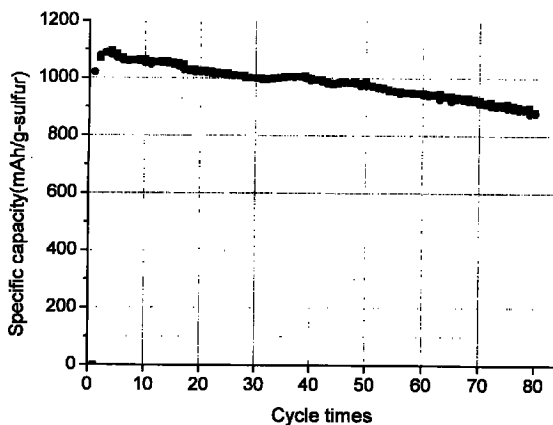
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种具有网络结构的纳米碳硫复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有网络结构的纳米碳材料,网络结构由聚合链构成,特别是涉及一种适合二次锂电池正极使用的具有网络结构的纳米碳硫复合材料及其制备方法。该碳硫复合材料采用碳材料的导电性、多孔性和吸附性及碳材料的稠环芳烃的反应能力,依靠不可逆的化学反应,将官能团引入到碳粒上,引入聚合链,聚合链在碳粒表面伸展、弯曲、交联,形成交联网络结构,再将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合到网络结构中形成具有网络结构的纳米碳硫复合材料。碳硫复合材料具有丰富的交联网络结构,纳米尺度的网络孔洞将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) “束缚”在网络之中,将活性物限制在一定的区域内反应,使复合材料具有突出的电化学性能。



1. 一种应用于锂硫电池的具有网络结构的纳米碳硫复合材料,其特征是该材料由具有网络结构的纳米碳和元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物复合组成, $m > 2$;其中网络结构由聚合链构成,聚合链可以是任何聚合物链,较好的为聚苯胺,聚吡咯,聚噻吩,聚乙炔,聚乙二醇(PEG),聚环氧乙烷(PEO),丙烯酸聚合物,甲基丙烯酸聚合物,季胺阳离子型甲基丙烯酸酯类聚合物,或连接有硝基、磺酸基或巯基官能团的聚合物;聚合链的分子量(WM)为 $1000 \sim 10000000$ 。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征是元素硫为升华硫,结晶硫,胶体硫,无晶态硫,微晶硫,其它形态的单质硫,或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物;多硫化物为有机多硫化物或无机多硫化物, $m > 2$ 。

3. 一种具有网络结构的纳米碳硫复合材料的制备方法,其特征是该方法包含以下三个步骤:

1) 碳粒的官能团化:碳粒通过化学反应生成官能团化的纳米碳,碳粒上的官能团可以是 X, R, CN, $-SCN$, $-NCO$, $-OH$, $-COOH$, $-COOR$, $-COR$, $-COX$, $-CONHR$, $-CONR_2$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-OR$, $-SH$, $-SS-$, $-S_n-$, SR, $-SSR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, 或 $-N^+R_3$;其中: X = F、Cl、Br 或 I, R 为烷基、烯烃基或芳香基, $n = 1 \sim 9$;碳粒的官能团化也包括碳材料在制备过程中官能团化的情况;

2) 官能团化的碳与聚合链的化学键合,得到具有网络结构的纳米碳:官能团化的纳米碳利用其官能团通过化学反应键合高分子聚合链形成,聚合链的伸展、弯曲、交联构成了碳粒表面的网络结构,形成具有网络结构的纳米碳;

3) 具有网络结构的纳米碳与元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物的复合, $m > 2$,得到具有网络结构的纳米碳硫复合材料;复合方法可以采用溶液复合法、原位反应复合法、超声复合法、凝胶沉淀复合法、熔融复合法、真空热复合法或机械复合法,这些方法可以单独使用,也可以两种或多种联合使用:

溶液复合法:是指利用溶液的溶解度特性在溶液中进行复合,反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

原位反应复合法:是指利用化学反应原位生成硫,再进行复合,此方法在溶液中进行,反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

超声复合法:超声复合法是指利用超声波进行复合,反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$,功率 $300 \sim 800\text{W}$;

凝胶沉淀复合法:凝胶沉淀复合法是采用胶体硫的在溶液中进行复合,反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

熔融复合法:熔融复合法是指利用熔融硫进行复合,反应温度为 $100 \sim 300^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

真空热复合法:真空热复合法是指利用真空度在密闭容器中进行复合,反应温度为 $100 \sim 350^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$,真空度 $0.1 \sim 10\text{mmHg}$;

机械复合法:机械复合法是指利用球磨、搅拌、震荡进行复合,反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$ 。

4. 根据权利要求3所述的复合材料制备方法,其特征是该方法步骤1)碳粒的官能团化与步骤2)官能团化的碳与聚合链的化学键合,得到具有网络结构的纳米碳,可在同一反应装置中进行,也可以同时或按先后进行反应。

5. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是碳粒为碳黑、活性炭、石墨、纳米碳粒、其它分散的碳粒或它们的混合物;颗粒的大小为 $0.1 \sim 10000\text{nm}$,碳颗粒的比表面积可以是 $1 \sim 5000\text{m}^2/\text{g}$,碳颗粒的导电性可以是 $0.01 \sim 1000\text{S}/\text{cm}$,碳颗粒的孔容可以是 $0.01 \sim 5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团化的纳米碳上的官能团可以通过化学反应 $-\text{OH}$ 转化为 $-\text{X}$ 或 $-\text{X}$ 转化为 $-\text{S}-\text{S}-$, X 为卤素。

7. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是构成网络结构的聚合链具有活性官能团,活性官能团可以是端基官能团,也可以是聚合链中单体上的官能团。

8. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,聚合链可以是一种或一种以上。

9. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,它们之间发生的键合化学反应可以是酯化反应、醚化反应、缩合反应、取代反应、加成反应中的一类反应或一类以上反应。

10. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团化的碳粒也可以与原位生成的聚合链反应;聚合物单体的聚合反应和键合反应在同一反应装置中进行,两个反应可以同时发生,也可以先后发生。

11. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,官能团可以全部发生键合反应,也可以部分发生键合反应。

12. 根据权利要求 3 所述的复合材料制备方法,其特征是官能团通过聚合链引入,在官能团化碳与聚合链键合之前或之后引入,可以全部引入或部分引入,或在碳材料上和聚合链上分别引入或同时引入。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料,其特征是元素硫或含 $-\text{S}_m-$ 结构的多硫化物在具有网络结构的纳米碳硫复合材料中的含量为 $20\% \sim 99.9\%$, $m > 2$ 。

14. 根据权利要求 1 中所述的复合材料,其特征是由复合材料组成的锂硫电池包括正极、负极、电解质三部分,其中正极活性物是具有网络结构的纳米碳硫复合材料,负极是金属锂、锂合金、掺锂的碳、掺锂的石墨中的一种或多种,电解质是液体电解质、胶体聚合物电解质、固体聚合物电解质中的一种或多种。

一种具有网络结构的纳米碳硫复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有网络结构的纳米碳材料,网络结构由聚合链构成,特别是涉及一种适合二次锂硫电池正极使用的,具有网络结构的纳米碳硫复合材料及其制备方法,属于电化学电池领域。

背景技术

[0002] 二次锂电池的正极主要由三部分组成,分别为活性材料、粘结剂和导电剂。目前商品化的活性材料主要是层状或尖晶石结构的锂过渡金属氧化物(如钴酸锂、锰酸锂)和橄榄石结构的磷酸铁锂。钴酸锂(LiCoO_2)的理论容量相对较大,为 275mAh/g ,但其价格高,有一定毒性,而且该材料过充电时易发生放热分解反应,一方面使得该材料的实际容量低于 200mAh/g ,另一方面也对电池安全性造成威胁。锰酸锂(LiMn_2O_4)的理论容量为 148mAh/g ,实际容量大多低于 130mAh/g 。磷酸铁锂(LiFePO_4)的理论容量也只有 172mAh/g 。上述这些正极活性材料要么容量偏低,要么价格高和安全性差,限制了它们在动力和储能电池中的应用。因此,开发高容量、长循环寿命并且对环境无污染的含硫正极具有重要意义。

[0003] 在众多研究的电池体系中,金属锂硫电池被认为是最具应用潜力的。用作正极活性物质的单质硫理论比容量为 1675mAh/g ,锂硫电池的质量比能量为 2600Wh/kg (金属锂与硫完全反应后生成 Li_2S),远远高于现有的锂离子二次电池材料 LiCoO_2 、 LiMnO_2 和 LiFePO_4 等。同时单质硫正极材料具有来源丰富价格便宜、对环境友好、电池安全性好等优点。长时间以来,单质硫和含硫的无机硫化物、有机二硫化物、聚有机二硫化物、有机多硫化物、聚硫化物以及碳硫聚合物等作为高容量的正极材料倍受关注,人们对其进行了很多研究(Feng, X., He, X., Pu, W., Jiang, C., Wan, C. 2007, *Ionics* 13(5), pp. 375-377; Trofimov, B. A., Myachina, GE, Rodionova, I. V., Markina, A. G., Dorofeev, I. A., VakuPskaya, T. I., Sinegovskaya, L. M., Skotheim, TA. 2008, *Journal of Applied Polymer Science* 107(2) pp. 784-787),然而,锂硫电池的发展还存在很多问题。首先,单质硫和硫化物本身的导电性很差。单质硫在室温下是典型的电子和离子绝缘体($5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$ 25°C),在实际应用时一般需要加入大量的导电剂以增加其导电性,这在很大程度上降低了电极整体的比容量。其次,对单质硫作为活性材料的正极来说,单质硫还原生成 Li_2S 的过程是一个多步反应,其中间产物多硫化锂易溶于有机液态电解液,多硫化锂的大量溶解会导致一部分的活性物质流失,同时还会导致电解液粘度的增大及离子导电性的降低。虽然完全充电时正极上存在的元素硫和完全放电时存在的 Li_2S 难溶于极性有机电解液,但部分充电和放电状态时正极含有的多硫化锂易溶于极性有机电解液,同样,聚有机硫化物放电时产生的小分子硫化物也易溶于有机电解液,部分溶解了的多硫化锂扩散至负极,还会与锂发生自放电反应并在负极沉积,这一系列的问题都导致了电极活性物质利用率低和电池循环性能差。(Koloslitsyn, V. S., Karaseva, E. V Russian, *Journal of Electrochemistry* 2008, 44(5), pp. 506-509)。因此,如何改善材料的导电性,并解决充放电中间产物溶解和电极片结构坍塌问题,提高电池循环性能,是硫基正极材料的研究重点。

[0004] 常见的一种研究思路是制备由硫基材料和具备吸附性和导电性的材料组成的复合材料。由于单质硫有相对较高的理论比容量,因此首选单质硫作为复合材料的活性物质。

[0005] 一种材料是将单质硫与高比表面高填充量的碳材料复合制成的碳硫复合材料。通过以高孔容 ($0.1 \sim 3\text{cm}^3/\text{g}$)、高导电性 ($0.01 \sim 200\text{S}/\text{cm}$)、高比表面 ($50 \sim 1900\text{m}^2/\text{g}$) 的大孔炭材料为基体,将含量为 $10\% \sim 95\%$ 的单质硫在熔融或气化状态下浸润渗透到介孔复合材料碳基材料的微孔,以及填充进基体的纳米及微米级孔中,也可同时发生硫与碳的化合反应,制得硫在炭材料中以一种或一种以上化学状态存在的碳硫复合材料。该复合材料作的高孔容能容纳的硫量大,可保证材料的高容量:硫的粒度小能降低离子、电子的传导距离,可增加硫的利用率:炭材料高比表面的吸附特性抑制放电中间产物的溶解和向负极的迁移,可减小自放电,并避免不导电的放电产物硫化锂在炭粒外的大量堆积,减小内阻。电池的首放比容量达到 $1101.1\text{mAh}/\text{g}$ (以硫计算),经 20 次循环后留有 $756\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量 (参见王维坤,赵春荣,余仲宝,王安邦,苑克国,杨裕生,一种用于锂-硫电池的新型碳硫复合物,中国专利公开号 CN 101587951A)。另一种用于锂电池正极的有序纳米结构硫/介孔碳复合材料,以有序碳基介孔材料为载体,在其孔道内负载有纳米硫而形成的。发明的复合材料硫含量高、分散性好、容量高、稳定性好 (参见李永,徐甲强,董晓雯,赵宏滨,朱永恒,用于锂离子电池正极的有序纳米结构硫/介孔碳复合材料,申请公开号 CN101728538A)。还有一种材料,利用 $p6m$ 对称性的有序介孔炭 (介孔 $5.0 \sim 8.0\text{nm}$,孔容为 $1.0 \sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1000 \sim 2400\text{m}^2/\text{g}$,同时介孔炭骨架上具有 $0 \sim 4\text{nm}$ 大小的孔洞结构),该有序介孔炭和升华硫按计量比混合,放入密闭容器,在 $120 \sim 159^\circ\text{C}$ 下加热使硫熔融复合 $5 \sim 24\text{h}$,制备了有序介孔炭-硫纳米复合正极材料,该材料具有较高的硫利用率、良好的循环性、保持率和大电流倍率性能。以含硫 50% 材料为例,当电解液为 $1\text{mol}/\text{L}$ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的 DOL+DME (V : V, 1 : 1) 溶液时,在约 $250\text{mA}/\text{g}$ (按活性物质硫计算) 电流密度下充放电,单质硫首次放电容量达到 $1364\text{mAh}/\text{g}$,200 周循环后还能保持约 $570\text{mAh}/\text{g}$ 。当充放电速率为约 $13\text{A}/\text{g}$ 时,70 周放电容量仍可以保持在约 $280\text{mAh}/\text{g}$ (参见孙世刚,陈书如,赵东元,姜艳霞,翟赟璞,黄令,一种有序介孔炭-硫纳米复合正极材料及其制备方法,中国专利公开号 CN 101567437A)。

[0006] 更早的一种材料是将单质硫与导电聚合物复合制成的单质硫/导电聚合物复合材料 (参见王久林,解晶莹,杨军,徐乃欣,刘路等,电化学电源正极用单质硫/导电聚合物复合材料及制备方法,中国专利公开号:CN02111403.X)。单质硫在熔融状态下可以渗透到聚丙烯腈所形成的碳基网络空隙和材料的微孔中,同时也可能部分参与成键反应,形成硫基复合材料 (Jiulin Wang, Jun Yang, Chunrong Wan, Jingying Xie, and Naixin Xu. Adv. Funct. Mater. 2003, 13, No. 6487 :492)。用这种材料在锂电池中第三次放电比容量可达 $800\text{mAh}/\text{g}$,经过 50 次循环后,比容量保持在 $600\text{mAh}/\text{g}$ 以上。而且得到的 Li/S 电池在室温下自放电率较低,完全放电后电池放置一个月后,容量损失 $4.9\% / \text{月}$ 。但这种材料仍然存在着充放电循环时首次放电容量较低,而且容量衰减较快,放电的中值电压较低,并且有一定的自放电容量损失等问题,50 次循环后容量下降近 25% 。另一种材料是使用高比表面的碳与单质硫在 300°C 温度下保温处理的碳硫复合材料,在 $40\text{mA}/\text{g}$ 的电流密度下,首周放电容量为 $1155\text{mAh}/\text{g}$,循环至 50 周容量稳定在 $740\text{mAh}/\text{g}$ (参见高学平,赖超,潘桂玲,李国然,叶世海,一种以硫/碳复合材料为正极的锂电池及其制备方法,中国专利公开号 CN

101478061A)。

[0007] 还有一种材料是将单质硫与纳米导电剂碳黑、纳米碳管等导电剂载体通过物理方法高温加热熔融或气化制得碳硫复合材料。碳材料如碳纳米管、碳纳米纤维、碳气凝胶、碳黑与单质硫的混合物处于真空环境中,加热温度控制在 300 ~ 400℃之间,恒温 2 ~ 5h,单质硫通过升华沉积到了多壁碳纳米管的孔或间隙中制备锂二次电池正极用单质硫 / 碳复合材料。用该材料为正极组成的电池的开路电压为 3.08V,在室温下以 100mA/g 的电流密度进行充放电,材料的首次放电比容量为 1487.0mAh/g,硫的利用率达 88.9%。在放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台,分别在 2.3V 和 2.0V 左右。50 次循环后放电比容量还保持在 913.7mAh/g,显示出了良好的循环性能(参见吴锋,吴生先,陈人杰,陈实,李丽,陈君政,王国庆,锂二次电池用单质硫复合材料的制备方法,中国专利公开号 CN 101562244A)。用多壁碳纳米管与单质硫制备的复合材料也有报道,多壁碳纳米管与单质硫按照质量比 1/5 高速球磨混料,将活性物质单质硫细化到颗粒的粒度在 3 ~ 8 μ m 之间,350℃恒温保持 4 小时,制备了单质硫 / 多壁纳米管复合材料。在 1mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC)+ 碳酸二甲酯 (DMC)+ 碳酸甲乙酯 (EMC) 电解液中(体积比为 1/1/1),该复合材料以活性物质单质硫计,首次放电比容量达 700mAh/g,60 次循环的放电比容量为 500mAh/g,从第 2 次到 60 次的平均每次容量损失率为 3.1%(参见 W. Zheng, Y. W. Liu, X. G. Hu, C. F. Zhang, Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries, *Electrochimica Acta*, 2005)。

[0008] 上述材料的制备几乎都是利用碳材料的导电性、多孔性和吸附性,使用不同的方法使元素硫进入碳孔中或吸附在碳表面,试图提高元素硫的利用率和改善电池的循环性,无疑都取得了一定的进展,但都在结构稳定性、硫的利用率或循环稳定性等方面存在不足。

发明内容

[0009] 本发明的目的主要是针对锂硫电池中,正极的多硫材料组织结构不稳定、硫的利用率不高和循环稳定性差的缺点,提供一种导电性好、比容量高、循环稳定性好的由聚合链构成的交联网络结构纳米碳硫复合材料及其制备方法。

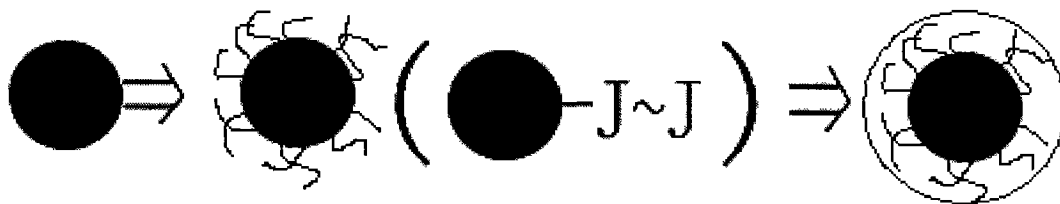
[0010] 本发明的技术方案:复合材料由具有网络结构的纳米碳和元素硫或含 -S_m- 结构的多硫化物复合组成, $m > 2$; 其中网络结构由聚合链构成,聚合链为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚乙二醇 (PEG)、聚环氧乙烷 (PEO)、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、季胺阳离子型甲基丙烯酸酯类聚合物或连接有硝基、磺酸基或巯基官能团的聚合物;聚合链的分子量 (WM) 为 1000 ~ 10000000。

[0011] 本发明的元素硫为升华硫,结晶硫,胶体硫,无晶态硫,微晶硫,其它形态的单质硫,或含 -S_m- 结构的多硫化物为有机多硫化物或无机多硫化物, $m > 2$ 。

[0012] 所述的碳硫复合材料中,不仅利用了碳材料的导电性、多孔性和吸附性,还进一步利用了碳材料的类稠环芳烃的反应能力,依靠不可逆的化学反应,将官能团引入到碳粒上,进而引入聚合链,聚合链在碳粒表面伸展、弯曲、交联,从而形成交联网络结构,再将元素硫或含 -S_m- 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合到网络结构中形成具有网络结构的纳米碳硫复合材料。

[0013] 如下式所示:

[0014]



[0015] 碳粒 聚合链连接在碳粒表面 (J ~ J 代表聚合链) 复合材料

[0016] 所述的碳硫复合材料具有丰富的交联网络结构, 纳米尺度的网络孔洞将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) “束缚”在网络之中, 将活性物限制在一定的区域内反应, 同时, 网络结构也能有效抑制放电产物多硫化锂的溶解扩散流失; 丰富的交联网络结构就像复合材料中的“钢筋”, 可以提高硫与碳的复合强度, 也可以提高硫的复合量; 当复合材料中丰富的交联网络结构由导电聚合链或离子导体聚合链构成时, 它能提高材料的电子或离子传输速率和反应面积, 使复合材料具有突出的导电性能; 材料中还能引入一些特殊官能团, 提高复合材料的某些方面的电化学性能。

[0017] 以上这些作用将解决锂硫电池中正极多硫材料组织结构不稳定的问题, 提高复合材料活性物的利用率以及活性物的倍率性能, 从而提高电池的比功率、比能量和循环性。

[0018] 本发明所述具有网络结构的纳米碳硫复合材料的组份:

[0019] 具有网络结构的纳米碳 (其中网络结构由聚合链构成) 和元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$)

[0020] 按质量百分比含量:

[0021] 元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 在具有网络结构的纳米碳硫复合材料中的含量为 20% ~ 99.9%。

[0022] 本发明所述具有网络结构的纳米碳硫复合材料的制备方法包含以下三个步骤:

[0023] 1) 碳粒的官能团化: 碳粒通过化学反应生成官能团化的纳米碳, 碳粒上的官能团可以是 X, R, CN, $-SCN$, $-NCO$, $-OH$, $-COOH$, $-COOR$, $-COR$, $-COX$, $-CONHR$, $-CONR_2$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-OR$, $-SH$, $-SS-$, $-S_n-$, SR, $-SSR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, 或 $-N^+R_3$; 其中: X = F, Cl, Br 或 I, R 为烷基、烯基或芳香基, $n = 1 \sim 9$; 碳粒的官能团化也包括碳材料在制备过程中官能团化的情况;

[0024] 2) 官能团化的碳与聚合链的化学键合, 得到具有网络结构的纳米碳: 官能团化的纳米碳利用其官能团通过化学反应键合高分子聚合链形成, 聚合链的伸展、弯曲、交联构成了碳粒表面的网络结构, 形成具有网络结构的纳米碳;

[0025] 3) 具有网络结构的纳米碳与元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物的复合, $m > 2$, 得到具有网络结构的纳米碳硫复合材料; 复合方法可以采用溶液复合法、原位反应复合法、超声复合法、凝胶沉淀复合法、熔融复合法、真空热复合法或机械复合法, 这些方法可以单独使用, 也可以两种或多种联合使用:

[0026] 溶液复合法: 是指利用溶液的溶解度特性在溶液中进行复合, 反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$, 反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

[0027] 原位反应复合法: 是指利用化学反应原位生成硫, 再进行复合, 此方法在溶液中进行, 反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$, 反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$;

[0028] 超声复合法: 超声复合法是指利用超声波进行复合, 反应温度为 $0 \sim 150^\circ\text{C}$, 反应时间为 $2 \sim 4\text{h}$, 功率 $300 \sim 800\text{W}$;

[0029] 凝胶沉淀复合法:凝胶沉淀复合法是采用胶体硫的在溶液中进行复合,反应温度为 0 ~ 150℃,反应时间为 2 ~ 4h;

[0030] 熔融复合法:熔融复合法是指利用熔融硫进行复合,反应温度为 100 ~ 300℃,反应时间为 2 ~ 4h;

[0031] 真空热复合法:真空热复合法是指利用真空度在密闭容器中进行复合,反应温度为 100 ~ 350℃,反应时间为 2 ~ 4h,真空度 0.1 ~ 10mmHg;

[0032] 机械复合法:机械复合法是指利用球磨、搅拌、震荡进行复合,反应温度为 0 ~ 150℃,反应时间为 2 ~ 4h。

[0033] 该方法步骤 1) 碳粒的官能团化与步骤 2) 官能团化的碳与聚合链的化学键合,得到具有网络结构的纳米碳,可在同一反应装置中进行,也可以同时或按先后进行反应。

[0034] 碳粒为碳黑、活性炭、石墨、纳米碳粒、其它分散的碳粒或它们的混合物;颗粒的大小为 0.1 ~ 10000 纳米,碳颗粒的比表面积可以是 1 ~ 5000m²/g,碳颗粒的导电性可以是 0.01 ~ 1000S/cm,碳颗粒的孔容可以是 0.01 ~ 5cm³/g。

[0035] 官能团化的纳米碳上的官能团可以通过化学反应 -OH 转化为 -X 或 -X 转化为 -S-S-, X 为卤素。构成网络结构的聚合链具有活性官能团,活性官能团可以是端基官能团,也可以是聚合链中单体上的官能团。官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,聚合链可以是一种或一种以上。官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,它们之间发生的键合化学反应可以是酯化反应、醚化反应、缩合反应、取代反应、加成反应中的一类反应或一类以上反应。官能团化的碳粒也可以与原位生成的聚合链反应;聚合物单体的聚合反应和键合反应在同一反应装置中进行,两个反应可以同时发生,也可以先后发生。官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时,官能团可以全部发生键合反应,也可以部分发生键合反应。官能团通过聚合链引入,在官能团化碳与聚合链键合之前或之后引入,可以全部引入或部分引入,或在碳材料上和聚合链上分别引入或同时引入。

[0036] 元素硫或含 -S_m- 结构的多硫化物在具有网络结构的纳米碳硫复合材料中的含量为 20% ~ 99.9%, m > 2。

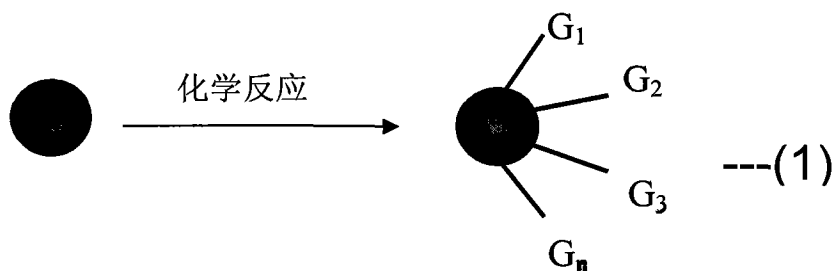
[0037] 由复合材料组成的锂硫电池包括正极、负极、电解质三部分,其中正极活性物是具有网络结构的纳米碳硫复合材料,负极是金属锂、锂合金、掺锂的碳、掺锂的石墨中的一种或多种,电解质是液体电解质、胶体聚合物电解质、固体聚合物电解质中的一种或多种。

[0038] 下面分步骤说明:

[0039] 步骤 1) 碳粒的官能团化

[0040] 碳元素是自然界中十分重要的一种元素,它以独特的成键方式,形成了丰富多彩的碳家族。应用于电池中的碳材料大多是准石墨单元结构,碳粒中碳原子以共价键结合形成正六角形网状平面,可视为类稠环芳烃结构,利用类稠环芳烃的反应能力,依靠不可逆的化学反应,将一些官能团引入到碳粒上,形成官能团化的碳粒,如反应式 (1)。

[0041]

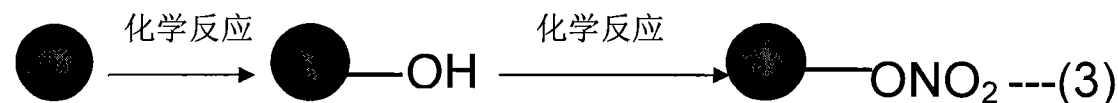


[0042] $G_1 \sim G_n = X, R, CN, -SCN, -NCO, -OH, -COOH, -COOR, -COR, -COX, -CONHR, -CONR_2, -NO_2, -SO_3H, -OR, -SH, -SS-, -S_n-(n = 1 \sim 9), SR, -SSR, -NH_2, -NHR, -NR_2, -N^+R_3, \text{氮杂环, 氧杂环, 硫杂环等}$, 其中 $X = F, Cl, Br, I, R = \text{烷基, 烯烷基和芳香基}$ (如苯基、取代苯基、苯基衍生物、杂环芳香基、取代杂环芳香基等)。

[0043] $G_1 \sim G_n$ 可以是相同的官能团,也可以是不同的官能团。

[0044] 引入的官能团可以通过一步反应引入,如反应式 (2);也可以通过先引入的官能团转化,即通过两步或多步反应引入,如反应式 (3)。

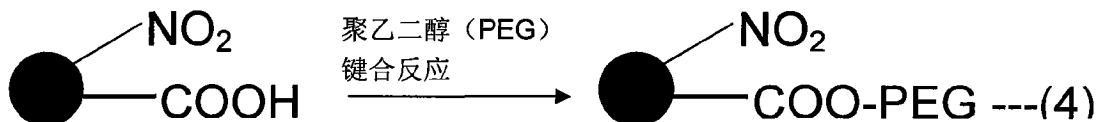
[0045]



[0046] 引入的官能团有两大作用:

[0047] 首先,官能团作为连接碳粒与聚合链的桥梁,它与聚合链中的官能团反应,通过化学键合形成碳粒与聚合链的结合体,聚合链在碳粒子表面伸展、弯曲、交联,形成具有网络结构的纳米碳颗粒;另一作用是引入的官能团不进行进一步反应,它保留在碳粒上,本身具有改善复合材料性能的作用。例如:引入的硝基可以改善复合材料的电化学性能,如反应式 (4)。

[0048]



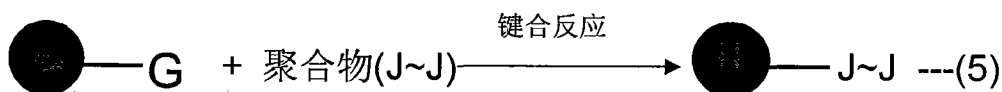
[0049] 有时,使用的碳材料在其制备过程中,已经在碳粒表面生成了一些官能团,如活性炭、氧化石墨等,它们可以直接用于进行下一步骤与聚合链化学键合,也可以在增加或/和转化官能团后,再进行下一步骤与聚合链化学键合。

[0050] 上述在其表面已具有官能团的碳粒和将应用于官能团化的碳粒,可以是丰富多彩的碳家族中任意碳材料的颗粒,例如碳黑、活性炭、石墨、纳米碳粒、其它分散的碳粒或它们的混合物。颗粒的大小为 $0.1 \sim 10000\text{nm}$;碳颗粒的比表面积为 $1 \sim 5000\text{m}^2/\text{g}$;碳颗粒的导电性为 $0.01 \sim 1000\text{S}/\text{cm}$;碳颗粒的孔容为 $0 \sim 5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0051] 步骤 2) 官能团化的碳粒与聚合链的化学键合,得到具有网络结构的纳米碳

[0052] 由步骤 1) 得到的官能团化的碳粒, 在一定的反应条件下, 与聚合链上的官能团进行键合化学反应, 得到表面连接聚合链的碳粒, 聚合链伸展、弯曲、交联, 在碳粒表面形成网络结构, 得到具有网络结构的纳米碳颗粒, 如反应式 (5)。

[0053]

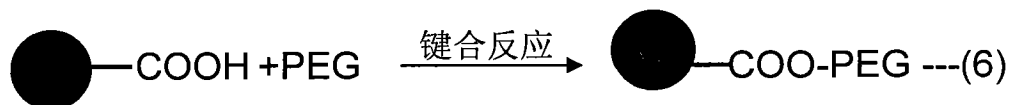


[0054] J~J 可以是任何聚合物链。较好的聚合链 (J~J) 是具有导电性的聚合链和具有离子导体作用的聚合链, 例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔和聚乙二醇 (PEG)、聚环氧乙烷 (PEO) 等, 较好的聚合链 (J~J) 也可以是亲水性的聚合链, 例如丙烯酸聚合物、季胺阳离子型甲基丙烯酸酯类聚合物等, 较好的聚合链 (J~J) 还可以是连接有特殊官能团的聚合物, 例如连接有硝基、磺酸基, 巯基等官能团的聚合物, 它们可以提高复合材料的电化学性能并且可以很好地解决正极多硫材料组织结构不稳定的问题, 从而提高复合材料的综合性能。

[0055] 官能团化的碳粒与聚合链上的官能团进行键合化学反应时, 聚合链 (J~J) 可以用一种, 也可以同时用两种或多种; 它们之间发生的键合化学反应可以是一类反应 (如酯化反应), 也可以是两类或多类反应 (如酯化、取代和其它反应)。

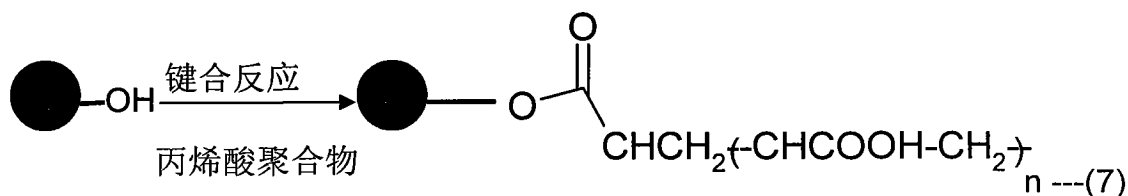
[0056] 当官能团化的碳颗粒与聚合链上的官能团进行键合反应时, 聚合链上的官能团可以是端基官能团, 如反应式 (6); 也可以是聚合链中单体上的官能团, 如反应式 (7)。

[0057]



[0058] 反应式 (6) 官能团是端基官能团

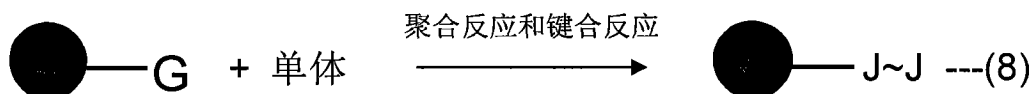
[0059]



[0060] 反应式 (7) 官能团是聚合链中单体上的官能团

[0061] 官能团化的碳粒也可以与原位生成的聚合链反应, 即官能团化的碳粒与聚合链的单体同在反应装置中, 单体的聚合反应, 官能团化的碳粒与聚合链上官能团的键合反应在同一反应装置中进行, 两个反应可以同时发生, 也可以先后发生, 如反应式 (8)。

[0062]



[0063] J~J 可以是任何聚合物链。较好的聚合链 (J~J) 是具有导电性的聚合链和具有离子导体作用的聚合链, 例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔和聚乙二醇 (PEG)、环氧乙烷 (PEO) 等, 较好的聚合链 (J~J) 也可以是亲水性的聚合链, 例如丙烯酸聚合物、季胺阳

离子型甲基丙烯酸酯类聚合物等,较好的聚合链(J~J)还可以是连接有特殊官能团的聚合物,例如连接有硝基、磺酸基,巯基等官能团的聚合物,它们可以提高复合材料的电化学性能并且可以很好地解决正极多硫材料组织结构不稳定的问题,从而提高复合材料的综合性能。

[0064] 当聚合链(J~J)是导电链时,例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等,可以提高复合材料的电子导电性,从而提高复合材料的电化学性能。

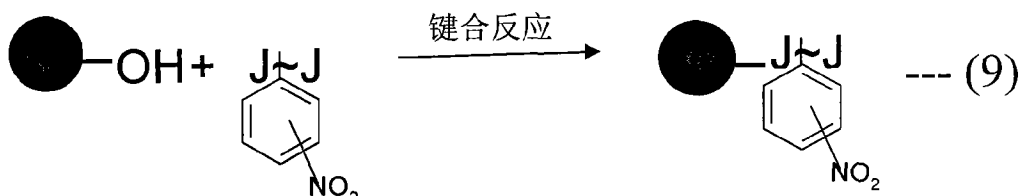
[0065] 当聚合链(J~J)是离子导体链时,例如聚乙二醇(PEG),聚环氧乙烷(PEO)等,可以提高复合材料的离子导电性,从而提高复合材料的电化学性能。

[0066] 当聚合链(J~J)是亲水性链时,例如丙烯酸聚合物、季胺阳离子型甲基丙烯酸酯类聚合物等,若在电池极片制备中使用水性粘合剂,则极片中多硫材料组织结构不稳定的问题可以得到很好的解决,从而提高电池正极的稳定性,进而改善电池的循环性。

[0067] 引入的聚合链的性能可以改善复合材料的性能的例子不再一一列举。

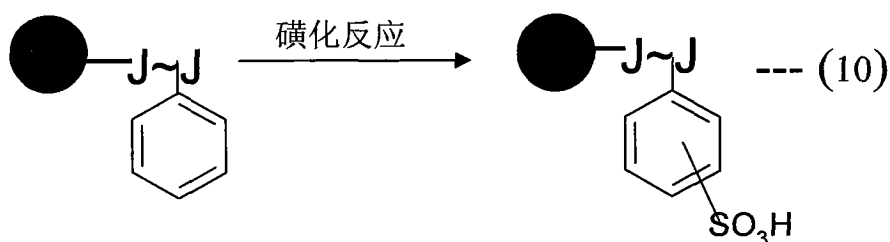
[0068] 在引入的聚合链上还可以连接有改善复合材料性能的官能团,例如硝基,如反应式(9)。

[0069]



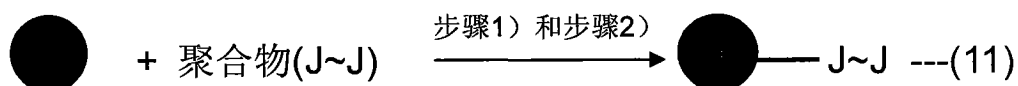
[0070] 聚合链上的改善复合材料性能的官能团可以是聚合链本身含有,如反应式(9);也可以是在官能团化的碳粒与聚合链上官能团的发生键合反应后,再通过化学反应引入,即在得到具有网络结构的纳米碳粒后,再引入改善复合材料性能的官能团,如反应式(10)。

[0071]



[0072] 在碳粒上通过化学键合引入聚合链(J~J)时,也可以与步骤1)在同一反应装置中进行,步骤1)的反应和步骤2)的反应可以同时或先后进行,如反应式(11)。

[0073]



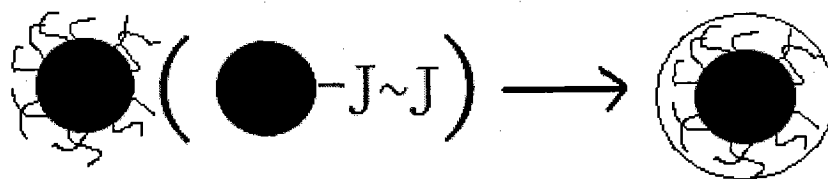
[0074] 在官能团化的碳粒上通过化学键合引入的聚合链(J~J)可以是任何聚合物链。较好的聚合链(J~J)是具有导电性的聚合链和具有离子导体作用的聚合链,例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔和聚乙二醇(PEG)、聚环氧乙烷(PEO)等,较好的聚合链(J~J)也可以是亲水性的聚合链,例如丙烯酸聚合物、季胺阳离子型甲基丙烯酸酯类聚合物等,较好的聚合链(J~J)还可以是连接有特殊官能团的聚合物,例如连接有硝基、磺酸基,巯基等

官能团的聚合物,它们可以提高复合材料的电化学性能并且可以很好地解决正极多硫材料组织结构不稳定的问题,从而提高复合材料的综合性能。聚合链的分子量 (MW) 为 1000 ~ 10000000。

[0075] 步骤 3) 具有网络结构的纳米碳与元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 的复合,得到具有网络结构的纳米碳硫复合材料

[0076] 由步骤 2) 得到的网络结构的纳米碳,在一定条件下采用一些特定的方法与元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合。可以采用溶液复合法、原位反应复合法、超声复合法、凝胶沉淀复合法、熔融复合法、真空热复合法、机械复合法等方法将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合到纳米碳的网络结构中,如下式示,形成具有网络结构的纳米碳硫复合材料。上述方法可以单独使用,也可以联合使用。

[0077]



[0078] 碳粒上键合有聚合链的网络结构的纳米碳 具有网络结构的纳米碳硫复合材料

[0079] 下面举四种复合方法进一步说明:

[0080] 溶液复合法

[0081] 在装有 12g-150g 元素硫的 1000ml 三口圆底烧瓶中,加入 300-650ml 溶剂 (CS_2 、DMF、DMSO、THF 等溶剂单独使用或两种、多种混合使用) 使硫溶解,再加入 1g-25g 网络结构的纳米碳,在搅拌下缓慢除去溶剂(可以利用真空或 / 和热能),得到元素硫的重量含量 30% -99% 的网络结构的纳米碳硫复合材料。

[0082] 真空热复合法

[0083] 将所制备的 1g-25g 网络结构纳米碳和 12g-150g 元素硫按所需计量比,简单机械搅拌或者高速球磨混合均匀,将上述混合物放入瓷坩埚中,再把瓷坩埚放入不锈钢高压罐(耐 26MPa)中,抽真空后(真空度降到 1mmHg 以下)关闭截止阀,然后在程序控温马福炉中加热处理,从室温 $3^{\circ}C/min$ 缓慢升温到 $150^{\circ}C$,在 $150^{\circ}C$ 保持 3h,接着以 $2^{\circ}C/min$ 速率继续升温到 $350^{\circ}C$ 并保持 2h ~ 4h 后,以 $2^{\circ}C/min$ 速率降温到 $200^{\circ}C$,然后自然冷却至室温,得到碳硫复合正极材料,硫含量为 30% -99%。

[0084] 原位反应复合法

[0085] 在装有 1g-25g 网络结构的纳米碳、亚硫酸钠、溶剂(水,醇类,丙酮等单独使用或两种、多种混合使用)的反应器中,搅拌下滴加硫酸和硫化钠溶液,原位生成的硫原位复合到纳米碳的网络中,形成复合材料,过滤,清洗,干燥得到硫含量为 30% -99% 的网络结构的纳米碳硫复合材料。

[0086] 凝胶沉淀复合法

[0087] 在装有 12g-150g 的胶体硫的反应器中,加入所需量的网络结构的纳米碳,球磨或搅拌 1h-200h,然后离心,清洗 3 次,干燥得到硫含量为 30% -99% 的网络结构的纳米碳硫复合材料。

[0088] 以上的举例只是对方法的说明,它们所列举的条件并不对方法本身形成限制。例如原位反应复合法中原位生成硫的方法只是举例,其它原位生成硫的方法都包含在原位反应复合法中。

[0089] 与已知技术相比,本发明不仅利用了碳材料的导电性、多孔性和吸附性,还利用了碳材料的类稠环芳烃的反应能力,依靠不可逆的化学反应,将官能团引入到碳粒上,进而引入聚合链,聚合链在碳粒表面伸展、弯曲、交联,从而形成交联网络结构,再通过多种方法将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合到网络结构中,创造性地制备出了具有网络结构的纳米碳硫复合材料。

[0090] 与现有材料相比,本发明制备的材料具有以下突出优点:

[0091] (1) 发明的具有网络结构的纳米碳硫复合材料具有丰富的交联网络结构,纳米尺度的网络孔洞将元素硫或含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) “束缚”在网络之中,将活性物限制在一定的区域内反应,网络结构还能有效抑制放电产物多硫化锂的溶解扩散流失,从而提高材料活性物的利用率和电化学循环性能;

[0092] (2) 复合材料中丰富的交联网络结构就像复合材料中的“钢筋”,可以提高硫与碳的复合强度,也可以提高硫的复合量,从而解决多硫材料组织结构不稳定的问题并提高材料的容量,进而提高电池循环性的比能量;

[0093] (3) 当复合材料中丰富的交联网络结构由导电聚合链或离子导体聚合链构成时,它能提高材料的电子或离子传输速率和反应面积,材料具有突出的导电性能,从而提高电池的比功率和比能量。

[0094] (4) 当复合材料中引入一些特殊官能团时,能明显改善、提高复合材料的某些方面的电化学性能。

[0095] 本发明所制备的具有网络结构的纳米碳硫复合材料具有较高的放电比容量、良好的循环性能和大电流放电倍率性能,可作为二次锂硫电池的正极材料。

附图说明

[0096] 图 1 网络结构的纳米碳硫复合材料的放电容量图

[0097] 纵坐标:放电电压,横坐标:放电容量。

[0098] 图 2 网络结构的纳米碳硫复合材料的循环曲线图

[0099] 纵坐标:放电比容量,横坐标:循环放电次数。

具体实施方式

[0100] 下述实施例是向本领域的一般技术人员完全公开本发明的材料及其制备方法,实施例只是举例说明,并不是对发明人要求的发明范围的限制。

[0101] 实施例 1

[0102] 将 15g 碳黑置于三口烧瓶中搅拌过程中滴加浓 HNO_3 溶液 500mL,超声 30min,水浴加热至 $80^\circ C$,冷凝回流 4h,停止反应,过滤,清洗,得到含羟基、羧基、酯基等基团的官能团化的碳。

[0103] 实施例 2

[0104] 配制 0.25mol/L $K_2C_2O_7$, 1mol/L 盐酸混合溶液 500mL 移入 1000mL 三口烧瓶中,

加入 15g 碳黑,超声分散 30min,在 80℃下高速机械搅拌 4h,冷却,用大量去离子水反复冲洗至滤液中性为止。在 80℃下将产物置于真空干燥箱中 24h 烘干后研磨后得到含羟基、羧基、酯基等基团的官能团化的碳。

[0105] 实施例 3

[0106] 在反应瓶中加入 15g 碳黑,搅拌下滴加 5ml 浓硫酸和 100ml 醋酸酐的混合溶液,保温 70℃,1h 滴加完成,冷至室温后,搅拌下小心倒入 500ml 水中,过滤,清洗,得到含磺酸基的官能团化的碳。

[0107] 实施例 4

[0108] 在反应瓶中加入 15g 碳黑,200ml 水,5g 对硝基苯胺,剧烈搅拌下滴加 3g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液,反应温度控制在 50 ~ 60℃,滴加完成后继续搅拌 2h,这时气泡基本消失,停止反应,过滤,清洗,干燥,得到含硝基苯基的官能团化的碳。

[0109] 实施例 5

[0110] 在反应瓶中加入 15g 碳黑,200ml 水,8g,4 二胺基苯,剧烈搅拌下滴加 3g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液,反应温度控制在 80℃,滴加完成后继续搅拌 1 小时,这时气泡基本消失,停止反应,过滤,清洗,得到含氨基苯基的官能团化的碳。

[0111] 实施例 6

[0112] 在反应瓶中加入 15g 碳黑,200ml 甲醇,3g 2-氨基吡咯,剧烈搅拌下滴加 3g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液,反应温度控制在 60℃,滴加完成后继续搅拌 5 小时,这时气泡基本消失,停止反应,过滤,清洗,得到含吡咯基的官能团化的碳。

[0113] 实施例 7

[0114] 在反应瓶中加入 15g 碳黑,200ml 甲醇,2.5g 2-氨基噻吩,剧烈搅拌下滴加 3g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液,反应温度控制在 60℃,滴加完成后继续搅拌 2 小时,这时气泡基本消失,停止反应,过滤,清洗,得到含噻吩基的官能团化的碳。

[0115] 实施例 8

[0116] 在反应瓶中加入实施例 2 的产物 10g,200ml 二氯亚砷,搅拌下回流,反应温度 70℃,搅拌反应 4 小时,这时气泡基本消失,停止反应,减压蒸除二氯亚砷,清洗,得到含氯的官能团化的碳。

[0117] 实施例 9

[0118] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g,3M 盐酸水溶液 150ml, -5 ~ 0℃,搅拌下滴加 2.5g 亚硝酸钠的 20ml 水溶液,继续反应 2 小时,停止。过滤,清洗,干燥,得到含亚硝酸酯基的官能团化的碳。

[0119] 实施例 10

[0120] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g,20% 的硝酸 200ml,搅拌下加热反应,保温 85 ~ 90℃,反应 5 小时,停止反应,过滤,清洗,干燥,得到含硝基酯基的官能团化的碳。

[0121] 实施例 11

[0122] 在反应瓶中加入实施例 3 的产物 10g,无水乙醇 150ml,对甲苯磺酸 100mg,搅拌下加热反应,保温 50 ~ 55℃,反应 10 小时,停止反应,过滤,清洗,干燥,得到含磺酸乙酯基的官能团化的碳。

[0123] 实施例 12

[0124] 在反应瓶中加入实施例 2 的产物 10g, DMF150ml, 五氯化磷 10g, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 10 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含酰氯基的官能团化的碳。

[0125] 实施例 13

[0126] 在反应瓶中加入实施例 2 的产物 10g, 无水乙醇 150ml, 对甲苯磺酸 100mg, 搅拌下加热反应, 保温 50 ~ 55°C, 反应 18 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含羧酸乙酯基的官能团化的碳。

[0127] 实施例 14

[0128] 在反应瓶中加入实施例 8 的产物 10g, 乙二胺 5ml, 无水丙酮 150ml, DMAP100mg, 搅拌下加热反应, 保温 30 ~ 35°C, 反应 3 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含酰胺乙胺基的官能团化的碳。

[0129] 实施例 15

[0130] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, PEG (分子量 5000) 3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 13 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0131] 实施例 16

[0132] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, PEG (分子量 10000) 5g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 20 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0133] 实施例 17

[0134] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, PEG (分子量 18000) 10g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 80 ~ 85°C, 反应 72 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0135] 实施例 18

[0136] 在反应瓶中加入实施例 6 的产物 10g, PEG (分子量 5000) 3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 18 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含有硝酸酯基并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0137] 实施例 19

[0138] 在反应瓶中加入实施例 5 的产物 10g, PEG (分子量 5000) 3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 18 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含有亚硝酸酯基并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0139] 实施例 20

[0140] 在反应瓶中加入实施例 3 的产物 10g, PEG (分子量 5000) 3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 40 ~ 45°C, 反应 5 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面通过磺酸基键合 PEG 交联网络的纳米碳。

[0141] 实施例 21

[0142] 在反应瓶中加入实施例 7 的产物 10g, PEG (分子量 5000) 3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 20 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含有磺酸乙酯基并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0143] 实施例 22

[0144] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, PEO(分子量 60000)5g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 10 天, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有 PEO 交联网络的纳米碳。

[0145] 实施例 23

[0146] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, 聚丙烯酸(分子量 15000)4g, 无水丙酮 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 50 ~ 60°C, 反应 8 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有聚丙烯酸的交联网络的纳米碳。

[0147] 实施例 24

[0148] 在反应瓶中加入实施例 4 的产物 10g, PEG(分子量 5000)3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 24 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含有硝基苯基并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0149] 实施例 25

[0150] 在反应瓶中加入实施例 10 的产物 10g, PEG(分子量 5000)3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 18 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到含有酰胺乙胺基并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0151] 实施例 26

[0152] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, 对硝基苯乙烯与丙烯酸的共聚物(分子量 50000)3g, DMF150ml, 搅拌下加热反应, 保温 80 ~ 85°C, 反应 3 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 干燥, 得到表面键合有含硝基聚合链的交联网络纳米碳。

[0153] 实施例 27

[0154] 在反应瓶中加入实施例 8 的产物 10g, PEG(分子量 5000)3g, 水 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 60 ~ 65°C, 反应 24 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳表面键合有氯原子并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0155] 实施例 28

[0156] 在反应瓶中加入实施例 27 的产物 10g, 多硫化钠反应液 150ml(由 2g 硫化钠, 6g 硫, 50ml 水, 100ml DMF, 回流 12 小时制备), 搅拌下加热反应, 保温 85°C, 反应 24 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面接有 $-S_m-$ ($m > 1$) 结构并且键合有 PEG 交联网络的纳米碳。

[0157] 实施例 29

[0158] 在反应瓶中加入实施例 5 的产物 10g, 苯胺 3g, 水 150ml, 乙酸 5ml, 搅拌下滴加三氯化铁的水溶液(4g 三氯化铁, 20ml 水配制), 室温反应 4 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面键合有聚苯胺交联网络的纳米碳。

[0159] 实施例 30

[0160] 在反应瓶中加入实施例 6 的产物 10g, 吡咯 4g, 水 150ml, 乙酸 5ml, 搅拌下滴加三氯化铁的水溶液(4g 三氯化铁, 20ml 水配制), 室温反应 4 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面键合有聚吡咯交联网络的纳米碳。

[0161] 实施例 31

[0162] 在反应瓶中加入实施例 6 的产物 10g, 吡咯 4g, 水 150ml, 乙酸 5ml, 搅拌下滴加 10% 双氧水 10ml, 室温反应 2 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面键合有聚吡咯交联网络的纳米碳。

[0163] 实施例 32

[0164] 在反应瓶中加入实施例 7 的产物 10g, 噻吩 3g, 水 150ml, 乙酸 5ml, 搅拌下滴加三氯化铁的水溶液 (4g 三氯化铁, 20ml 水配制), 20℃ 反应 4 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面键合有聚噻吩交联网络的纳米碳。

[0165] 实施例 33

[0166] 在反应瓶中加入实施例 7 的产物 10g, 噻吩 3g, 水 150ml, 乙酸 5ml, 搅拌下滴加过硫酸胺的水溶液 (3g 过硫酸胺, 40ml 水配制), 20℃ 反应 1 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到碳粒表面键合有聚噻吩交联网络的纳米碳。

[0167] 实施例 34

[0168] 在反应瓶中加入实施例 1 的产物 10g, 季胺盐型阳离子甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合物 (分子量 15000) 4g, 无水丙酮 150ml, 搅拌下加热反应, 保温 50 ~ 60℃, 反应 8 小时, 停止反应, 过滤, 清洗, 得到表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络的纳米碳。

[0169] 实施例 35

[0170] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 50ml CS₂, 使硫溶解, 再加入实施例 15 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0171] 实施例 36

[0172] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 500ml THF, 搅拌使硫溶解, 再加入实施例 15 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的含 PEG 链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0173] 实施例 37

[0174] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 50ml CS₂, 使硫溶解, 再加入实施例 18 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的碳粒表面键合有硝酸酯基的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0175] 实施例 38

[0176] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 50ml CS₂, 使硫溶解, 再加入实施例 30 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的碳粒表面键合有聚吡咯网络结构纳米碳硫复合材料。

[0177] 实施例 39

[0178] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 50ml CS₂, 使硫溶解, 再加入实施例 33 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的碳粒表面键合有聚噻吩网络结构纳米碳硫复合材料。

[0179] 实施例 40

[0180] 在装有 5g 元素硫的反应器中, 加入溶剂 50ml CS₂, 使硫溶解, 再加入实施例 29 制备的网络结构的纳米碳 1g, 在搅拌下缓慢除去溶剂, 得到元素硫含量 83% 的碳粒表面键合有聚苯胺网络结构纳米碳硫复合材料。

[0181] 实施例 41

[0182] 在装有实施例 20 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中, 加入 100ml 水, 搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml, 原位生成的硫原位复合到纳

米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面通过磺酸基键合 PEG 的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0183] 实施例 42

[0184] 在装有实施例 20 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 10g 的反应器中,加入 200ml 乙醇,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 10g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 85% 的表面通过磺酸基键合 PEG 的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0185] 实施例 43

[0186] 在装有实施例 26 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中,加入 100ml 水,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面键合有含硝基聚合链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0187] 实施例 44

[0188] 在装有实施例 33 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中,加入 100ml 水,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面键合聚噻吩链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0189] 实施例 45

[0190] 在装有实施例 30 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中,加入 100ml 水,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面键合有聚吡咯链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0191] 实施例 46

[0192] 在装有实施例 28 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中,加入 100ml 水,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面键合有 $-S_m-$ ($m > 1$) 结构并且键合有 PEG 交联网络结构纳米碳硫复合材料。

[0193] 实施例 47

[0194] 在装有实施例 34 制备的网络结构纳米碳 1g、亚硫酸钠 6.5g 的反应器中,加入 100ml 水,搅拌下滴加稀硫酸 20ml 和 8g 硫化钠的水溶液 30ml,原位生成的硫原位复合到纳米碳的聚合物网络中,形成复合材料,过滤,清洗,得到硫含量 83% 的表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料。

[0195] 实施例 48

[0196] 将实施例 34 中制备的网络结构纳米碳 10g,单质硫 50g,分别用研钵研磨,过 200 目筛子,按质量比 1 : 5 放入 1000mL 烧杯中,机械搅拌充分混合均匀,混合物装入不锈钢高压反应罐的内胆坩埚中,用真空油泵将罐抽成真空后,关闭截止阀。将密封后的不锈钢高压反应罐置于箱式程序升温马孚炉中,从室温 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 缓慢升温到 150°C ,在 150°C 保持 3h,接着以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率继续升温到 350°C 并保持 2h-4h 后,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降温到 200°C ,然后自然冷却至室温得到表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫

复合材料,该复合材料中的硫含量为 82%。

[0197] 实施例 49

[0198] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 28 制备,得到硫含量 83%的表面键合有 $-S_m-$ ($m > 1$) 结构并且键合有 PEG 交联网络结构纳米碳硫复合材料。

[0199] 实施例 50

[0200] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 30 制备,得到硫含量 83%的表面键合有聚吡咯链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0201] 实施例 51

[0202] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 33 制备,得到硫含量 83%的表面键合有聚噻吩链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0203] 实施例 52

[0204] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 26 制备,得到硫含量 83%的表面键合有含硝基聚合链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0205] 实施例 53

[0206] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 20 制备,得到硫含量 83%的表面通过磺酸基键合 PEG 的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0207] 实施例 54

[0208] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 29 制备,得到硫含量 83%的表面键合有聚苯胺链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0209] 实施例 55

[0210] 操作同实施例 48,将网络结构纳米碳换成实施例 15 制备,得到硫含量 83%的表面键合有 PEG 链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0211] 实施例 56

[0212] 将实施例 34 中制备的网络结构纳米碳 10g,单质硫 50g,分别用研钵研磨,过 200 目筛子,按质量比 1 : 4 放入 1000mL 烧杯中,机械搅拌充分混合均匀,混合物装入不锈钢高压反应罐的内胆坩埚中,用真空油泵将罐抽成真空后,关闭截止阀。将密封后的不锈钢高压反应罐置于箱式程序升温马孚炉中,从室温 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 缓慢升温到 150°C ,在 150°C 保持 3h,接着以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率继续升温到 350°C 并保持 2h ~ 4h 后,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降温到 200°C ,然后自然冷却至室温得到表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料,该复合材料中的硫含量为 78%。

[0213] 实施例 57

[0214] 在装有 10g 胶体硫的反应器中,加入甲醇 200ml,搅拌超声分散,加入实施例 34 中制备的网络结构纳米碳 2g,搅拌超声 5 小时,然后离心,清洗,得到表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料,该复合材料中的硫含量为 83%。

[0215] 实施例 58

[0216] 在装有多硫化钠反应液 150ml (由 2g 硫化钠,12g 硫,50ml 水,100ml DMF,回流 12 小时制备) 的反应器中,加入实施例 34 中制备的网络结构纳米碳 2g,搅拌超声 5 小时,然后离心,清洗,得到表面键合有季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳 / 含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合材料,该复合材料中的硫含量为 81%。

[0217] 实施例 59

[0218] 在装有多硫化钠反应液 150ml (由 2g 硫化钠, 12g 硫, 50ml 水, 100ml DMF, 回流 12 小时制备) 的反应器中, 加入实施例 29 中制备的网络结构纳米碳 2g, 搅拌超声 5 小时, 然后离心, 清洗, 得到表面键合有聚苯胺链的交联网络结构纳米碳 / 含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合材料, 该复合材料中的硫含量为 81%。

[0219] 实施例 60

[0220] 在装有多硫化钠反应液 150ml (由 2g 硫化钠, 12g 硫, 50ml 水, 100ml DMF, 回流 12 小时制备) 的反应器中, 加入实施例 33 中制备的网络结构纳米碳 2g, 搅拌超声 5 小时, 然后离心, 清洗, 得到表面键合有聚噻吩链的交联网络结构纳米碳 / 含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合材料, 该复合材料中的硫含量为 81%。

[0221] 实施例 61

[0222] 将实施例 57 制备的季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 8h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) / 乙二醇二甲醚 (DME) - 1, 3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0223] 电池首先以 0.4mA/cm² 的电流密度进行恒流充放电, 截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1186mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 50 次循环后放电比容量保持在 948mAh/g。其循环放电比容量比不带季胺盐型阳离子官能团的聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料的循环放电比容量高 15%。

[0224] 实施例 62

[0225] 将实施例 57 制备的季胺盐型阳离子聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料、乙炔黑、LA132 黏合剂按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以正丙醇 - 水为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 8h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) / 乙二醇二甲醚 (DME) - 1, 3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。以 Celgrad2400 为隔膜, 0.4mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) + 0.4mol/L 硝酸锂 / 乙二醇二甲醚 (DME) + 1, 3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0226] 电池首先以 0.4mA/cm² 的电流密度进行恒流放电, 以 1mA/cm² 的电流密度进行恒流充电, 充放电截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1208mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 55 次循环后放电比容量保持在 918mAh/g。其循环放电比容量比不带季胺盐型阳离子官能团的聚丙烯酸酯的交联网络结构纳米碳硫复合材料的循环放电比容量高 18%。

[0227] 实施例 63

[0228] 将实施例 42 制备的表面通过磺酸基键合 PEG 的网络结构纳米碳硫复合材料、乙炔黑、LA132 黏合剂按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以正丙醇 - 水为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 24h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的

真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI)+0.4mol/L 硝酸锂 / 乙二醇二甲醚 (DME)+1,3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0229] 电池首先以 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行恒流充放电, 截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1181mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 55 次循环后放电比容量保持在 1045mAh/g, 放置 30 天后, 放电比容量保持在 988mAh/g。其自放电率比表面不通过磺酸基键合 PEG 的网络结构纳米碳硫复合材料的自放电率低 30%。

[0230] 实施例 64

[0231] 将实施例 40 制备的表面键合有聚苯胺网络结构纳米碳硫复合材料、乙炔黑、聚氧化乙烯 (PEO, 5000000) 按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以异丙醇-水为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 24h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) / 乙二醇二甲醚 (DME)+1,3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0232] 电池首先以 $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行恒流充放电, 截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1068mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 30 次循环后放电比容量保持在 960mAh/g。其功率特性明显高于不含导电聚合链的网络结构纳米碳硫复合材料。

[0233] 实施例 65

[0234] 将实施例 37 制备的表面键合有硝酸酯基的网络结构纳米碳硫复合材料、乙炔黑、聚氧化乙烯 (PEO, 5000000) 按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以异丙醇-水为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 24h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) / 乙二醇二甲醚 (DME)+1,3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0235] 电池首先以 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行恒流充放电, 截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1168mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 50 次循环后放电比容量保持在 960mAh/g, 电池的充放电效率大于 95%。其充放电效率比表面没有键合硝酸酯基的网络结构纳米碳硫复合材料的充放电效率高 15%。

[0236] 实施例 66

[0237] 将实施例 59 制备的表面键合有聚苯胺链的交联网络结构纳米碳 / 含 $-S_m-$ 结构的多硫化物 ($m > 2$) 复合材料、乙炔黑、聚氧化乙烯 (PEO, 5000000) 按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀, 以异丙醇-水为溶剂, 在玛瑙球磨罐中以 500rpm 的速度球磨 24h, 将得到的浆料均匀涂布在集流体铝箔上, 然后在 60°C 的真空箱中干燥 24 小时备用。以 Celgrad2400 为隔膜, 1mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂 (LiTFSI) / 乙二醇二甲醚 (DME)+1,3- 二氧戊烷 (DOL) (体积比 1 : 1) 为电解液组装成锂硫电池。

[0238] 电池首先以 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行恒流充放电, 截止电压为 1.5-2.8V, 复合正极材料单质硫的首次放电比容量为 1218mAh/g, 放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 50 次循环后放电比容量保持在 990mAh/g。

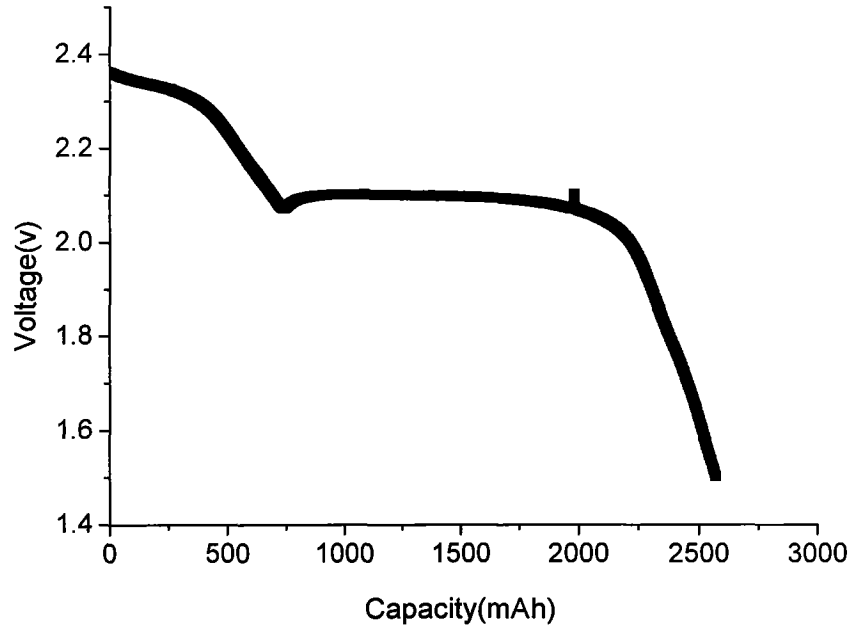


图 1

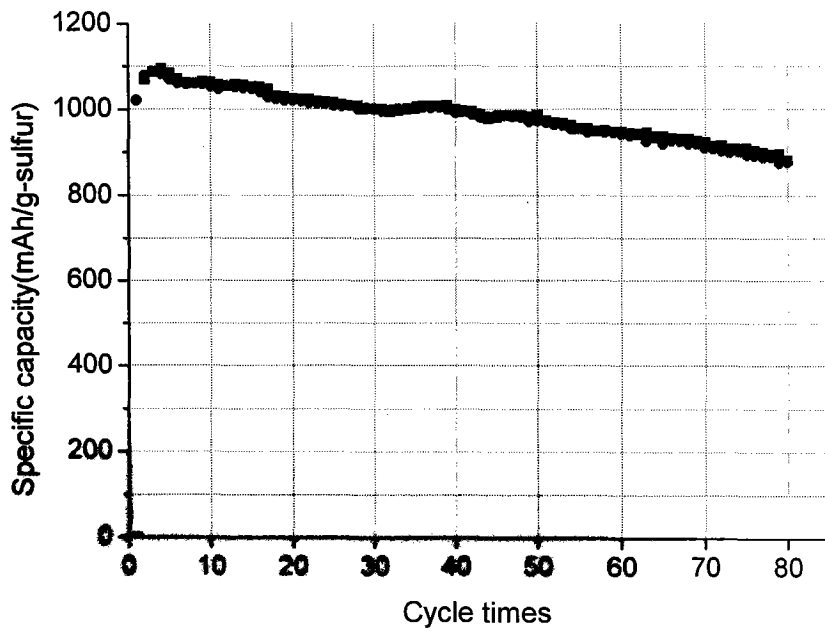


图 2