



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108352514 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201580084451.0

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2015.11.13

代理人 柴丽敏

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.05.09

(51)Int.Cl.
H01M 4/38(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2015/094586 2015.11.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/079976 EN 2017.05.18

(71)申请人 罗伯特·博世有限公司

地址 德国斯图加特

申请人 中国科学院化学研究所

(72)发明人 郭玉国 张娟 殷亚侠 陈赞华
赵娜红

权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

用于锂-硫电池的含有高石墨化的碳材料的
硫-碳复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种包含高石墨化的碳材料和硫的硫-碳复合材料,其中高石墨化的碳材料具有较高的石墨化程度,其特征在于在拉曼光谱中G带与D带的强度比大于1.0,所述材料或者是石墨化的微孔碳基质,或者是由石墨化的微孔碳层包覆导电内核的核-壳材料;其中硫被封装在所述高石墨化的碳材料的多孔结构中,本发明还涉及包含所述硫-碳复合材料的电极和锂-硫电池,以及制备所述硫-碳复合材料的方法。

1. 硫-碳复合材料, 包含高石墨化的碳材料和硫, 其中所述高石墨化的碳材料具有高的石墨化程度, 由拉曼光谱中G带与D带的强度比大于1.0来表征, 所述材料或者是石墨化的微孔碳基质, 或者是具有被石墨化的微孔碳层包覆的导电内核的核-壳材料, 并且其中, 硫被封装在所述高石墨化的碳材料的多孔结构中。

2. 如权利要求1所述的硫-碳复合材料, 其中, 所述核-壳材料的导电内核选自碳基材料、非碳材料、以及碳基材料和非碳材料的组合或复合材料。

3. 如权利要求2所述的硫-碳复合材料, 其中, 所述碳基材料选自无定型碳、石墨化碳、硬碳、软碳、活性炭、碳气凝胶、碳纳米管、膨胀石墨、氧化石墨烯纳米片、石墨烯纳米片、碳化物衍生碳、沸石模板碳、碳分子筛, 以及上述物质的组合、复合材料、衍生物以及掺杂体系, 优选碳纳米管和石墨烯纳米片。

4. 如权利要求2所述的硫-碳复合材料, 其中, 所述非碳材料选自导电聚合物、半导体陶瓷、金属有机骨架(MOFs)、非碳分子筛, 以及上述物质的组合、复合材料和衍生物。

5. 如权利要求1所述的硫-碳复合材料, 其中, 石墨化之前, 所述微孔碳基质选自碳球、碳纳米片、碳纤维、碳纳米管、碳分子筛和沸石模板碳, 以及上述材料的组合、复合材料、衍生物和掺杂体系。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的硫-碳复合材料, 其中, 所述高石墨化的碳材料具有多孔结构, 孔径为0.4nm-100nm, 优选0.4nm-50nm。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的硫-碳复合材料, 其中, 所述硫-碳复合材料中的硫含量为20wt%-90wt%, 优选50wt%-85wt%, 基于硫-碳复合材料的总重量。

8. 电极, 其包含如权利要求1-7中任一项所述的硫-碳复合材料。

9. 锂-硫电池, 其包含如权利要求1-7中任一项所述硫-碳复合材料。

10. 制备如权利要求1-7中任一项所述的硫-碳复合材料的方法, 其中所述高石墨化的碳材料是核-壳材料, 其包括:

将导电内核的含水悬浮液与含过渡金属的盐的水溶液混合, 在温度60-120℃下保持2-12h, 通过向所得物加入碳源进行水热反应, 之后进行离心分离、洗涤和干燥; 或者, 将导电内核的含水悬浮液与含过渡金属的盐的水溶液以及碳源同时混合, 再进行水热反应, 接着进行离心分离、洗涤和干燥;

在温度500-900℃下热解所得材料1-12h;

通过酸溶液移除过渡金属氧化物; 和

负载硫。

11. 制备如权利要求1-7中任一项所述的硫-碳复合材料的方法, 其中, 所述高石墨化的碳材料是石墨化的微孔碳基质, 其包括以下步骤:

将微孔碳基质分散在含过渡金属的盐的水溶液中, 在60-120℃下搅拌并加热2-12h;

将所得材料在温度500-900℃下热解1-12h, 使微孔碳基质碳化和石墨化;

通过酸性溶液移除过渡金属氧化物; 和

负载硫。

12. 如权利要求10所述的方法, 其中, 所述碳源为选自蔗糖、D-葡萄糖、果糖、聚苯胺、聚乙炔、聚噻吩、多巴胺和海藻酸钠中的一种或多种。

13. 如权利要求10-12中任一项所述的方法, 其中, 所述含过渡金属的盐选自Fe、Co和Ni

的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐和磷酸盐。

14. 如权利要求10-13中任一项所述的方法,其中,所述硫负载包括:通过超声处理,将去除了过渡金属氧化物的碳材料与溶解在非极性溶剂中的硫溶液均匀混合,然后加入极性溶剂使硫颗粒从溶液中沉淀下来,沉积在碳材料上,再进行干燥处理。

用于锂-硫电池的含有高石墨化的碳材料的硫-碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂-硫电池的包含高石墨化的碳材料的硫-碳复合材料,含有所述复合材料的电极和锂-硫电池,以及制备所述硫-碳复合材料的方法。

背景技术

[0002] 由于理论能量密度高达 2600Wh kg^{-1} ,现今锂-硫电池的研究量巨大。然而,由于硫/锂电池中的硫化物为天然的绝缘体,而且由于中间产物多硫化物组分的溶解造成硫不可逆的损失,锂-硫电池的循环寿命和速率性能都比较差。多孔碳被证明是一种有效的基质,其多孔结构可以捕获多硫化物,从而提高了容量保留能力。高石墨化的碳材料有利于提高硫的电活性,同时有助于电子和离子的传输,但通常需要较苛刻的制备条件。目前,已设计出不同的多孔碳以容纳硫,然而用简单的方法来利用和固定硫并综合所有的结构优势,例如充足的空间、高度的石墨化区域、相互连接的离子通道以及有限的纳米空间还没有得到充分的证实。

[0003] 为了提供良好的电子导电网络,同时限制多硫化物中间体,具有一定石墨化程度的多孔碳骨架已被用作固化硫的有效基质。然而,上述多孔碳材料的当前制备方法比较复杂,石墨化程度也较低,这些成为得到高循环稳定性和高速率性能的最大障碍。

发明内容

[0004] 因此,本发明的目的之一是提供一种适用于锂-硫电池中的高石墨化的碳材料(也被称为“高石墨化碳”,缩写为“HGC”或“HGCs”),其特征在于高石墨化程度。本发明的另一目的是提供一种简单且温和的方法,通过用含过渡金属的盐共热解含碳的原料,来合成所述高石墨化的碳材料,使解决上述问题成为可能。

[0005] 更具体的,本发明提供了一种含有高石墨化的碳材料和硫的硫-碳复合材料,其中高石墨化的碳材料的高石墨化程度由拉曼光谱中G带与D带的强度比大于1.0来表征,同时硫被封装在高石墨化的碳材料的多孔结构中。

[0006] 所述高石墨化的碳材料可以是石墨化的微孔碳基质,或者是由石墨化的微孔碳层包覆导电内核的核壳材料。在本发明的上下文中,核壳结构中的“石墨化的微孔碳层”指微孔碳层已被石墨化。该导电内核本身具有微孔结构,或者具有被微孔石墨化的碳层包覆的非微孔结构。

[0007] 本发明提供了一种电极,该电极包含本发明所述的硫-碳复合材料。

[0008] 本发明还提供了一种锂-硫电池,该电池包含本发明所述的硫-碳复合材料。

[0009] 本发明还提供了一种制备上述硫-碳复合材料的方法,该方法将在以下描述中详细讨论。

[0010] 在本说明书的上下文中,所用材料将采用缩写形式,如CNT表示碳纳米管,GN表示石墨烯纳米片,MPCS表示微孔碳球,HGCS表示高石墨化的碳球。

[0011] 符号“@”表示该符号前面的物质被该符号后面的物质堆积或包覆。因此，“CNT@HGC”表示碳纳米管被高石墨化的碳堆积或包覆；缩写“CNT@HGC-S”或“S/(CNT@HGC)”表明硫负载于CNT@HGC上。同样地，“GN@HGC”表明石墨烯纳米片被高石墨化的碳堆积或包覆；而且缩写“GN@HGC-S”或“S/(GN@HGC)”表示硫负载于GN@HGC上。

[0012] 进一步地，在本发明制备硫-碳复合材料的特定步骤中，首先可以得到“CNT@MO”（M表示过渡金属，MO表示过渡金属氧化物），因为将CNT与含过渡金属的盐的水溶液混合，保持在60-120℃直到CNT上堆积或包覆有过渡金属氧化物。然后，将所得的“CNT@MO”与碳源混合，进行水热反应，相应地，再通过热解得到“CNT@MO@HGC”。用酸性溶液可以很容易地将“CNT@MO@HGC”中的MO移除，从而得到CNT@HGC。

[0013] 根据本发明，该高石墨化的碳材料呈现出大孔、介孔和微孔并存的三维多孔框架结构，不仅为硫提供了宿主，还便于Li⁺的迁移。一方面，纳米结构和碳sp²轨道的高导电性为锂离子的快速扩散创造了较短的扩散路径，有利于得到高容量和良好的速率性能。另一方面，充足的孔隙为硫的存储提供了存储空间，抑制了多硫化物阴离子的溶解，有助于改善循环稳定性。

[0014] 这些独特的性质使HGCs可以作为有前途的宿主来限制硫，从而得到高性能的Li-S电池，显示出高比容、低阻抗、优秀的速率性能和良好的循环稳定性能。

附图说明

[0015] 图1是本发明实施例1所获得的CNT@Fe_xO_y@C（C表示碳源）（热解前）的透射电镜（TEM）图像（a）；CNT@Fe_xO_y@HGC（热解后，但在Fe_xO_y纳米颗粒酸浸蚀之前）的透射电镜（TEM）图像（b）；CNT@HGC（Fe_xO_y纳米颗粒酸浸蚀之后）的透射电镜（TEM）图像（c）；以及S/(CNT@HGC)的扫描电镜（SEM）图像（d）。下文中，“Fe_xO_y”表示本发明方法中存在的任何可能的氧化铁。

[0016] 图2是含有过渡金属的盐的CNT@HGC以及不含过渡金属的盐的CNT@C的拉曼光谱，上述两种物质分别在本发明的实施例1和对比例1中得到。

[0017] 图3是本发明实施例1和对比例1中所获得的S/(CNT@HGC)（硫含量为65wt%）（a）和S/(CNT@C）（b）在C/10下的前三个充放电曲线；S/(CNT@HGC)和S/(CNT@C)在C/10下循环使用200个周期的循环性能比较（c）；和S/(CNT@HGC)阴极和S/(CNT@C)阴极在倍率0.1C、0.2C、0.4C、1C、2C和5C下的倍率性能（d）。

[0018] 图4是本发明实施例2中得到的GN@Fe_xO_y@C（热解前）的透射电镜（TEM）图像（a）；GN@Fe_xO_y@HGC（热解后，但在Fe_xO_y纳米颗粒酸刻蚀之前）的透射电镜（TEM）图像（b）；GN@HGC（在Fe_xO_y纳米颗粒酸刻蚀之后）的透射电镜（TEM）图像（c）；和S/(GN@HGC)的透射电镜（TEM）图像（d）。

[0019] 图5是含有过渡金属的盐的GN@HGC以及不含过渡金属的盐的GN@C的拉曼光谱，上述两种物质分别在本发明的实施例2和对比例2中得到。

[0020] 图6为本发明的实施例2和对比例2中所得到的S/(GN@HGC)（硫含量为65wt%）（a）和S/(GN@C）（b）在C/10下的前三个充放电曲线；S/(GN@HGC)和S/(GN@C)在C/10下循环使用200个周期的循环性能比较（c）；和S/(GN@HGC)阴极和S/(GN@C)阴极在倍率0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C和5C下的倍率性能（d）。

[0021] 图7是本发明实施例3所得到的MPCS前驱物（a）；MPCS@Fe_xO_y复合材料（热解前）（b）；

由MPCS得到的HGCS (c) ;以及HGCS-S (d) 的TEM图像。

[0022] 图8是由MPCS得到的HGCS,以及MPCS的拉曼光谱,上述两种物质分别在本发明的实施例3和对比例3中得到。

[0023] 图9是本发明的实施例3和对比例3所得到的HGCS-S (硫含量为65wt %) (a) ,MPCS-S (b) 在C/10下的前三个充放电曲线;HGCS-S和MPCS-S在C/10下循环使用200个周期的循环性能比较 (c) ;和HGCS-S阴极和MPCS-S阴极在倍率0.1C、0.2C、0.5C、1C和2C下的倍率性能 (d) 。

具体实施方式

[0024] 本发明涉及一种新的硫-碳阴极复合材料及其结构设计,以及相应的制备方法。本发明还提供了由所述阴极复合材料组装的锂-硫电池。还描述了电池测试系统以及所用的电解质。

[0025] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种包含高石墨化的碳材料和硫的硫-碳复合材料,其中高石墨化的碳材料是石墨化的微孔碳基质,其石墨化程度由拉曼光谱中G带与D带的强度比大于1.0来表征;其中硫被封装在该高石墨化的碳材料的多孔结构中。

[0026] 在本发明的另一实施方式中,石墨化之前的石墨化的微孔碳基质可以选自如下组成的组:碳球、碳纳米片、碳纤维、碳纳米管、碳分子筛和沸石模板碳,以及上述材料的组合、复合材料、衍生物和掺杂体系。

[0027] 在本发明的另一实施方式中,提供了一种包含高石墨化的碳材料和硫的硫-碳复合材料,其中高石墨化的碳材料为核壳材料,具有被石墨化的微孔碳层包覆的导电性的内核,该高石墨化的碳材料的石墨化程度由拉曼光谱中G带与D带的强度比大于1.0表征;复合材料中的硫被封装在高石墨化的碳材料的多孔结构中。

[0028] 在本发明的另一实施方式中,导电内核可以选自如下组成的组:碳基材料、非碳材料以及碳基材料和非碳材料的组合或复合材料。

[0029] 就碳基材料而言,任何在该领域中常用的碳基材料都可以应用到本发明中,非限制性的例子包括一种或多种选自无定型碳、石墨化碳、硬碳、软碳、活性炭、碳气凝胶、碳纳米管、膨胀石墨、氧化石墨烯纳米片、石墨烯纳米片、碳化物衍生碳、沸石模板碳(zeolite-templated carbon)、碳分子筛,以及上述物质的组合、复合材料、衍生物以及掺杂体系。优选地,碳基材料是碳纳米管或石墨烯纳米片。在本发明的上下文中,“掺杂体系”意味着该体系可以掺杂有任何合适的杂原子或杂原子组合,如N、P、B等。

[0030] 就非碳材料而言,任何在该领域中常用的非碳材料都可以应用到本发明中,非限制性的例子包括一种或多种选自导电聚合物、半导体陶瓷、金属有机骨架(MOFs)、非碳分子筛,以及上述物质的组合、复合材料和衍生物。

[0031] 在本发明的另一实施方式中,所述高石墨化的碳材料具有多孔结构,其孔径为0.4-100nm,优选0.4-50nm。

[0032] 在本发明的另一实施方式中,所述高石墨化的碳材料的BET比表面积为100-4500m²/g,优选500-1500m²/g。

[0033] 在本发明的另一实施方式中,所述高石墨化的碳材料的孔体积为0.1-3.0cm³/g,优选0.3-1.5cm³/g。

[0034] 在本发明的另一实施方式中,硫-碳复合材料中的硫含量为20-90重量%,优选50-

85重量%，基于硫-碳复合材料的总重量。

[0035] 在如本发明所述的硫-碳复合材料的一个具体实施方式中，高石墨化的碳材料为包覆有石墨化的微孔碳层的碳纳米管。如图1a所示， Fe_xO_y 纳米颗粒（缩写为 Fe_xO_y NPs）（NP表示纳米颗粒）在碳表面上生长，热解前CNT外部的涂层厚度约为20nm。在图1b中，800℃热解后，可以清楚的观察到很多石墨化的区域。通过酸性浸蚀处理， Fe_xO_y NPs被完全移除，从而得到CNT@HGC，如图1c所示。在硫负载之后，在CNT@HGC-S复合材料中观察不到大量的硫粒子，这表明硫很好的分散在了高石墨化的碳层中，如图1d所示。

[0036] 与CNT@C（CNT外的碳层未被石墨化）相比，图2中CNT@HGC基质的拉曼光谱显示出非常尖锐的G带，证实了提高的石墨化程度。CNT@HGC的平均 I_G/I_D 比（1.04）大于CNT@C的 I_G/I_D 比（0.63），表明CNT@HGC具有提高的石墨化程度。

[0037] 在如本发明所述的硫-碳复合材料的另一实施方式中，高石墨化的碳材料是包覆有石墨化的碳层的石墨烯纳米片。如图4a所示，石墨烯纳米片外部的无定型碳层的厚度约为20nm。酸浸蚀处理后得到GN@HGC，如图4b所示。由高分辨TEM图像（图4c）可以明显的观察到活化的石墨化区域。经过硫负载过程后，在GN@HGC-S复合材料上观察不到大量的硫颗粒，如图4d所示，这表明硫在高石墨化的碳层中具有良好的分散性。与此对照，未使用 Fe_xO_y NPs制备的GN@C基质的石墨化程度较低。

[0038] 图5中，GN@HGC在1343和1574 cm^{-1} 处有清晰的拉曼谱带，分别对应碳的D带和G带。然而，GN@C基质只分别在1339和1596 cm^{-1} 处显示了传统的D带和G带。明显锐化的G带表明，在GN@HGC中有序的石墨化区域增加了。同时，GN@HGC的平均 I_G/I_D 比（1.23）大于GN@C的 I_G/I_D 比（0.82），再次证明了GN@HGC的石墨化程度有所提高。

[0039] 在如本发明所述的硫-碳复合材料的另一实施方式中，高石墨化的碳材料是石墨化的微孔碳球。如图7a的TEM所示，MPCS球型结构的粒径约为200nm。在加入硫酸铁盐的热解过程中，得到内嵌有 Fe_xO_y NPs的HGCS（高石墨化的碳球），如图7b所示。然后，通过酸浸蚀过程可将这些 Fe_xO_y NPs完全除去。在硫负载过程后，在S/HGCS复合材料上未发现大量的硫颗粒，如图7c所示，表明在高石墨化的碳基质中硫具有良好的分散性。与之相比，未使用 Fe_xO_y NPs制备的MPCS基质的石墨化程度较低。

[0040] 图8的拉曼光谱显示，与HGCS（1.28）相比，MPCS基质的 I_G/I_D 比（0.74）显著降低，这表明HGCS的石墨化程度有显著的提高。

[0041] 本发明还涉及一种电极，该电极包含如本发明所述的硫-碳复合材料。

[0042] 本发明还涉及一种锂-硫电池，该电池包含如本发明所述的硫-碳复合材料。

[0043] 在本发明的一个实施方式中，提供了一种制备上述硫-碳复合材料的方法，其中高石墨化的碳材料为被石墨化的微孔碳层包覆的导电内核，所述方法包含以下步骤：将导电内核的含水溶液与含过渡金属的盐的水溶液混合，在60-120℃下保持2-12h以得到被过渡金属氧化物层包覆的导电内核；通过在上述得到的材料中加入碳源，进行水热反应（例如，在150-200℃的密封高压釜中反应5-20h），然后对所得产物进行离心分离、洗涤和干燥处理；在500-900℃下热解上述所得材料1-12h；通过酸性溶液处理移除过渡金属氧化物；负载硫。

[0044] 或者，上述方法可通过以下步骤进行：将导电内核的含水溶液与含过渡金属的盐的水溶液以及碳源同时混合；然后进行水热反应（例如，在150-200℃的密闭高压釜中反应

5h-20h),并对产物进行离心分离、洗涤和干燥;在500-900℃下热解上述所得材料1-12h;通过酸性溶液移除过渡金属氧化物;负载硫。

[0045] 在本发明的上下文中,“水热反应”是指在高温高蒸汽压下在水溶液中发生的反应,反应过程中,碳质层形成在MO涂覆的基质材料上,或者MO层和碳质层同时形成在内核材料上。

[0046] 在本发明的另一实施方式中,提供了一种制备上述硫-碳复合材料的方法,其中高石墨化的碳材料为石墨化的微孔碳基质,所述方法包含以下步骤:将微孔碳基质分散在含过渡金属的盐的水溶液中,在60-120℃下加热并搅拌2-12h;在温度500-900℃下热解所得材料1-12h,使微孔碳基质碳化并石墨化;通过酸性溶液移除过渡金属氧化物,并负载硫。

[0047] 在本发明的另一实施方式中,所述碳源为选自蔗糖、D-葡萄糖、果糖、聚苯胺、聚乙炔、聚噻吩、多巴胺和海藻酸钠中的一种或多种。

[0048] 在本发明的另一实施方式中,含过渡金属的盐选自Fe、Co和Ni的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐和磷酸盐。

[0049] 在本发明的一个具体实施方式中,碳源例如为蔗糖,含过渡金属的盐为含Fe盐,含Fe盐与蔗糖的摩尔比优选为0.2-2.5。

[0050] 在本发明的另一个具体实施方式中,微孔碳基质为微孔碳球,含过渡金属的盐为 FeSO_4 ,并且 FeSO_4 与微孔碳球的质量比优选为0.2-10。

[0051] 在本发明的另一实施方式中,负载硫的步骤包含:在强超声波处理下,将非极性的元素硫溶解在一种非极性的溶剂中,如二硫亚砷(DMSO)或二甲基甲酰胺(DMF);混合物中硫的比例可以调节为50%-80%;然后,在超声处理下,将HGC基质分散在硫/(例如)DMSO溶液中。随着加入另一种极性溶剂(例如,去离子水或乙醇),硫粒子从溶液中沉淀下来,沉积在均匀分散的HGC基质上,HGC基质为硫的沉积提供了丰富的粘合点。在80℃下干燥过夜,得到最终产物HGC-S。

[0052] 如本发明所述的高石墨化的碳基质具有良好的导电性,因此其作为硫的基质材料,来形成用于锂-硫电池的硫-碳复合材料是极具前景的。而且,该制备方法简单易行,所有涉及的原材料价格低廉,这些优点使该复合材料在锂-硫电池领域极具前景。

[0053] 如本发明所述的复合材料的潜在应用包括高能量密度的锂离子电池,该电池具有可用于能量储存应用的高能量密度,如用于电动工具、光伏电池和电动汽车。

[0054] 实施例

[0055] 以下非限制性实施例用来阐明本发明的各种特征和特性,而不限本发明。

[0056] 实施例1

[0057] 1) CNT@HGC的制备

[0058] 方法1:首先,用硝酸对商用CNT进行预处理以生长更多的含氧官能团。200mL CNT (0.50mg/mL)经超声波处理50min,形成均匀的悬浊液。在所述预处理的CNTs上进行含Fe盐的原位水解,生成 Fe_xO_y 纳米颗粒(Fe_xO_y NPs)。合成CNTs@ Fe_xO_y 的典型过程是,首先将48mg FeCl_3 和760mg FeCl_2 溶解在100mL水中,再加入至160mL CNT悬浮液(0.50mg/mL),在90℃下保持4h。然后,将80mg所得的CNT@ Fe_xO_y 复合材料和2g蔗糖加入40mL水中,超声处理1h,得到均匀黑色悬浮液。将上述悬浮液密封入带有石英衬里的70mL Parr高压釜中,180℃下加热15h,得到深棕色的前驱物。水热反应后,在CNT@ Fe_xO_y 复合材料上生成了均匀的碳前驱物

层。通过离心收集所述前驱物,并用去离子水洗涤4次,在60℃下干燥过夜。所述干燥的前驱物在800℃氩气氛围中煅烧3h,加热速率为3℃/min,氩气流速为50mL min⁻¹。为了移除Fe_xO_y NPs,将所述复合材料置于HCl溶液中室温下搅拌48h,以得到CNT@HGC。

[0059] 方法2:首先,用硝酸对商用CNT进行预处理以得到更多的含氧官能团。然后,将100mg如上制备的CNTs、1g蔗糖和500mg硝酸铁加入至40mL水中,超声处理1h,得到均匀的黑色悬浮液。将所得悬浮液密封入70mL带有石英衬里的Parr高压釜中,180℃下加热15h以得到深棕色的前驱物。水热反应后,在CNT上形成了均一的碳前驱物层,其中嵌有Fe_xO_y纳米颗粒。所述前驱物通过离心收集,并用去离子水洗涤4次,在60℃下干燥过夜。所得干燥的前驱物在氩气氛围中800℃煅烧3h,加热速率为3℃/min,氩气流速为50mL min⁻¹。为了移除Fe_xO_y NPs,将所述复合材料置于HCl溶液中室温下搅拌48h,以得到CNT@HGC。

[0060] 2) CNT@HGC-S的制备

[0061] 通过强超声处理,将非极性的元素硫溶于非极性溶剂DMSO中。混合物中硫的比例为80%。然后,将上述方法1中所得的CNT@HGC通过超声处理分散入所述硫/DMSO溶液中。随着另一种极性去离子水溶剂的加入,硫颗粒从上述溶液中沉淀下来,沉积在分散良好的CNT@HGC上,CNT@HGC为硫的沉积提供了丰富的粘合点。在80℃下干燥过夜后,得到最终产物CNT@HGC-S。

[0062] 电化学测试

[0063] 在充满氩气的手套箱中组装纽扣电池,进行电化学测试。为制备工作电极,将活性材料、炭黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按80:10:10的质量比的混合物涂布在Al箔上。锂箔被用作对电极。Whatman的玻璃纤维膜(GF/D)被用作电池的隔膜。将1mol/L LiTFSI盐溶于DOL和DME的混合物(1:1,v/v)(质量比1:1)中,得到的溶液为电解液(张家港市国泰华荣化工新材料有限公司)。采用电池测试系统,在1-3V(vs Li⁺/Li)电压范围内进行组装电池的恒流循环测试。

[0064] 对比例1

[0065] 除了不加入含过渡金属的盐,以及加入的碳源未石墨化之外,在对比例1中重复实施例1的步骤。

[0066] 在图3中,所得CNT@HGC-S阴极复合材料在C/10下放电容量为1260mAh/g,200圈循环后,放电容量保持在892mAh/g。而且,该复合材料表现出优异的速率性能。当电流倍率增大到1C和5C时,所述CNT@HGC-S阴极复合材料仍具有926mAh/g和696mAh/g的容量。所测的比容量数据均基于硫的质量。

[0067] 实施例2

[0068] 1) GN@HGC的制备

[0069] 方法1:首先,采用Hummer法预处理氧化石墨烯(GO)。然后,将200mL GO溶液(0.50mg/mL)用超声处理50min,以得到均匀的悬浮液。在经过预处理的GO上原位水解含Fe盐,生成Fe_xO_y纳米颗粒(Fe_xO_y NPs)。典型地,合成GO@Fe_xO_y的过程是,首先将48mg FeCl₃和760mg FeCl₂溶于100mL水中,再加入至160mL GO悬浮液(0.50mg/mL),在90℃下保持4h。然后,将所制备的80mg GO@Fe_xO_y复合材料和2g蔗糖加入40mL水中,超声处理1h,形成均匀的黑色悬浮液。将上述悬浮液密封入带有石英衬里的70mL Parr高压釜中,180℃下加热15h,得到深棕色的前驱物。水热反应后,在GO@Fe_xO_y复合材料上生成了均匀的碳前驱物层。通过离

心收集所述前驱物,并用去离子水洗涤4次,在60℃下干燥过夜。所述干燥的前驱物在800℃氩气氛围中煅烧3h,加热速率为3℃/min,氩气流速为50mL min⁻¹。为了移除Fe_xO_y NPs,将所述复合材料置于HCl溶液中室温下搅拌48h,以得到GO@HGC。

[0070] 方法2:首先,采用Hummer法预处理氧化石墨烯(GO)。然后,将100mg所制备的GO、1g蔗糖和500mg硝酸铁加入40mL水中,超声处理1h,形成均匀黑色悬浮液。将所得悬浮液密封入70mL带有石英衬里的Parr高压釜中,180℃下加热15h以得到深棕色的前驱物。水热反应后,在CNTs上形成了均一的碳前驱物层,其嵌有Fe_xO_y纳米颗粒。所述前驱物通过离心收集,并用去离子水洗涤4次,在60℃下干燥过夜。所得干燥的前驱物在氩气氛围中800℃煅烧3h,加热速率为3℃/min,氩气流速为50mL min⁻¹。为了移除Fe_xO_y NPs,将所述复合材料置于HCl溶液中室温下搅拌48h,以得到GO@HGC。

[0071] 2) GN@HGC-S的制备

[0072] 在方法2中所得的GN@HGC中负载硫的过程与上述实施例1中的过程相同。

[0073] 电化学测试

[0074] 电化学测量方法与实施例1中相同的方法进行。

[0075] 对比例2

[0076] 除了不加入含过渡金属的盐,以及加入的碳源未石墨化之外,在对比例2中重复实施例2中的步骤。

[0077] 图6中,所得GN@HGC-S阴极复合材料在C/10下放电容量为1375mAh/g,200圈循环后,放电容量保持在943mAh/g。而且,与对比例2中的GN@C-S复合材料相比,GN@HGC-S阴极复合材料表现出优异的速率性能。当电流倍率增大到1C和5C时,所述GN@HGC-S阴极复合材料在初始循环中仍具有900mAh/g和765mAh/g的放电容量。然而,对于GN@C-S阴极复合材料,其放电容量在电流倍率2C时急剧下降至不足300mAh/g,表现出慢动力学特性。

[0078] 实施例3

[0079] 1) HGCS的制备

[0080] 采用水热法制备HGCS前驱物。将4.5g D-葡萄糖溶于30mL水中,再将该溶液密封入高压釜中,180℃下反应4h,得到MPCS。将所得产物离心分离,并用水和乙醇洗涤数次,再在烘箱中50℃干燥。将50mg所得的MPCS分散在20mL含100mg硫酸亚铁(FeSO₄)的水溶液中。将所得悬浮液大力搅拌2h,再加热至90℃保持1h,使溶剂得以逐渐蒸发。所得混合物再置于烘箱中50℃干燥,然后在惰性气体中(如氮气、氩气等)在800℃退火2h至4h,加热速率为5℃/min,使MPCS炭化和石墨化。为确保已完全除去Fe_xO_y NPs,将所得碳化后的样品用盐酸溶液和去离子水依次洗涤,直到滤液的pH值变为7。

[0081] 2) HGCS-S的制备

[0082] 在HGCS上负载硫的过程与实施例1中的过程相同。

[0083] 电化学测试

[0084] 电化学测量方法以与实施例1中相同的方式进行。

[0085] 对比例3

[0086] 除了不加入含过渡金属的盐,以及MPCS未石墨化之外,在对比例3中重复实施例3中的步骤。

[0087] 图9中,所得HGCS-S阴极复合材料在C/10下放电容量为1325mAh/g,200圈循环后,

放电容量保持在861mAh/g。而且, HGCS-S阴极复合材料表现出优异的速率性能。当电流倍率增大到1C和2C时, 所述HGCS-S阴极复合材料在初始循环中仍具有845mAh/g和770mAh/g的放电容量。

[0088] 此外, 上述实施例1-3和对比例1-3中拉曼光谱的 I_G/I_D 比如表1所示。

[0089] 表1

[0090]

	I_G/I_D (未石墨化)	I_G/I_D (高度石墨化)
CNT@C vs. CNT @HGC	0.63 (对比例 1)	1.04 (实施例 1)
GN@C vs. GN@HGC	0.82 (对比例 2)	1.23 (实施例 2)
MPCS vs. HGCS	0.74 (对比例 3)	1.28 (实施例 3)

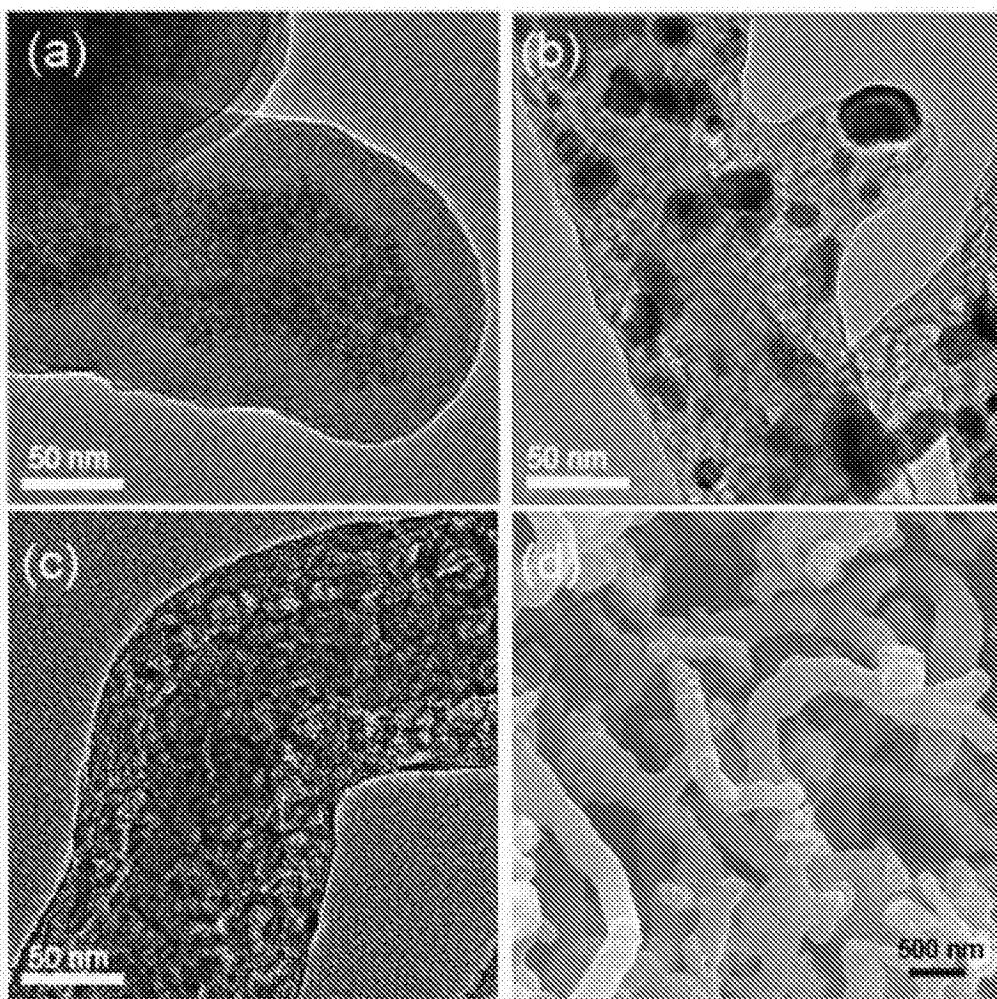


图1

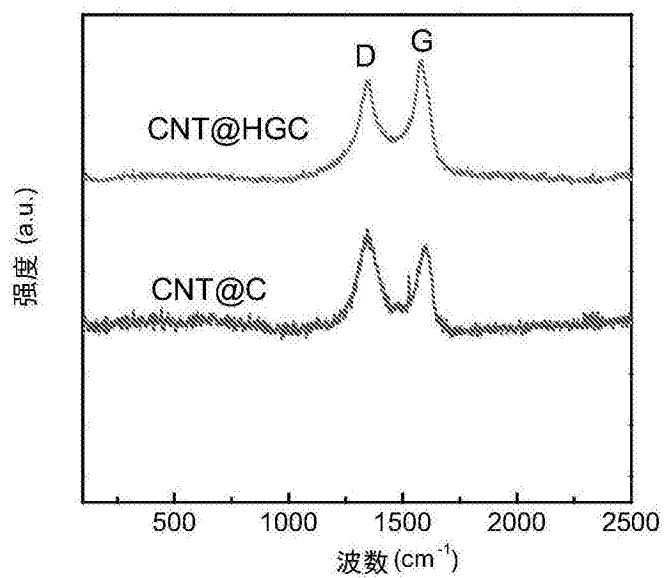
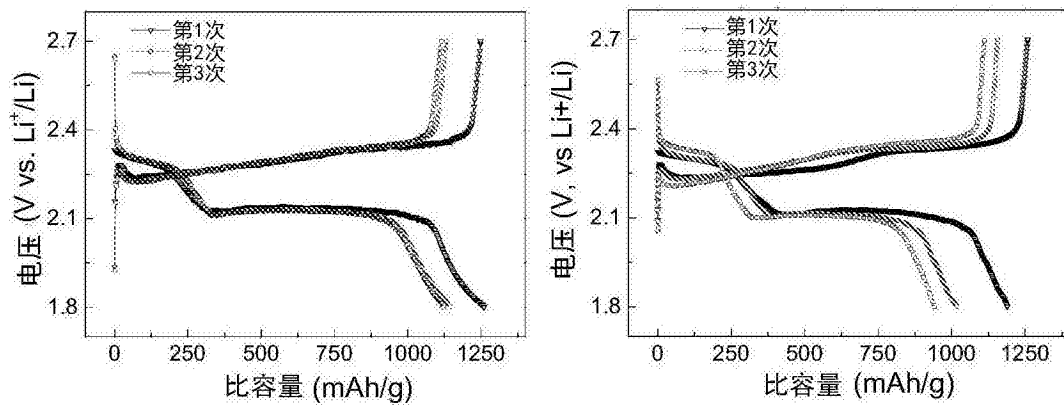
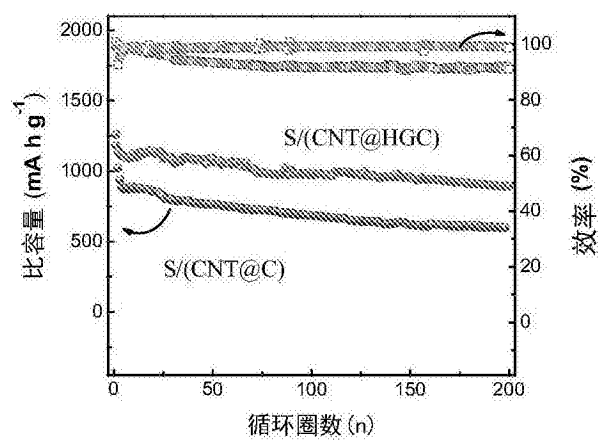


图2

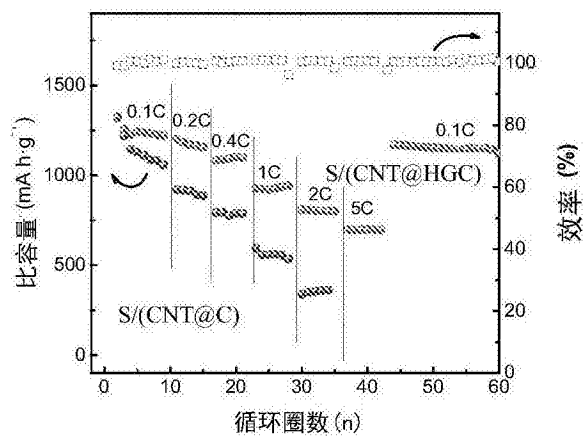


(a)

(b)



(c)



(d)

图3

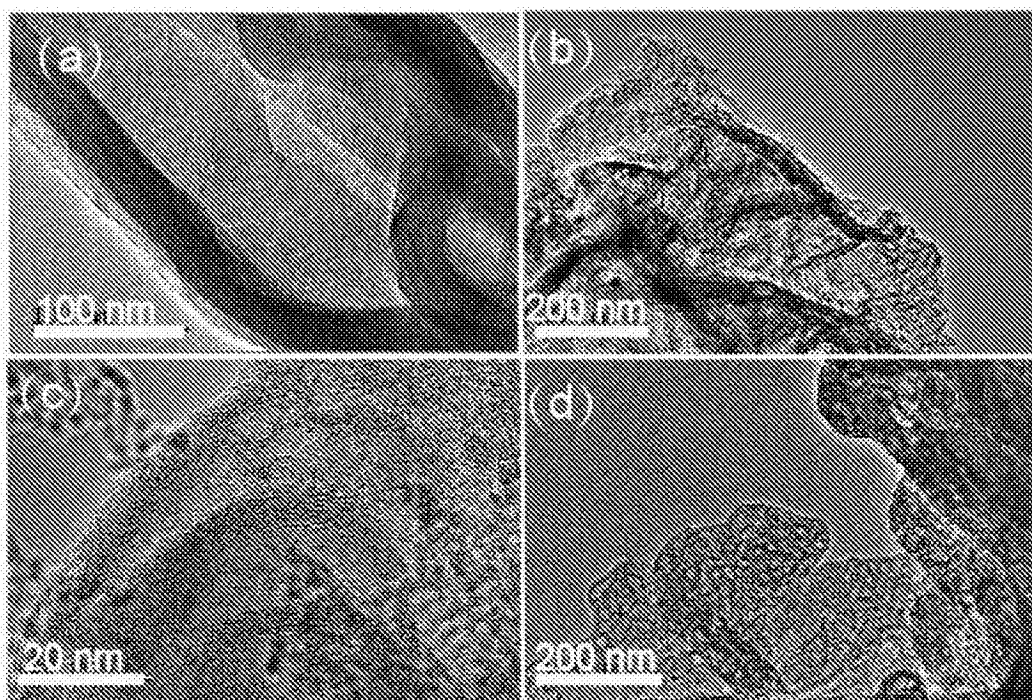


图4

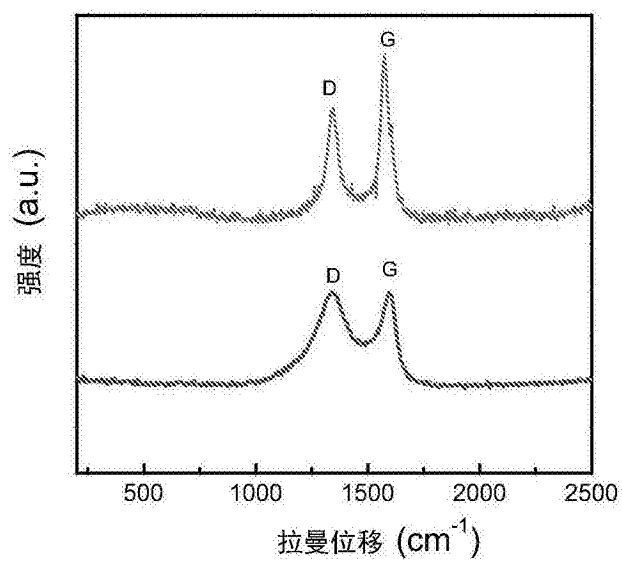


图5

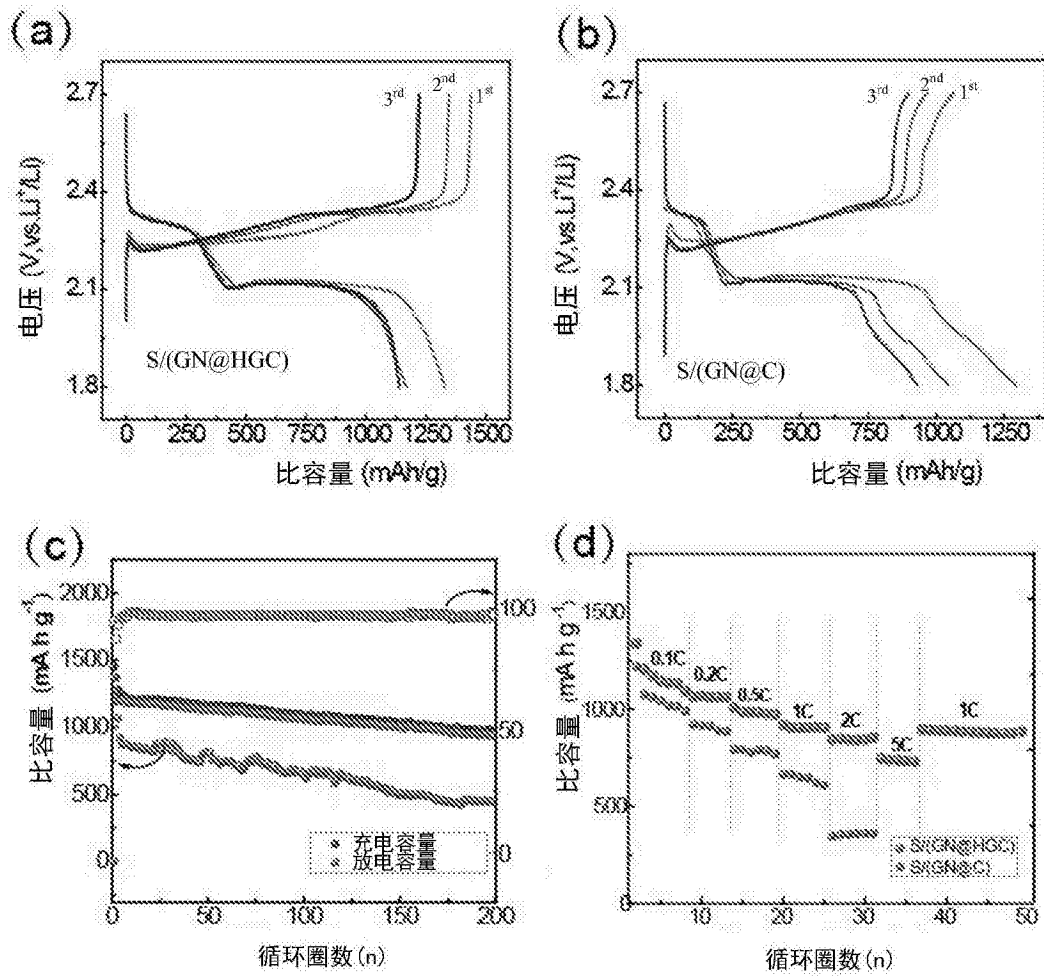


图6

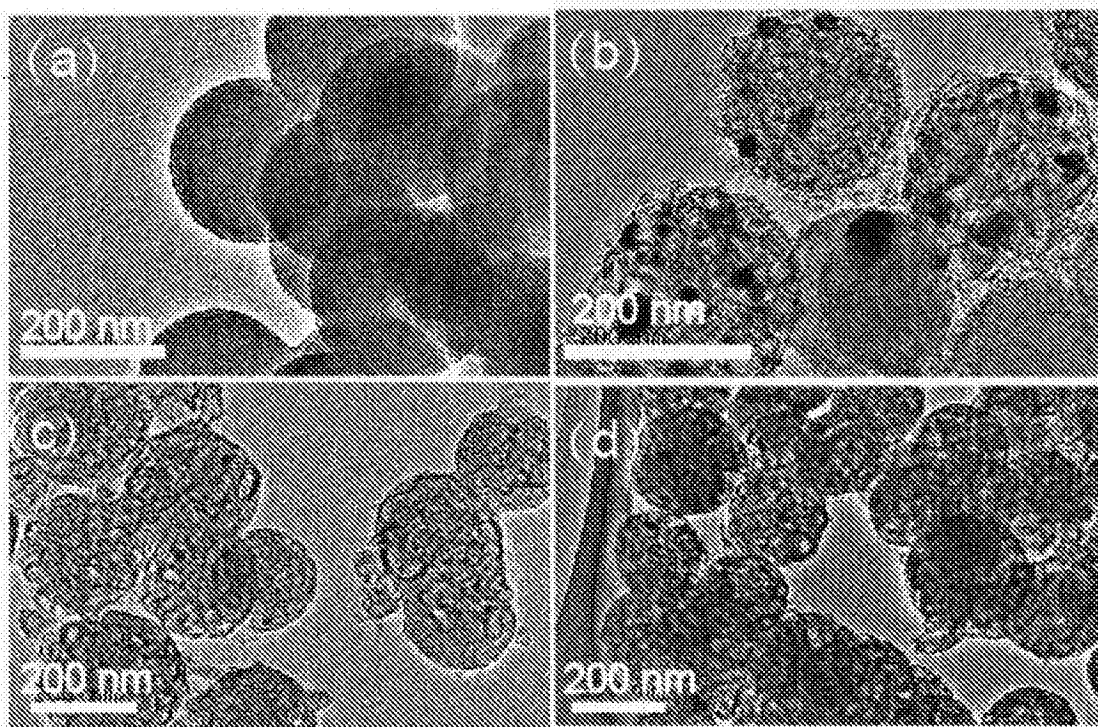


图7

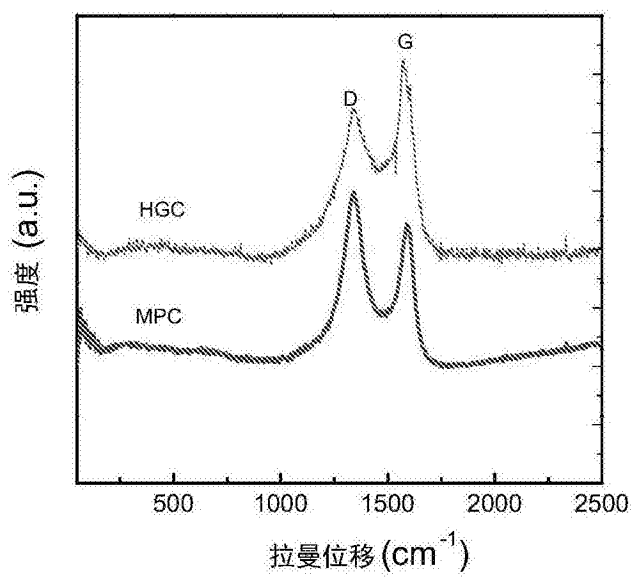


图8

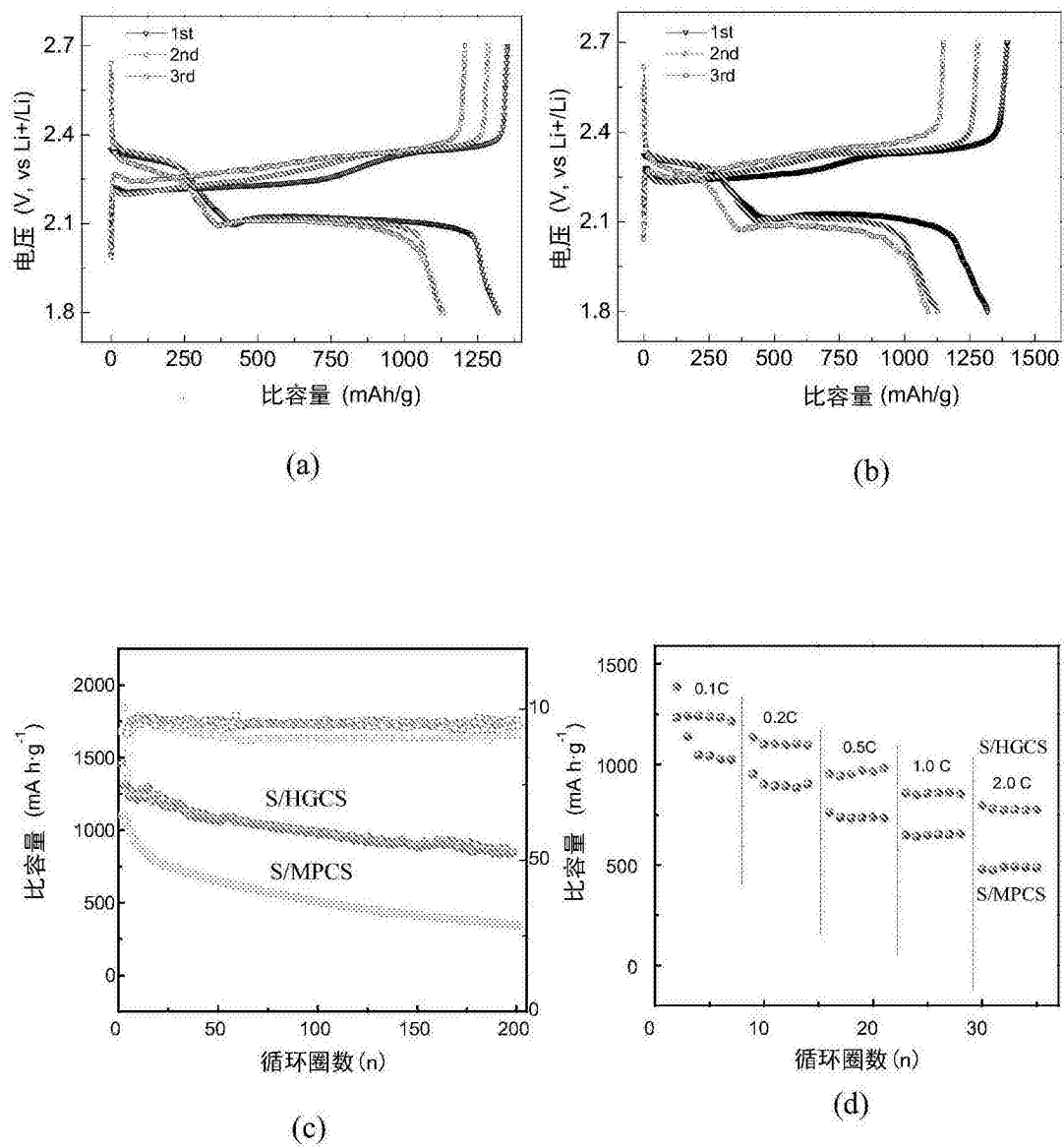


图9