



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683088 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202110853070.1

(22) 申请日 2021.07.27

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 陈元振 王佩帆 柳永宁 吕光军
戴欣

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 范巍

(51) Int. Cl.

C01B 32/348 (2017.01)

C01B 32/318 (2017.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

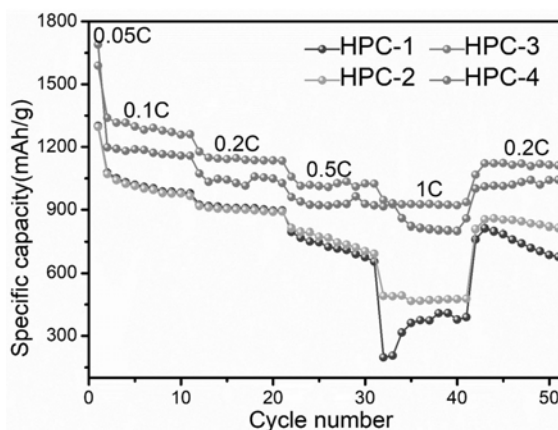
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种纤维素基三维多孔碳材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纤维素基三维多孔碳材料及其制备方法和应用,所述制备方法包括以下步骤:将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素中的一种或多种;所活化剂为碳酸氢钠和氢氧化钾中的一种或两种;将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。本发明无需水热,采用干粉直接混合,并且反应产物即可作为模板造孔的快速、简便的三维多孔碳材料的制备方法,可降低工艺复杂度及生产成本。



1. 一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素中的一种或多种;所活化剂为碳酸氢钠和氢氧化钾中的一种或两种;

将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;

将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。

2. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,获得的纤维素基三维多孔碳材料为反蛋白石结构活性炭材料。

3. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,所述进行高温处理时,采用可通气管式炉。

4. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,所述将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物的过程中,所述纤维素与所述活化剂的质量比例为1:(1~4)。

5. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,所述惰性气体氛围为氮气、氩气或氦气氛围。

6. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,所述将所述处理后产物清洗、干燥的过程中,清洗的具体步骤包括:

将所述处理后产物与盐酸中浸泡12h以上;

抽滤,获得酸洗后产物;

将酸洗后产物用去离子水清洗,获得清洗后的产物。

7. 根据权利要求1所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于,所述高温处理具体包括:

升温速度为1~3℃/min,升温至200℃,保温时间为2~4h;

升温速度为3~5℃/min,升温至500℃,保温时间为2~4h;

升温速度为5~10℃/min,升温至800℃以上,保温时间为2~4h。

8. 一种权利要求1至7中任一项所述的制备方法制备获得的纤维素基三维多孔碳材料。

9. 一种权利要求8所述的纤维素基三维多孔碳材料的应用,其特征在于,用于作为锂硫电池正极材料。

10. 根据权利要求9所述的一种纤维素基三维多孔碳材料的应用,其特征在于,纤维素基三维多孔碳载硫的电池放电比容量在1000mAh/g以上,容量保持率在99%以上;

在经过1C大电流循环后,容量能够回到初始0.2C的98.75%;首圈放电比容量能够达到1550mAh/g,经过100圈循环后,每圈的衰减率为0.04%。

一种纤维素基三维多孔碳材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于碳材料制备技术领域,涉及锂硫电池正极材料领域,特别涉及一种纤维素基三维多孔碳材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂硫电池因其高理论能量密度(2600Wh/kg)和低成本而成为下一代最有潜力的可充电电池之一。然而,由于硫的低导电性和循环过程中产生的可溶性多硫化物中间体的扩散,导致硫利用率低、正极活性物质损失和多硫化物穿梭等问题,严重阻碍了锂硫电池的实际应用。多孔碳材料的孔洞结构对多硫化物起到了物理限域的作用,能够抑制多硫化物的溶解,提升容量与循环稳定性,同时大的孔体积能负载高载量硫,提升整体电池能量。

[0003] 目前制备三维多孔碳材料最常用的方法是模板碳化法、化学活化法等。模板碳化法的核心是通过去除碳化物中的非碳元素(模板),得到具有高的表面积和可调整孔径的碳材料(碳化物衍生碳);但复杂的合成工艺和严格的洗涤工艺限制了其大规模生产,且其制备过程中使用有毒气体,如氯。化学活化法是将前驱体和反应性化学物质在惰性环境中混合并加热,再经洗涤、干燥得到目标碳材料的方法;此方法制备前驱体过程复杂,常需要水热处理,再经洗涤、干燥,然后将前驱体与活化剂的水溶液混合,干燥后得到复合前驱体,整体工艺复杂,成本偏高。

[0004] 综上,亟需一种新的三维多孔碳材料的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种纤维素基三维多孔碳材料及其制备方法和应用,以解决上述存在的一个或多个技术问题。本发明的制备方法中,将纤维素和反应性化学物质的混合物在惰性环境中加热制备三维多孔碳材料;本发明的方法是一种无需水热、干粉直接混合,并且反应产物即可作为模板造孔的快速、简便的三维多孔碳材料的制备方法,可降低工艺复杂度及生产成本。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素中的一种或多种;所活化剂为碳酸氢钠和氢氧化钾中的一种或两种;

[0009] 将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;

[0010] 将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。

[0011] 本发明的进一步改进在于,获得的纤维素基三维多孔碳材料为反蛋白石结构活性炭材料。

[0012] 本发明的进一步改进在于,所述进行高温处理时,采用可通气管式炉。

[0013] 本发明的进一步改进在于,所述将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物的过程中,所述纤维素与所述活化剂的质量比例为1:(1~4)。

[0014] 本发明的进一步改进在于,所述惰性气体氛围为氮气、氩气或氦气氛围。

[0015] 本发明的进一步改进在于,所述将所述处理后产物清洗、干燥的过程中,清洗的具体步骤包括:

[0016] 将所述处理后产物与盐酸中浸泡12h以上;

[0017] 抽滤,获得酸洗后产物;

[0018] 将酸洗后产物用去离子水清洗,获得清洗后的产物。

[0019] 本发明的进一步改进在于,所述高温处理具体包括:

[0020] 升温速度为1~3℃/min,升温至200℃,保温时间为2~4h;

[0021] 升温速度为3~5℃/min,升温至500℃,保温时间为2~4h;

[0022] 升温速度为5~10℃/min,升温至800℃以上,保温时间为2~4h。

[0023] 一种本发明任一项上述的制备方法制备获得的纤维素基三维多孔碳材料。

[0024] 本发明的一种纤维素基三维多孔碳材料的应用,其用于作为锂硫电池正极材料。其中,纤维素基三维多孔碳载硫的电池放电比容量在1000mAh/g以上,容量保持率在99%以上;在经过1C大电流循环后,容量能够回到初始0.2C的98.75%;首圈放电比容量能够达到1550mAh/g,经过100圈循环后,每圈的衰减率为0.04%。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0026] 本发明的方法中,在惰性气体氛围下,采用纤维素与活化物质直接干粉混合然后高温处理即可制备获得三维多孔碳材料。需要强调的是,本发明方法不仅能够完成三维多孔碳材料的合成,还能够同时保证丰富的空隙和较高的均匀度。本发明的方法无需水热且碳酸氢钠高温分解产物碳酸钠可作为模板留在碳结构里,在后续酸洗过程中被除去,进而造孔,避免了以往制备过程中繁琐的物理、化学处理步骤和试剂、仪器成本,能够在工业中大量生产的快速、简便的三维多孔碳材料。

[0027] 进一步的,本发明利用改良的化学活化法,在通气管式炉中将纤维素和反应性化学物质的混合物在惰性气体氛围中加热,通过氢氧化钾或碳酸氢钠活化,制备具有高比表面积(高达1100m² g⁻¹)和丰富微孔、介孔的三维多孔碳。碳酸氢钠270℃完全分解,主要涉及的反应 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。然而 Na_2CO_3 1744℃才能分解,因此 Na_2CO_3 作为模板留在碳结构中,在酸洗过程中被去除,形成丰富的孔隙。

[0028] 进一步的,采用阶梯升温法时,首先升温至200℃,目的是让纤维素和活化剂在熔融状态下充分混合;接着升温至500℃,目的是用于促进形貌形成;最终升温至800℃以上,目的是用于高温碳化,提高导电性。

[0029] 本发明方法制备获得的纤维素基三维多孔碳材料可用于锂硫电池正极,实现对多硫化物的物理限制,并抑制其溶解;大孔隙可作为离子缓冲储层,其周围相互连接的碳壁被电解液覆盖,提供了较短的扩散距离,碳壁的孔隙率由随机分布的微孔和中孔组成,它们可以在最小的孔内阻力的情况下促进离子的输送。同时,较大的孔隙体积为硫的体积膨胀预留了足够的空间,可实现大硫载量。具体的,本发明HPC载硫的电池放电比容量稳居1000mAh/g以上,容量保持率在99%以上,库伦效率接近100%。倍率性能同样优异,在经过1C大电流循环后,容量还能回到初始0.2C的98.75%。其中最优电池HPC-3,首圈放电比容量

高达1550mAh/g,经过100圈循环后,每圈的衰减率仅有0.04%。

附图说明

[0030] 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,下面对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图做简单的介绍;显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来说,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。

[0031] 图1是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳材料的扫描电镜 (SEM) 图;其中,图1a为低倍下HPC-1的扫描电镜图,图1b为低倍下HPC-2的扫描电镜图,图1c为低倍下HPC-3的扫描电镜图,图1d为低倍下HPC-4的扫描电镜图,图1e为高倍下HPC-1的扫描电镜图,图1f为高倍下HPC-2的扫描电镜图,图1g为高倍下HPC-3的扫描电镜图,图1h为高倍下HPC-4的扫描电镜图;

[0032] 图2是本发明实施例1所制备的三维多孔碳负载硫以后的透射电镜 (TEM) 和元素映射图;其中,图2a为HPC-3的透射电镜图,图2b为O元素映射图,图2c为C元素映射图,图2d为S元素映射图;

[0033] 图3是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的拉曼光谱图;

[0034] 图4是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的X射线衍射谱图;

[0035] 图5是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳负载硫之后的X射线衍射谱图;

[0036] 图6是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的比表面积 (BET) 吸附脱附曲线图;

[0037] 图7是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的比表面积 (BET) 孔径分布曲线图;

[0038] 图8是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,在0.2C下的循环性能示意图;

[0039] 图9是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,在不同电流密度下的倍率性能示意图;

[0040] 图10是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,扫速为 0.1mV S^{-1} 下,电压窗口为在1.8和2.7V的典型循环伏安图。

具体实施方式

[0041] 为使本发明实施例的目的、技术效果及技术方案更加清楚,下面结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述;显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例。基于本发明公开的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的其它实施例,都应属于本发明保护的范围。

[0042] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,制备的纤维素基三维多孔碳材料可用于锂硫电池正极;其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0043] 将适量纤维素、活化剂充分研磨混合均匀。

[0044] 在惰性气体的氛围下,将获得的混合物高温处理;示例性优选的,在惰性气体氛围下,以预定升温速度升温至预设温度,保温。将获得的混合物高温处理时,采用可通气管式

炉。可通气管式炉的升温速度为 $3^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 $2\sim 4\text{h}$,最高温度为 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$,在自然条件下降至室温。

[0045] 最后经过清洗、干燥,得到反蛋白石结构活性炭材料。

[0046] 示例性优选的,所述纤维素包括:乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素中的一种或多种。

[0047] 示例性优选的,所述活化剂为氢氧化钾和碳酸氢钠中的一种或二种的混合物。

[0048] 示例性优选的,清洗时,分别用盐酸和去离子水清洗。其中盐酸浓度为 $1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。干燥时,采用真空干燥,干燥温度为 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。具体的,清洗方法为抽滤,抽滤前应在盐酸中浸泡 12h 以上,清洗至中性。

[0049] 示例性优选的,惰性气氛下高温处理,惰性气体包括:氮气、氩气或氦气氛围。

[0050] 示例性优选的,纤维素、活化剂的质量比例为 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 。

[0051] 纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,不溶于水及一般有机溶剂,是植物细胞壁的主要成分。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,占植物界碳含量的 50% 以上。以纤维素为原料制备锂硫电池正极材料,来源广泛,价格低廉,绿色无污染。使用改良的化学活化法制备具有丰富孔结构的碳材料负载单质硫,作为锂硫电池的正极材料,获得较好的电化学性能,有利于实现生物质资源的有效利用。

[0052] 本发明实施例的方法,是一种在惰性气体氛围下,采用纤维素与活化物质直接干粉混合然后高温处理制备三维多孔碳的方法。本发明不仅能完成三维多孔碳的合成,同时保证丰富的空隙和较高的均匀度。该方法无需水热,且碳酸氢钠高温分解产物碳酸钠可作为模板留在碳结构里,在后续酸洗过程中被除去,进而造孔,避免了以往制备过程中繁琐的物理、化学处理步骤和试剂、仪器成本,能够在工业中大量生产的快速、简便的三维多孔碳材料。

[0053] 具体的,本发明利用改良的化学活化法,在通气管式炉中将纤维素和反应性化学物质的混合物在惰性气体氛围中加热,通过氢氧化钾或碳酸氢钠活化,制备具有高比表面积(高达 $1100\text{m}^2\text{g}^{-1}$)和丰富微孔、介孔的三维多孔碳。碳酸氢钠 270°C 完全分解,主要涉及的反应 $2\text{NaHCO}_3\rightarrow\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ 。然而 Na_2CO_3 1744°C 才能分解,因此 Na_2CO_3 作为模板留在碳结构中,在酸洗过程中被去除,形成丰富的孔隙。

[0054] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料活性炭的方法,包括以下步骤:

[0055] 步骤1,将一定量的纤维素、活化剂、尿素在研钵中充分快速研磨,混合均匀,应避免氢氧化钾吸水,将得到的混合物盛入镍坩埚;

[0056] 步骤2,将盛有混合物的镍坩埚放入可通气管式炉中,在惰性气体的氛围下,以一定升温速度升温至 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$,并保温一定时间,得到黑色焦炭。

[0057] 步骤3,将高温处理后得到的黑色焦炭先用盐酸浸泡,再用去离子水清洗至中性、真空干燥后得到反蛋白石结构活性炭。

[0058] 本发明实施例中,步骤1中所述纤维素包括:乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素。步骤1中所述活化剂包括氢氧化钾、碳酸氢钠或者二者混合物。步骤1中纤维素、活化剂的质量比例为 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 。步骤2中所述的管式炉的升温速率为 $3^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 $2\sim 4\text{h}$,最高温度为 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$,在自然条件下降至室温。步骤2中所述的管式炉中惰性气体包括:氮气、氩气或氦气。步骤2中所述的管式炉在升温、保温、

降温全程通气。步骤3中所述的盐酸浓度为1mol/L~2mol/L,使用量为5mL~20mL,浸泡时间为12h。步骤3中所述干燥时,采用真空干燥,干燥温度为40~80℃。

[0059] 本发明实施例利用化学活化法,在通气管式炉中将纤维素和反应性化学物质的混合物在惰性环境中加热,以预定升温速度升温至预设温度,保温。其中,碳酸氢钠和氢氧化钾高温下分解产物与碳生成气态挥发物,形成丰富的孔隙。同时,金属钾被插入到碳结构中,在合成后酸洗过程中去除它,孔隙进一步产生。该方法在完成反蛋白石结构活性炭的合成的同时,还能保证丰富的空隙和较高的均匀度。该方法反应温度更低、处理时间更短、步骤更简便,与物理活化法和综合活化法相比,是一种快速、简便的反蛋白石结构活性炭的制备方法。

[0060] 实施例1

[0061] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,制备的产品可用于锂离子电池正极,是使用高温下化学活化法的方法,具体步骤包括:

[0062] 将1g乙基纤维素、1g碳酸氢钠、0.5g尿素在研钵中充分研磨,混合均匀。将混合物装入镍坩埚,盖上盖子,放入通气管式炉中在惰性气氛(氮气)条件下加热。通气管式炉的升温速率为3℃/min,保温时间为2h,最高温度为600℃,在自然条件下降至室温。

[0063] 将得到的黑色焦炭先用10mL 1mol/L盐酸浸泡12h,然后倒入滤泵,再用1L去离子水清洗至中性,80℃真空干燥后得到反蛋白石结构活性炭。

[0064] 实施例2

[0065] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,具体步骤包括:

[0066] 将1g乙基纤维素、2g碳酸氢钠、0.5g尿素在研钵中充分研磨,混合均匀。将混合物装入镍坩埚,盖上盖子,放入通气管式炉中在惰性气氛(氮气)条件下加热。通气管式炉的升温速率为3℃/min,保温时间为2h,最高温度为600℃,在自然条件下降至室温。将得到的黑色焦炭先用10mL 1mol/L盐酸浸泡12h,然后倒入滤泵,再用1L去离子水清洗至中性,80℃真空干燥后得到反蛋白石结构活性炭。

[0067] 实施例3

[0068] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,具体步骤包括:

[0069] 将1g乙基纤维素、3g碳酸氢钠、0.5g尿素在研钵中充分研磨,混合均匀。将混合物装入镍坩埚,盖上盖子,放入通气管式炉中在惰性气氛(氮气)条件下加热。通气管式炉的升温速率为3℃/min,保温时间为2h,最高温度为600℃,在自然条件下降至室温。将得到的黑色焦炭先用10mL 1mol/L盐酸浸泡12h,然后倒入滤泵,再用1L去离子水清洗至中性,80℃真空干燥后得到反蛋白石结构活性炭。

[0070] 实施例4

[0071] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为4g碳酸氢钠;其他与实施例1完全相同。

[0072] 请参阅图1至图10,图中HPC代表分级多孔碳,数字代表碳酸氢钠与纤维素的质量比。

[0073] 图1是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的扫描电镜(SEM)。可以看出,HPC-1/2/3/4都具有丰富的蜂窝状结构,呈现出由大孔芯和介孔/微孔碳壁组成的三维互联结构。

[0074] 图2是本发明实施例1所制备的三维多孔碳负载硫以后的透射电镜(TEM)和元素映射图。图像中清晰显示了连续多孔的类石墨烯骨架;从C、O、S元素的映射图可以看出硫成功地负载在碳孔里,可见本方法制备的多孔碳是一种优良的碳载体。

[0075] 图3是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的拉曼光谱。在1350和1600 cm^{-1} 处有两个峰,对应于d带(无序石墨结构)和g带(sp^2 杂化碳)。

[0076] 图4是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的X射线衍射谱(XRD)。2 $\theta \approx 23-25^\circ$ 和2 $\theta \approx 42-44^\circ$ 为两个宽而稍低的特征峰,对应(002)和(100)晶面,表示样品为非晶态。

[0077] 图5是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳负载硫之后的X射线衍射谱(XRD)。可以看到样品的峰与硫的PDF卡片完全对应,再一次说明成功将硫负载在碳孔里。

[0078] 图6是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的比表面积(BET)吸附脱附曲线。由图可知,该吸附脱附曲线为IV型等温线。四种样品的比表面积都较高,且随着碳酸氢钠的增加呈现增加趋势。

[0079] 图7是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳的比表面积(BET)孔径分布曲线。由图可知,该样品是同时有微孔和大孔的分级多孔碳。在大孔孔洞交联的碳壁上,存在微孔。

[0080] 图8是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,在0.2C下的循环性能。循环100圈,电池仍能保持较高的容量,并且HPC-3的容量保持率在99%以上,体现了优异的循环性能。图中还能看出电池的库伦效率都能保持在100%,可见三维多孔碳载硫作为锂硫电池正极可以大幅提高电池的电化学性能。

[0081] 图9是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,在不同电流密度下的倍率性能。由图可知,经过大电流充放电以后,0.2C的容量还能回到开始0.2C的96%左右,体现了优异的倍率性能。

[0082] 图10是本发明实施例1、2、3、4所制备的三维多孔碳做基体载硫作为正极,组装电池,扫速为0.1 mV S^{-1} 下,电压窗口为在1.8和2.7V的典型循环伏安图(CV)。放电曲线在2.3V和2.1V左右出现了两个平台,分别对应于硫还原为高阶多硫化物($\text{Li}_2\text{S}_n, 6 \leq n \leq 8$)和高阶多硫化物还原为低阶多硫化物($\text{Li}_2\text{S}_n, 2 \leq n \leq 6$)和 Li_2S 。充电曲线上的两个平台,与CV扫描的氧化还原峰相似,这两个平台对应于低阶多硫化物和高阶多硫化物的氧化反应。

[0083] 实施例5

[0084] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:加热的最高温度由600 $^\circ\text{C}$ 改为700 $^\circ\text{C}$;其他与实施例1完全相同。

[0085] 实施例6

[0086] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为2g碳酸氢钠;加热的最高温度由600 $^\circ\text{C}$ 改为700 $^\circ\text{C}$;其他与实施例1完全相同。

[0087] 实施例7

[0088] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为3g碳酸氢钠;加热的最高温度由600 $^\circ\text{C}$ 改为700 $^\circ\text{C}$;其他与实施例1完全相同。

[0089] 实施例8

[0090] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为4g碳酸氢钠;加热的最高温度由600℃改为700℃;其他与实施例1完全相同。

[0091] 实施例9

[0092] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:加热的最高温度由600℃改为800℃;其他与实施例1完全相同。

[0093] 实施例10

[0094] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为2g碳酸氢钠;加热的最高温度由600℃改为800℃;其他与实施例1完全相同。

[0095] 实施例11

[0096] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为3g碳酸氢钠;加热的最高温度由600℃改为800℃;其他与实施例1完全相同。

[0097] 实施例12

[0098] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:1g碳酸氢钠改为4g碳酸氢钠;加热的最高温度由600℃改为800℃;其他与实施例1完全相同。

[0099] 实施例13

[0100] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,包括以下步骤:

[0101] 将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟乙基纤维素的混合物;所活化剂为碳酸氢钠和氢氧化钾中的混合物;

[0102] 将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;

[0103] 将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。

[0104] 其中,所述将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物的过程中,所述纤维素与所述活化剂的质量比例为1:1。所述惰性气体氛围为氮气、氩气或氦气氛围。所述将所述处理后产物清洗、干燥的过程中,清洗的具体步骤包括:将所述处理后产物与盐酸中浸泡12h;抽滤,获得酸洗后产物;将酸洗后产物用去离子水清洗,获得清洗后的产物。所述高温处理具体包括:升温速度为1℃/min,升温至200℃,保温时间为2h;升温速度为3℃/min,升温至500℃,保温时间为2h;升温速度为5℃/min,升温至800℃,保温时间为2h。

[0105] 实施例14

[0106] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,包括以下步骤:

[0107] 将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为羟丙基甲基纤维素和羧乙基纤维素的混合物;所活化剂为碳酸氢钠和氢氧化钾中的混合物;

[0108] 将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;

[0109] 将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。

[0110] 其中,所述将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物的过程中,所述纤维素与所述活化剂的质量比例为1:3。所述惰性气体氛围为氮气、氩气或氦气氛围。所述将所述处理后产物清洗、干燥的过程中,清洗的具体步骤包括:将所述处理后产物与盐酸中浸泡13h;抽滤,获得酸洗后产物;将酸洗后产物用去离子水清洗,获得清洗后的产物。所述高温处理具体包括:升温速度为2℃/min,升温至200℃,保温时间为34h;升温速度为4℃/min,升温至500℃,保温时间为3h;升温速度为7℃/min,升温至850℃,保温时间为3h。

[0111] 实施例15

[0112] 本发明实施例的一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法,包括以下步骤:

[0113] 将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物;其中,所述纤维素为羧乙基纤维素;所活化剂为碳酸氢钠;

[0114] 将获得的混合物在惰性气体氛围下,进行高温处理,获得处理后产物;其中,所述高温处理采用阶梯升温法,最终升温至800℃以上;

[0115] 将所述处理后产物清洗、干燥,获得纤维素基三维多孔碳材料。

[0116] 其中,所述将纤维素和活化剂进行干粉混合处理,获得混合物的过程中,所述纤维素与所述活化剂的质量比例为1:4。所述惰性气体氛围为氮气、氩气或氦气氛围。所述将所述处理后产物清洗、干燥的过程中,清洗的具体步骤包括:将所述处理后产物与盐酸中浸泡14h;抽滤,获得酸洗后产物;将酸洗后产物用去离子水清洗,获得清洗后的产物。所述高温处理具体包括:升温速度为3℃/min,升温至200℃,保温时间为4h;升温速度为5℃/min,升温至500℃,保温时间为4h;升温速度为10℃/min,升温至900℃,保温时间为4h。

[0117] 本发明上述实施例公开了在通气管式炉中将纤维素和反应性化学物质的混合物在惰性环境中加热成为反蛋白石结构活性炭的方法,是一种快速、简便的反蛋白石结构活性炭的制备方法;本发明能完成反蛋白石结构活性炭的合成,同时保证丰富的的空隙和较高的均匀度。

[0118] 综上所述,本发明属于碳材料制备技术领域,涉及一种纤维素基三维多孔碳材料的制备方法并用于锂硫电池正极。利用改良化学活化法,将纤维素和活化剂干粉混合,用管式炉在惰性气氛中以预定升温速度升温至预设温度,保温。其中,碳酸氢钠和氢氧化钾的高温分解产物作为模板,在酸洗过程中被除去,形成丰富的三维孔洞。该方法在完成三维多孔碳制备的同时,还能保证丰富的空隙和较高的均匀度。该方法反应温度更低、处理时间更短、步骤更简便,与模板法和化学活化法相比,是一种快速、简便的三维多孔碳的制备方法。多孔碳材料的孔洞结构对多硫化物起到了物理限域的作用,抑制多硫化物的溶解,提升容量与循环稳定性。同时大的孔体积能负载高载量硫,提升整体电池能量。

[0119] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制,尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换,这些未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换,均在申请待批的本发明的权利要求保护范围之内。

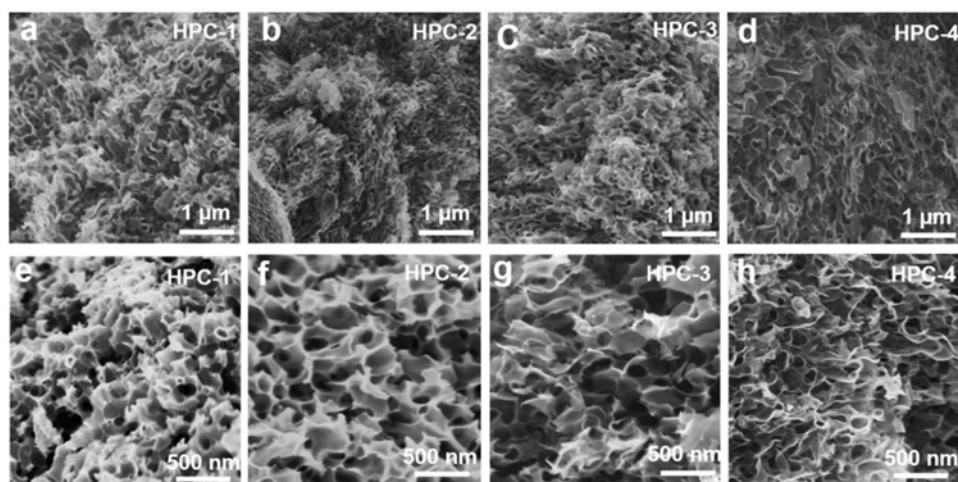


图1

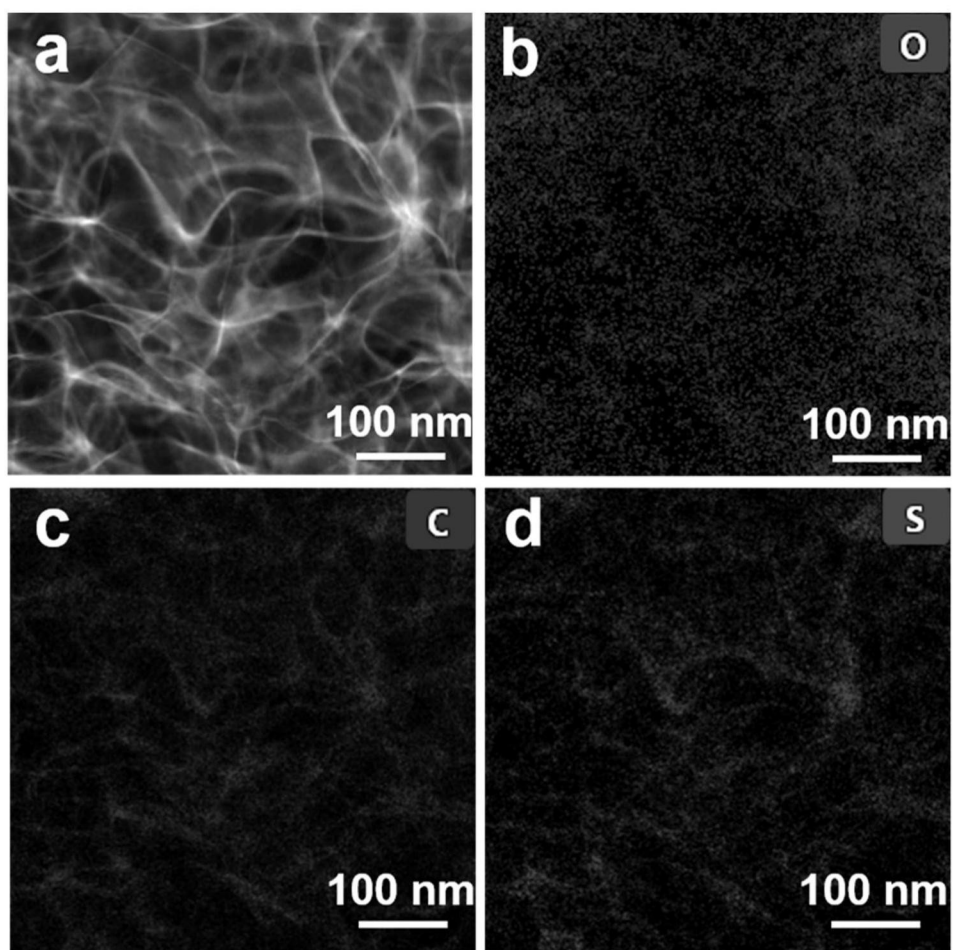


图2

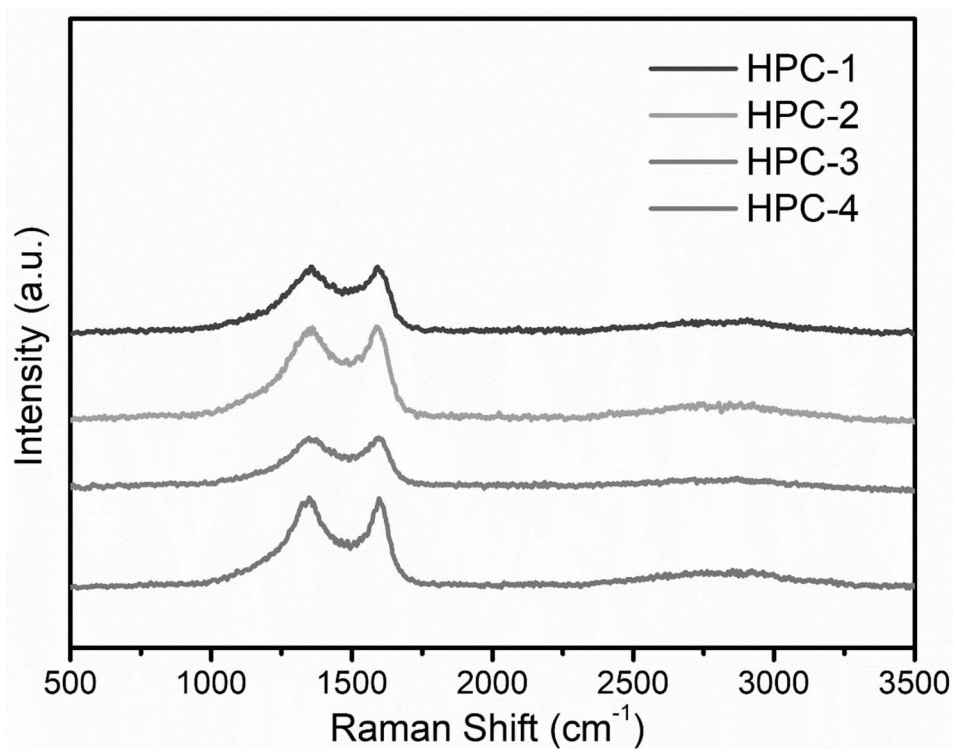


图3

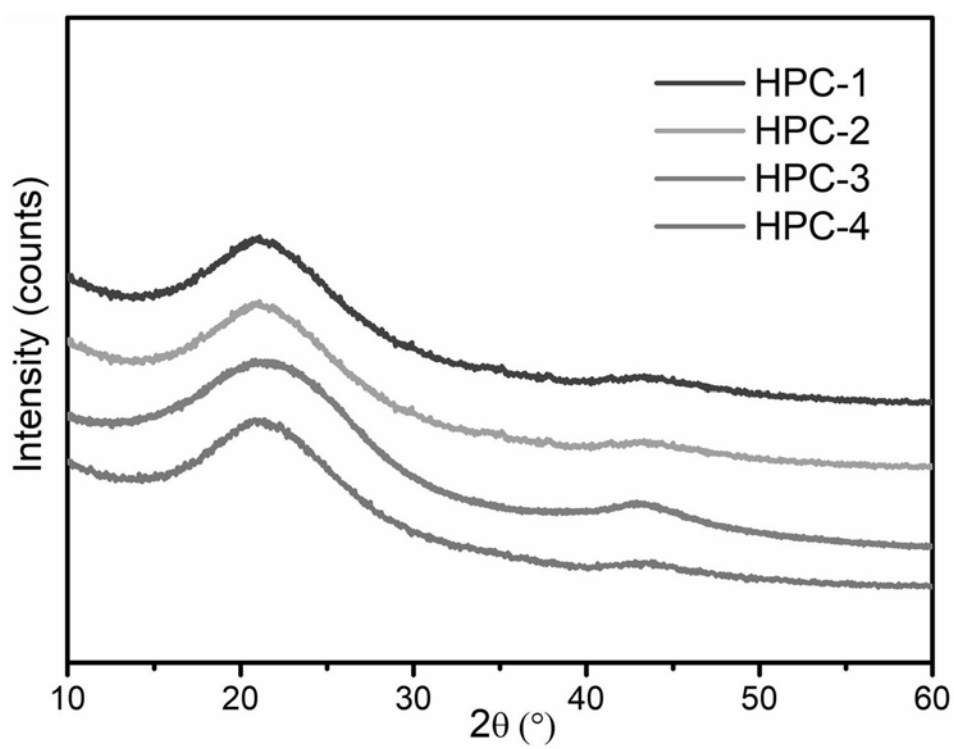


图4

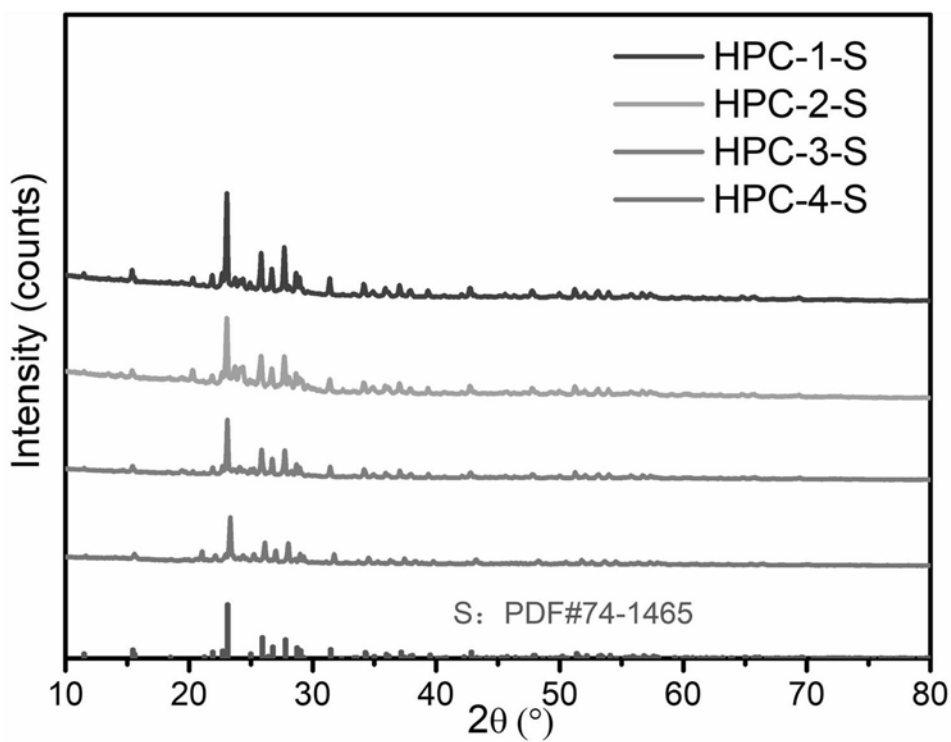


图5

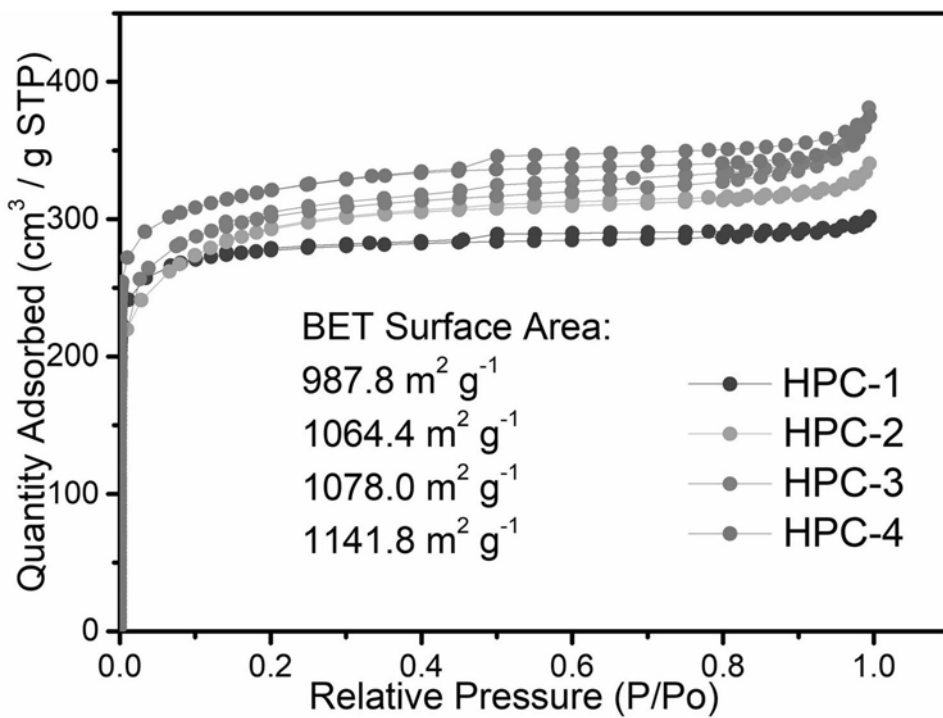


图6

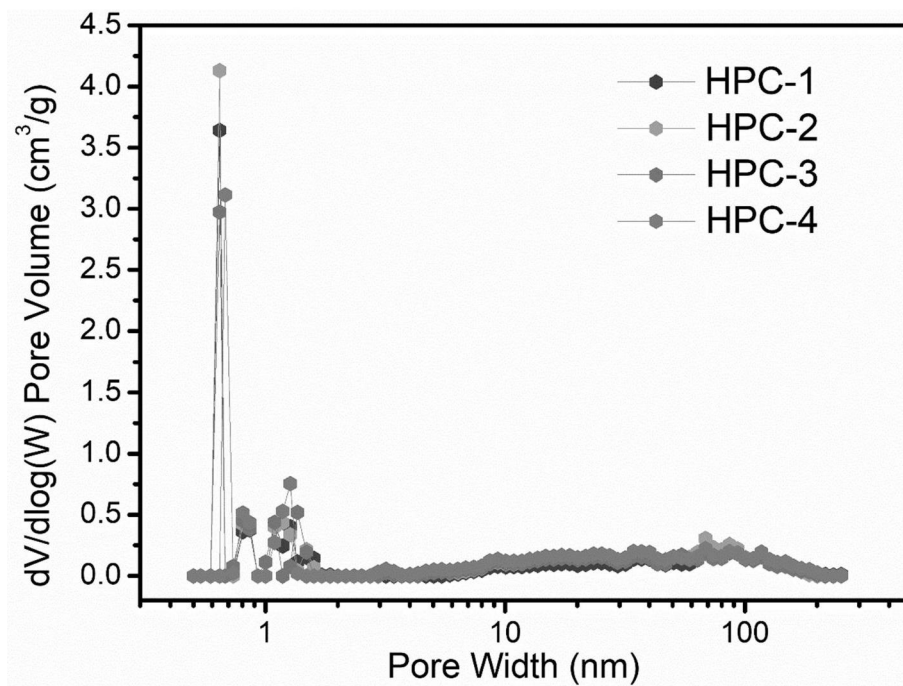


图7

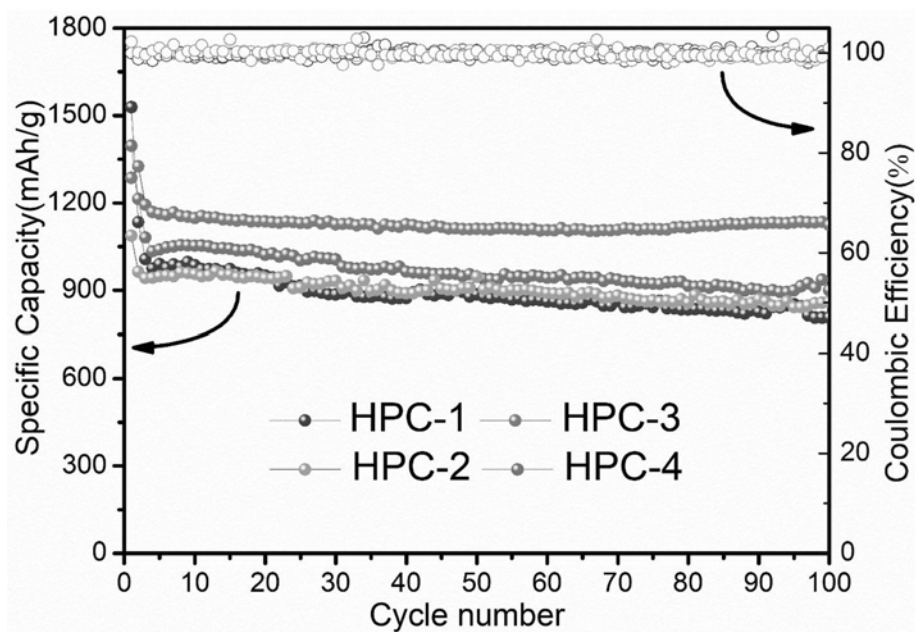


图8

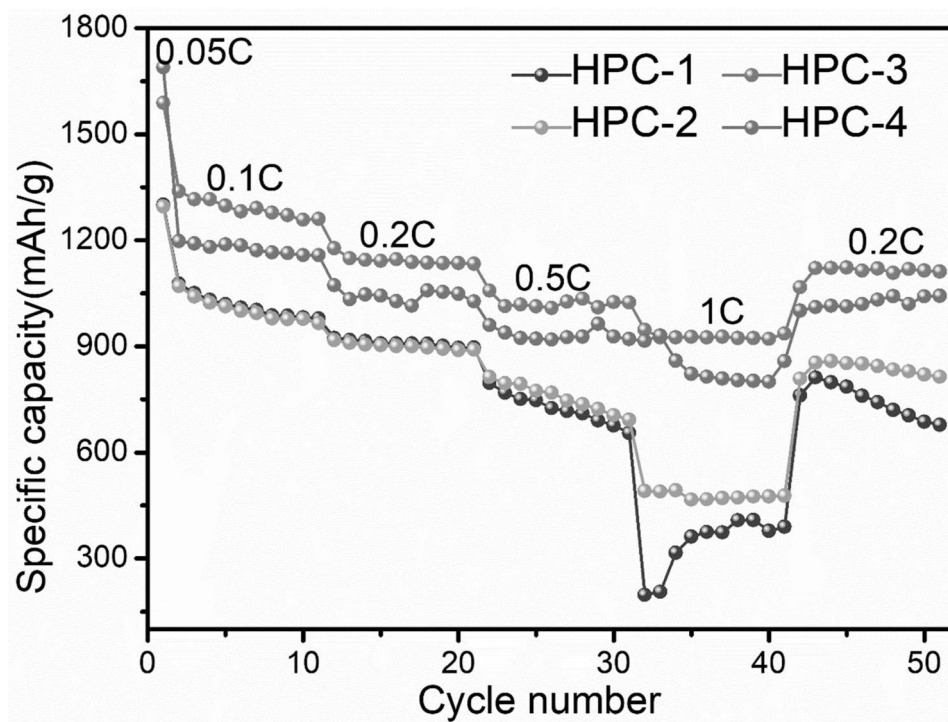


图9

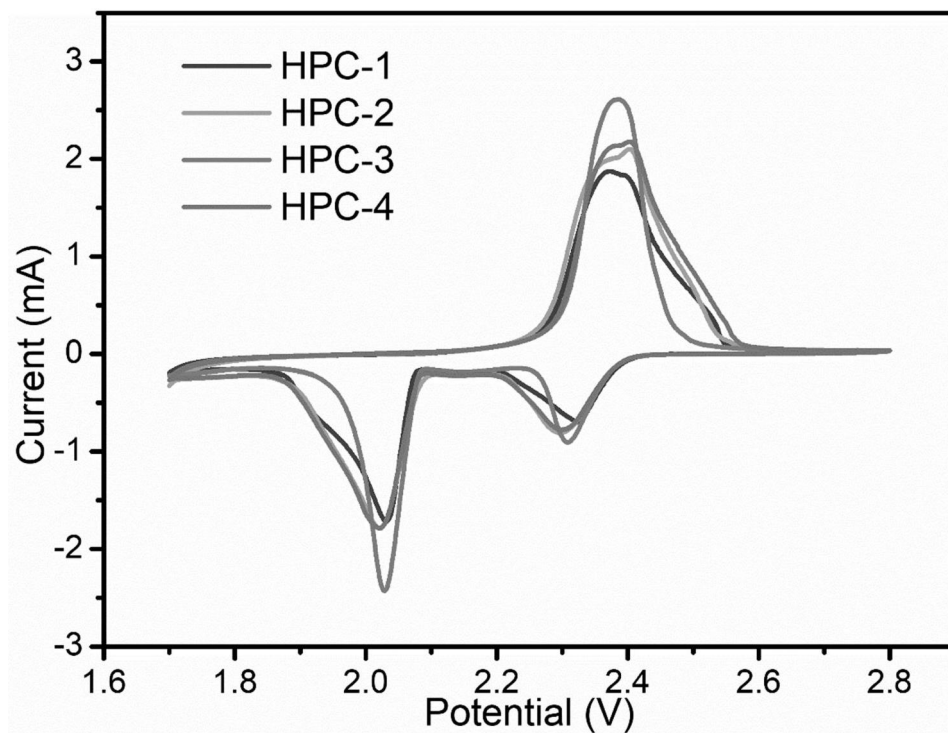


图10