

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 11 月 29 日 (29.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/214844 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) **H01M 10/052** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/087659

(22) 国际申请日: 2018 年 5 月 21 日 (21.05.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710350489.9 2017 年 5 月 22 日 (22.05.2017) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 张凤祥 (ZHANG, Fengxiang); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。赵淑鹏 (ZHAO, Shupeng); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。马艳娇 (MA, Yanjiao); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。郭峻岭

(GUO, Junling); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: SELF-ASSEMBLED POLYIMIDE POROUS MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF IN LITHIUM SULFUR BATTERY

(54) 发明名称: 一种自组装聚酰亚胺多孔材料、制备方法及其在锂硫电池的应用

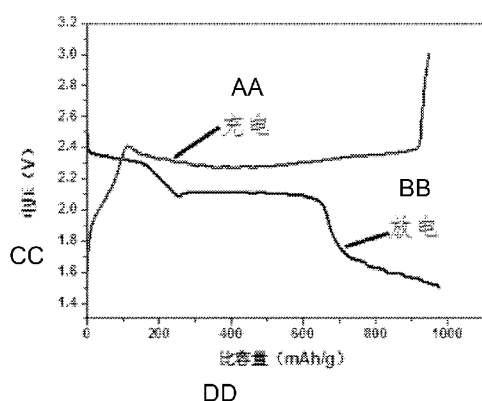


图 3

AA Charging
BB Discharging
CC Voltage (V)
DD Specific capacity (mAh/g)

(57) Abstract: Disclosed are a self-assembled polyimide porous material, a preparation method therefor and a use thereof in a lithium sulfur battery. An aromatic dianhydride and an aromatic diamine are used as raw materials, and layered porous polyimide particles are formed by means of the self-assembly of molecules in a single organic solvent, and are then subjected to high-temperature carbonization and sulfur washing processes to obtain the self-assembled polyimide porous material. The polyimide porous material is assembled from carbonized polyimide sheet layers, wherein each sheet layer has a thickness of 20-40 nm, and there are gaps of 50-200 nm between the sheet layers. The self-assembled polyimide porous material is used to prepare a positive electrode material for a lithium sulfur battery. The beneficial effects thereof are as follows: the operations are simple and the reaction conditions are mild; the morphology thereof can be controlled only by controlling the reaction time and the concentration of the reactants; the synthesized carbon material itself contains the element nitrogen, and has a certain inhibitory effect on the shuttle of a polysulfide in a lithium sulfur battery; and the size is relatively large, wherein same can reduce the contact resistance, and is favorable for performing charging and discharging at a large rate.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种自组装聚酰亚胺多孔材料、制备方法及其在锂硫电池的应用，以芳香族二酐和二胺为原料，在单一有机溶剂中利用分子的自组装形成分层的多孔聚酰亚胺颗粒，再经过高温碳化、冲硫过程，得到自组装聚酰亚胺多孔材料；聚酰亚胺多孔材料由经碳化的聚酰亚胺片层组装而成，每个片层厚度为20-40nm，且片层之间存在50-200nm的孔隙。自组装聚酰亚胺多孔材料用于制备锂硫电池正极材料。有益效果为操作简单，反应条件温和；仅仅通过反应时间以及反应物浓度的控制即可控制其形貌；所合成的碳材料本身含有氮元素，对于锂硫电池的多硫化物的穿梭有一定的抑制效应；尺寸较大，能够减小接触电阻，利于大倍率下充放电。

一种自组装聚酰亚胺多孔材料、制备方法及其在锂硫电池的应用

技术领域

本发明属于锂硫电池领域，具体涉及一种利用自组装方法得到的聚酰亚胺颗粒，并以此为多孔碳的前驱体，作为锂硫电池的正极碳材料。

背景技术

随着人们对于高性能电池需求的增加，现有的锂离子二次电池体系，由于传统的过渡金属氧化物基正极材料理论储锂容量的限制，嵌锂量的提高遇到了瓶颈。

与传统锂离子电池相比，锂硫电池以其理论比容量高达 1675mAh/g，理论比能量 2600Wh/Kg，单质硫在自然界储量丰富、低毒性、价格低廉等优点，成为新一代二次电池的潜力军。

然而，以下几个问题阻碍着锂硫电池的商业化：1.硫及放电产物硫化锂(Li_2S)是电子的不良导体。2.在充放电过程中会产生约 80%的体积变化，很可能会导致正极结构的坍塌。3.中间产物多硫化物的“穿梭效应”会降低活性物质的利用率，致使电池的库伦效率较低，容量下降较快。

针对以上问题，广大学者研究证明，正极材料的设计可以很好地解决以上三个问题。碳材料是因其优异的导电性，良好的可修饰调控性能以及骨架结构的稳定性，被广泛的应用于锂硫电池正极材料中。但是现有的以模板法进行合成碳材料后处理比较繁琐；利用自组装方法合成的碳材料多为两种溶剂，影响因素较多。

发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明由单一溶剂自组装成锂硫电池正极材料，提供一种自组装聚酰亚胺多孔材料、制备方法及其在锂硫电池的应用。

本发明的技术方案为：

一种自组装聚酰亚胺多孔材料，该自组装聚酰亚胺多孔材料以芳香族二酐和二胺为原料，用溶剂热自组装的方法，在单一有机溶剂中利用分子的自组装形成分层的多孔聚酰亚胺颗粒，再经过高温碳化、冲硫过程，得到自组装聚酰亚胺多孔材料。所述的聚酰亚胺多孔材料由聚酰亚胺片层组装而成，每个片层厚度为 20-40nm，且片层之间存在 50-200nm 的孔隙。后期完成冲硫过程后，硫单质存在于聚酰亚胺多孔材料的孔隙之间，并附着在自组装聚酰亚胺多孔材料的片层上。片层间的空隙不仅缓解硫单质反应时体积的膨胀问题，还会利于反应过程中锂离子的传输；相互连接的片层缩短了电子传输的距离，为反应的顺利进行提供了保证。该材料还有 N, O 元素，可以同时通过物理和化学作用来吸附多硫化物，一定程度上抑制了多硫化物的穿梭，提高硫的利用率，同时片层间具有丰富的孔隙，可以容纳硫，并为锂化过程中的体积膨胀提供空间。

上述自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，包括以下步骤：

第一步，制备预聚体 A

室温下，将二胺溶于溶剂中，配备浓度 0.15-0.20mol/L 二胺溶液，剧烈搅拌下分批次加入与溶液中二胺等质量的聚乙烯吡咯烷酮（PVB），待其溶解后加入与溶液中二胺等摩尔的二酐，室温下预聚合 8-10h, 得到黄色的聚酰胺酸溶液。所述二胺为 4,4'-二氨基二苯醚（ODA）；所述二酐为 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐（BTDA）或 1,4,5,8-萘四甲酸酐（NTCDA）；所述溶剂为 1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）。

第二步，制备多孔聚酰胺酸颗粒 B

将上述聚酰胺酸溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，将反应釜至于烘箱中，170-200℃下反应 6-10h，冷却至室温后，过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒 B；

第三步，制备多孔聚酰亚胺颗粒 C 并碳化

在惰性气体保护下，将第二步得到的固体多孔聚酰胺酸颗粒 B 在 350℃-400℃下高温煅烧 1 小时，进行脱水闭环，形成聚酰亚胺颗粒 C。所述惰性气体为氮气或者氩气；所述的升温速率为 3-5℃/min。

第四步，制备多孔碳球 D

在惰性气体保护下，将第三步得到的聚酰亚胺颗粒 C 在 800-1000℃高温煅烧维持 1-3h，得到多孔碳球 D。所述惰性气体为氮气或者氩气；所述的升温速率为 3-5℃/min。

第五步，制备碳硫复合材料

将升华硫完全溶于溶剂中，再在溶剂中加入多孔碳球 D，室温下搅拌至溶液挥发完全后，在 155℃下进行熔融充硫 10-12 小时后得到碳硫复合材料 C/S，即为自组装聚酰亚胺多孔材料。所述的溶剂为二硫化碳（CS₂），甲苯。

上述自组装聚酰亚胺多孔材料应用于锂硫电池领域，用于制备锂硫电池正极材料。制备锂硫电池正极材料的具体步骤为：将聚偏氟乙烯 PVDF 溶于适量的 NMP 中，然后将自组装聚酰亚胺多孔材料和超导炭黑 super P 和分散于 PVDF 的 NMP 溶液中，并搅拌 6h 混合均匀后制得正极浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，60℃真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片。所述的自组装聚酰亚胺多孔材料、超导炭黑（super P）、聚偏氟乙烯（PVDF）的质量比为 8:1:1。

组装锂硫电池的步骤为：将锂硫电池正极材料、聚丙烯微孔隔膜、负极锂

片按顺序组装成电池并滴加适量电解液。1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 和 0.2M LiNO₃ 溶解于 1,3-二氧戊环 (DOL) /乙二醇二甲醚 (DME) 的混合溶液中得到电解液, 1,3-二氧戊环与乙二醇的体积比为 1:1。

本发明有以下有益效果:

1) 操作简单, 相较于模板法, 不需要进行刻蚀除去模板的过程。2) 反应条件温和, 不需要苛刻的反应条件。3) 仅仅通过反应时间以及反应物浓度的控制即可控制其形貌。4) 所合成的碳材料本身含有氮元素, 对于锂硫电池的多硫化物的穿梭有一定的抑制效应。5) 尺寸较大, 减小了接触电阻, 利于大倍率下充放电。

附图说明

图 1 是实施例 1 的扫描电镜图 (a 为局部图, b 为单个碳球);

图 2 是实施例 4 的扫描电镜图 (a 为局部图, b 为整体图);

图 3 是实施例 1 在 0.1C 下的首次充放电曲线;

图 4 是实施例 1 碳硫化合物的热重分析曲线。

具体实施方式

以下通过实施实例进一步详细说明本发明涉及的硫碳复合材料的制备方法及其性能, 但不构成对本发明的任何限制。

实施例 1

室温下, 将 0.200g 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 及等质量的 PVB 加入到 6.5ml DMF 溶液中, 剧烈搅拌使其分散均匀, 分批次加入 0.266g 1,4,5,8-萘四甲酸酐, 在室温下搅拌 10 小时。

将上述溶液转移至聚四氟乙烯衬套内, 并将反应釜至于烘箱中, 180℃ 下反应 10h, 冷却至室温, 经过滤、洗涤、干燥, 得到多孔聚酰胺酸颗粒。

将得到的聚酰亚胺酸颗粒置于管式炉中，在 N_2 氛围下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 400°C ，维持 1h，得到聚酰亚胺颗粒；继续以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C ，维持 1h，得到多孔碳球。

将 0.19g 单质硫溶于 40ml 甲苯中，称取 0.08g 上述碳材料，并将硫的甲苯溶液与碳材料进行混合，室温下搅拌至溶液挥发完全，并在 155°C 下维持 12h 得到碳硫复合材料 C/S。

本实例制备的锂硫电池正极材料用于制备锂硫电池，其具体操作步骤为：

A：正极极片的制备：

取上述电池正极材料 0.22g、super P 0.0268g、PVDF 0.0268g，将称得的 PVDF 溶于适量的 NMP 中，然后将正极材料和 super P 分散于 PVDF 的 NMP 溶液中并研磨 30min 混合均匀制得正极浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上， 60°C 真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片；

B：锂硫电池的制备：

将步骤 A 制得的正极极片、聚丙烯微孔隔膜、负极锂片按顺序组装成电池并滴加适量电解液：电解液为 1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 和 0.2M LiNO_3 溶解于 1,3-二氧戊环 (DOL) / 乙二醇二甲醚 (DME) (体积比为 1:1)。

实施例 2

室温下，将 0.4234g 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 及等质量的 PVB 加入到 13.2ml DMF 溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，分批次加入 0.6460g 1,4,5,8-萘四甲酸酐，在室温下搅拌 9 小时。

将上述溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，并将反应釜至于烘箱中， 180°C 下反应 10h，冷却至室温，并过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒。

将得到的聚酰亚胺酸颗粒置于管式炉中，在 N_2 氛围下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至

350℃，维持 1h,得到聚酰亚胺颗粒；继续以 3℃/min 升温至 800℃，维持 1h,得到多孔碳球。

将 0.3g 单质硫溶于 60ml 甲苯中，称取 0.3g 上述碳材料，并将硫的甲苯溶液与碳材料进行混合，室温下搅拌至溶液挥发完全，并在 155℃下维持 12h 得到碳硫复合材料 C/S。

本实例制备的锂硫电池正极材料用于制备锂硫电池，其具体操作步骤为：

A：正极极片的制备：

取上述电池正极材料 0.2804g、super P0.0349g、PVDF0.0349g，将称得的 PVDF 溶于适量的 NMP 中，然后将正极材料和 super P 和分散于 PVDF 的 NMP 溶液中并研磨 30min 混合均匀制得正极浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，60℃真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片；

B:锂硫电池的制备：

将步骤 A 制得的正极极片、聚丙烯隔膜、负极锂片按顺序组装成电池并滴加电解液：电解液为 1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI）和 0.2M LiNO₃ 溶解于体积比为 1:1 的 1,3-二氧戊环（DOL）/乙二醇二甲醚（DME）溶液中。

实施例 3

室温下，将 0.445g4,4-二氨基二苯醚（ODA）及等质量的 PVB 加入到 13ml1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，分批次加入 0.530g1,4,5,8-萘四甲酸酐加入上述溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，在室温下搅拌 10 小时。

将上述溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，并将反应釜至于烘箱中，180℃下反应 10h,冷却至室温，并过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒。

将得到的聚酰亚胺酸颗粒置于管式炉中，在 N₂ 氛围下以 3℃/min 升温至

350℃，维持 1h,得到聚酰亚胺颗粒；继续以 3℃/min 升温至 900℃，维持 3h,得到多孔碳球。

将 0.19g 单质硫溶于 40ml 甲苯中，称取 0.08g 上述碳材料，并将硫的甲苯溶液与碳材料进行混合，室温下搅拌至溶液挥发完全，并在 155℃下维持 12h 得到碳硫复合材料 C/S。

本实例制备的锂硫电池正极材料用于制备锂硫电池，其具体操作步骤为：

A：正极极片的制备：

取上述电池正极材料 0.22g、超导炭黑 0.0268g、PVDF0.0268g，将称得的 PVDF 溶于适量的 NMP 中，然后将正极材料和 super P 和分散于 PVDF 的 NMP 溶液中并研磨 30min 混合均匀制得正极浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，60℃真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片；

B:锂硫电池的制备：

将步骤 A 制得的正极极片、聚丙烯微孔隔膜、负极锂片按顺序组装成电池并滴加电解液：电解液为 1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 0.2M LiNO₃ 溶解于 1,3-二氧戊环 (DOL) /乙二醇二甲醚 (DME) (体积比为 1:1)。

实施例 4

室温下，将 0.2067g4,4-二氨基二苯醚 (ODA) 及等质量的 PVB 加入到 6.5mlDMF 溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，加入等质量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，分批次加入 0.3230g 的 3,3',4',4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)加入到上述溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，在室温下搅拌 10 小时。

将上述溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，并将反应釜至于烘箱中，180℃下反应 10h,冷却至室温，并过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒。

将得到的聚酰亚胺酸颗粒置于管式炉中，在 N₂ 氛围下以 3℃/min 升温至 350℃，维持 1h，得到聚酰亚胺颗粒；继续以 3℃/min 升温至 900℃，维持 3h，得到多孔碳球。

将 0.0518g 单质硫溶于 20ml 甲苯中，称取 0.1220g 上述碳材料，并将硫的甲苯溶液与碳材料进行混合，室温下搅拌至溶液挥发完全，并在 155℃ 下维持 12h 得到碳硫复合材料 C/S。

本实例制备的锂硫电池正极材料用于制备锂硫电池，其具体操作步骤为：

A：正极极片的制备：

取上述电池正极材料 0.1192g、超导炭黑 0.0145g、PVDF 0.0140g，将称得的 PVDF 溶于适量的 NMP 中，研磨 30min 混合均匀制得正极浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，60℃ 真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片；

B：锂硫电池的制备：

将步骤 A 制得的正极极片、聚丙烯微孔隔膜、负极锂片按顺序组装成电池并滴加电解液：电解液为 1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 和 0.2M LiNO₃ 溶解于 1,3-二氧戊环 (DOL) / 乙二醇二甲醚 (DME) (体积比为 1:1)。

实施例 5

室温下，将 0.4140g 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 及等质量的 PVB 加入到 13.3ml DMF 溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，加入等摩尔 0.413g 的聚乙烯吡咯烷酮，分批次加入 0.6460g 的 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 加入到上述溶液中，剧烈搅拌使分散均匀，在室温下搅拌 10 小时。

将上述溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，并将反应釜至于烘箱中，180℃ 下反应 10h，冷却至室温，并过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒。

将得到的聚酰亚胺酸颗粒置于管式炉中，在 N₂ 氛围下以 3°C/min 升温至 350°C，维持 1h，得到聚酰亚胺颗粒；继续以 3°C/min 升温至 1000°C，维持 3h，得到多孔碳。

将 0.1485g 单质硫溶于 40ml 甲苯中，称取 0.0636g 上述碳材料，并将硫的甲苯溶液与碳材料进行混合，室温下搅拌至溶液挥发完全，在 155°C 下维持 12h 得到碳硫复合材料 C/S。

本实例制备的锂硫电池正极材料用于制备锂硫电池，其具体操作步骤为：

A：正极极片的制备：

取上述材料 0.1394g、超导炭黑 0.0170g、PVDF 0.0172g，将称得的 PVDF 溶于适量的 NMP 中，然后将正极材料和 super P 分散于 PVDF 的 NMP 溶液中并搅拌 12h 制得浆料，用涂布机将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，60°C 真空干燥 12h，用压片机冲压成直径 12mm 的圆片，得到正极极片；

B：锂硫电池的制备：

将步骤 A 制得的正极极片、聚丙烯微孔隔膜、负极锂片按顺序组装成电池并滴加电解液：电解液为 1M 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 和 0.2M LiNO₃ 溶于 1,3-二氧戊环 (DOL) / 乙二醇二甲醚 (DME) (体积比为 1:1)。

1.一种自组装聚酰亚胺多孔材料，其特征在于，该自组装聚酰亚胺多孔材料以芳香族二酐和二胺为原料，在单一有机溶剂中利用分子的自组装形成分层的多孔聚酰亚胺颗粒，再经过高温碳化、冲硫过程，得到自组装聚酰亚胺多孔材料；所述的自组装聚酰亚胺多孔材料由聚酰亚胺片层组装而成，每个片层厚度为20-40nm，且片层之间存在 50-200nm 的孔隙；

冲硫过程后，硫单质存在于自组装聚酰亚胺多孔材料的孔隙之间，并附着在自组装聚酰亚胺多孔材料的片层上。

2.权利要求 1 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，其特征在于以下步骤：

第一步，制备预聚体 A

室温下，将二胺溶于溶剂中，配备浓度 0.15-0.20mol/L 的二胺溶液，剧烈搅拌下分批次加入与溶液中二胺等质量的聚乙烯吡咯烷酮 PVB，待其溶解后加入与溶液中二胺等摩尔的二酐；室温下预聚合 8-10h，得到黄色的聚酰胺酸溶液；

所述二胺为 4,4'-二氨基二苯醚；所述二酐为 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐或 1,4,5,8-萘四甲酸酐；

第二步，制备多孔聚酰胺酸颗粒 B

将上述聚酰胺酸溶液转移至聚四氟乙烯衬套内，将反应釜至于烘箱中，170-200℃下反应 6-10h，冷却至室温后，过滤、洗涤、干燥，得到多孔聚酰胺酸颗粒 B；

第三步，制备多孔聚酰亚胺颗粒 C 并碳化

在惰性气体保护下，将第二步得到的固体多孔聚酰胺酸颗粒 B 在 350℃-400℃下高温煅烧 1 小时，进行脱水闭环，形成聚酰亚胺颗粒 C；

第四步，制备多孔碳球 D

在惰性气体保护下，将第三步得到的聚酰亚胺颗粒 C 在 800-1000℃ 高温煅烧维持 1-3h，得到多孔碳球 D；

第五步，制备碳硫复合材料

将升华硫完全溶于溶剂 B 中，再在溶剂 B 中加入多孔碳球 D，室温下搅拌至溶液完全挥发后，在 155℃ 下进行熔融充硫 10-12 小时后得到碳硫复合材料 C/S，即为自组装聚酰亚胺多孔材料。

3. 根据权利要求 2 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，其特征在于，第一步中所述的溶剂 B 为二硫化碳、甲苯。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，其特征在于，第一步中所述的溶剂 A 为 1-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，其特征在于，第二步、第三步和第四步中所述惰性气体为氮气或者氩气；所述的升温速率为 3-5℃/min。

6. 根据权利要求 4 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料的制备方法，其特征在于，第二步、第三步和第四步中所述惰性气体为氮气或者氩气；所述的升温速率为 3-5℃/min。

7. 权利要求 1 所述的自组装聚酰亚胺多孔材料应用于锂硫电池领域，用于制备锂硫电池正极材料。

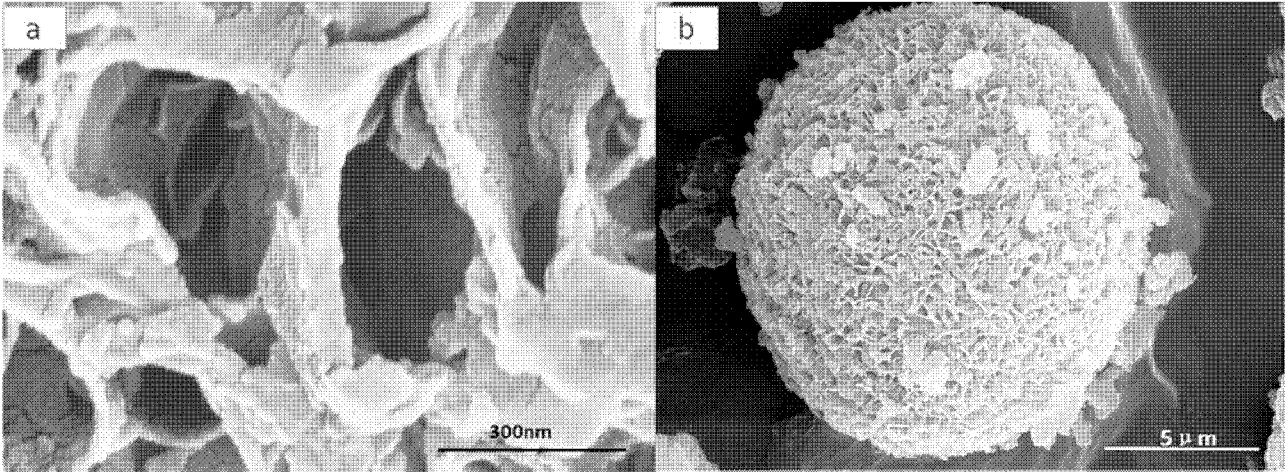


图 1

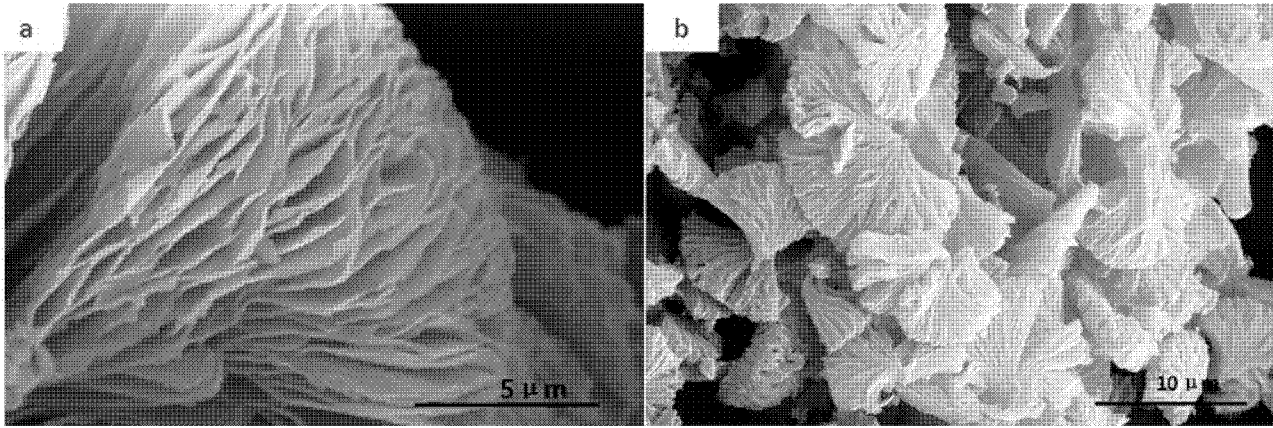


图 2

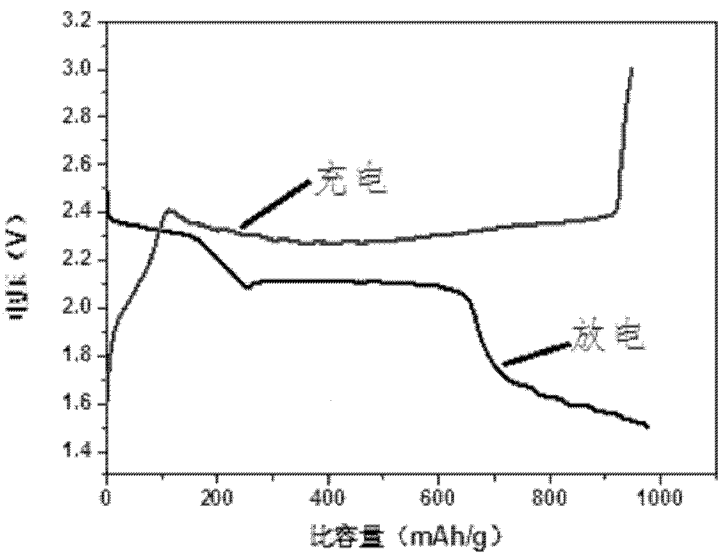


图 3

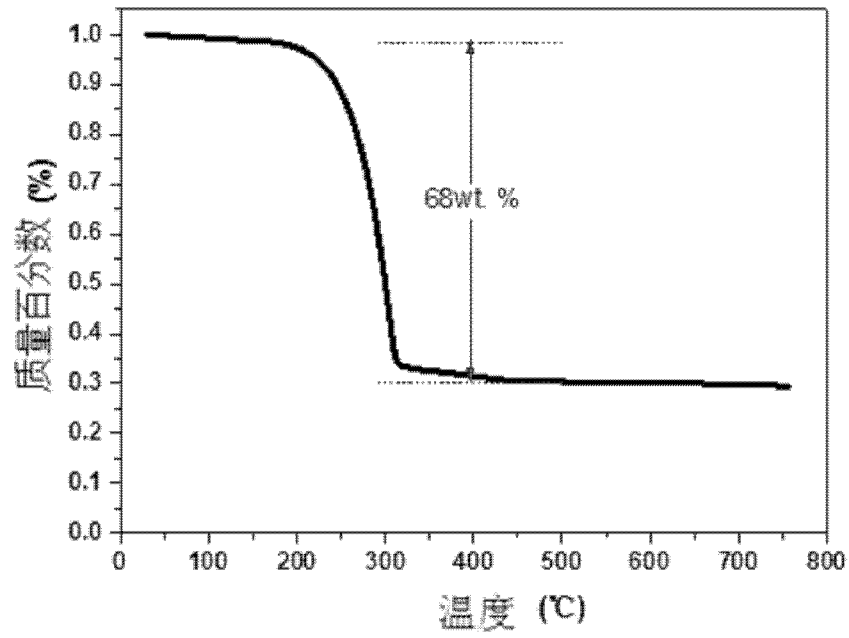


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/087659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, ISI, ELSEVIER: 聚酰亚胺, 自组装, 分层, 碳, 聚乙烯吡咯烷酮, polyimide, self assembly, hierarchical, carbon, PVP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106997947 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01 August 2017 (2017-08-01) claims 1-7	1-7
Y	CN 106340632 A (WENZHOU UNIVERSITY) 18 January 2017 (2017-01-18) description, paragraphs 6-33, and figures 1-3	1-7
Y	XU, Zhixiao et al. "Nitrogen-Doped Porous Carbon Superstructures Derived from Hierarchical Assembly of Polyimide Nanosheets" <i>Advanced Materials</i> , Vol. 28, No. (10), 11 January 2016 (2016-01-11), ISSN: 0935-9648, pages 1981-1985	1-7
Y	HAN, Xiaoqi et al. "Nitrogen-Doped Carbonized Polyimide Microsphere as a Novel Anode Material for High Performance Lithium Ion Capacitors" <i>Electrochimica Acta</i> , Vol. vol. 196, 03 March 2016 (2016-03-03), ISSN: 0013-4686, pages 604-605	2-6
Y	CN 106159205 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 November 2016 (2016-11-23) description, paragraphs 4-37	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2018

Date of mailing of the international search report

27 August 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/087659

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105336930 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 17 February 2016 (2016-02-17) entire document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/087659

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106997947	A	01 August 2017	None	
CN	106340632	A	18 January 2017	None	
CN	106159205	A	23 November 2016	None	
CN	105336930	A	17 February 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/087659

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, ISI, ELSEVIER: 聚酰亚胺, 自组装, 分层, 碳, 聚乙烯吡咯烷酮, polyimide, self assembly, hierarchical, carbon, PVP

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106997947 A (大连理工大学) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 权利要求1-7	1-7
Y	CN 106340632 A (温州大学) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书6-33段, 图1-3	1-7
Y	Zhixiao Xu 等. "Nitrogen-Doped Porous Carbon Superstructures Derived from Hierarchical Assembly of Polyimide Nanosheets" ADVANCED MATERIALS, 第28卷, 第10期, 2016年 1月 11日 (2016 - 01 - 11), ISSN: 0935-9648, 第1981-1985页	1-7
Y	Xiaoqi Han等. "Nitrogen-doped carbonized polyimide microsphere as a novel anode material for high performance lithium ion capacitors" Electrochimica Acta, 第196卷, 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03), ISSN: 0013-4686, 第604-605页	2-6
Y	CN 106159205 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2016年 11月 23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第4-37段	1-7

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 8月 20日

国际检索报告邮寄日期

2018年 8月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

高瑜

电话号码 62089424

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105336930 A (浙江理工大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/087659

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	106997947	A	2017年 8月 1日	无	
CN	106340632	A	2017年 1月 18日	无	
CN	106159205	A	2016年 11月 23日	无	
CN	105336930	A	2016年 2月 17日	无	