



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103050689 B

(45) 授权公告日 2015.04.08

(21) 申请号 201110315473.7

实验部分 1.1 和 1.2.

(22) 申请日 2011.10.17

赖超等.“高容量硫 / 碳复合正极材料”.《化学进展》.2011, 第 23 卷 (第 2/3 期), 全文.

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

审查员 曹兴丽

(72) 发明人 张华民 王美日 张益宁 钟和香
王倩 李婧

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002
代理人 马驰

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

(56) 对比文件

CN 101613096 A, 2009.12.30, 说明书第 1 页
倒数第 1 段 – 第 3 页第 5 段, 第 4 页第 4–5 段.

CN 101613096 A, 2009.12.30, 全文.

CN 102208608 A, 2011.10.05, 全文.

张文华等.“硫 / 介孔碳复合正极材料的制备
与表征”.《电化学》.2010, 第 16 卷 (第 1 期),

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种金属掺杂的碳硫复合物及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种金属掺杂的碳硫复合物及其制备和应用, 其以含碳有机物为碳源, 与金属盐溶液共混后添加模板剂, 经高温焙烧、热熔充硫后制备而成。在制备过程中, 在碳化过程中同时掺入金属元素, 不仅能使碳材料形成更丰富的孔结构, 提高碳材料在碳化过程中的孔体积和比表面积, 增加了活性物质硫的反应场所, 而且降低了碳材料石墨化温度, 在提高活性物质硫担载量的同时也增强了碳材料本身的稳定性。

B

CN 103050689

1. 一种金属掺杂的碳硫复合物在锂硫电池中的应用,其特征在于:

所述金属掺杂的碳硫复合物应用于锂硫电池正极中,所述金属掺杂的碳硫复合物是以含碳有机物为碳源,与金属盐溶液共混后添加模板剂,经高温焙烧、热熔充硫后制备而成,其中模板剂为 CaCO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 中的一种或二种以上的混合物;其按如下步骤制备而成:

(1) 将含碳有机物与金属盐于溶剂中共混得到溶液 A,含碳有机物与金属盐的质量比为 (50:1) ~ 1;

(2) 向溶液 A 中添加模板剂,于室温~90℃下搅拌均匀后经干燥处理得到 B;含碳有机物与模板剂的质量比为 1:(1 ~ 5);

(3) 将 B 于 800 ~ 1200℃惰性气体保护下热处理 1 ~ 5 小时,得到 C;

(4) 将 C 在无机酸溶液浸泡、清洗、干燥,得到粉末 D;

(5) 将粉末 D 与单质硫按质量比为 1:1 ~ 1:10 混合均匀后,120 ~ 180℃条件下保温至少 2h,冷却至室温得到金属掺杂的碳硫复合物;步骤(5)中粉末 D 与单质硫的处理过程在减压条件下进行,真空度为 -0.1 ~ 0.03MPa。

2. 按照权利要求 1 所述的应用,其特征在于:步骤(1)的溶液 A 中还添加有表面活性剂,其中表面活性剂与溶剂的质量比为 1:(5 ~ 20)。

3. 按照权利要求 2 所述的应用,其特征在于:

所述含碳有机物为蔗糖、酚醛树脂、石油沥青、三聚氰胺中的一种或两种以上;表面活性剂为聚醚类表面活性剂中的一种或二种以上的混合物。

4. 按照权利要求 1 所述的应用,其特征在于:

所述溶剂为乙二醇、异丙醇、乙醇、甲醛、水中的一种或二种以上;

所述无机酸为氢氟酸、硫酸、硝酸、磷酸或盐酸中的一种或两种以上,其浓度为 0.5~5M;

所述惰性气体为氮气、氩气或氦气。

5. 按照权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述金属盐为 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ir、V、Cr、Mn、Zr、W 中的一种或二种以上的可溶性盐;金属盐于溶液 A 中的浓度为 1 ~ 50wt%。

6. 按照权利要求 5 所述的应用,其特征在于:可溶性盐为金属的硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、醋酸盐、卤化物、二亚硝基二胺盐、乙酰丙酮化物、或大环络合物卟啉化物、酞箐化物中的一种或二种以上可溶性盐。

7. 按照权利要求 1 所述的应用,其特征在于:

120 ~ 180℃热处理后选在惰性气体保护条件下继续升温至 230 ~ 300℃热处理 1 ~ 5h。

一种金属掺杂的碳硫复合物及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池领域，特别涉及锂硫电池用正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂硫二次锂电池是目前已知的锂离子电池中具有较高理论放电容量的电池体系之一。在电池正极中，单质硫自然资源丰富，价格便宜，环境友好。单质硫密度为 1.96g/cm^3 ，理论比容量达 1675mAh/g ，是目前人们所了解的正极材料中比容量最高的正极活性物质之一。基于金属锂为负极、单质硫为正极的Li-S电池(Lithium Sulfur Cell)具有比能量高(理论值为 2600Wh/kg)、成本低、对环境友好的特点，可满足市场对化学电源轻、小以及低成本和无毒的要求。目前已有锂硫电池产品面世，其中美国Sion Power公司的产品，比能量可达 350Wh/kg ，相当于锂离子电池的1.5倍。

[0003] 然而，由于硫的电化学惰性和循环稳定性差，其实际应用受到限制。硫的电化学反应的中间产物易溶于电解液，造成活性物质大量流失，降低电极容量，并且使电解液粘度增大，离子导电性下降，电极性能衰退。可溶性多硫化物的“Shuttle”效应导致电池充放电效率降低，电极容量利用率低，而不溶性硫化锂在电极表面的沉积和团聚，破坏了电极结构，降低了电池的循环性能。

[0004] 为解决这一关键问题，近年来围绕解决硫电极的循环稳定性进行了大量探索研究。其中，硫正极材料的改性是解决硫电极容量利用率低、循环性差的有效措施之一。硫正极材料改性主要是在单质硫中引入基质材料，使基质材料与单质硫形成的复合材料具有良好的导电性。引入的基质材料要具备三个条件：一是基质材料具有良好的导电性；二是硫单质可以在基质材料上能均匀分散，以确保活性物质的高利用率；三是引入的基质材料要对硫及多硫化物的溶解具有限制作用。从目前研究现状看，达到该目标的关键在于正极采用的碳材料的性能，若采用的碳材料具有多孔结构的同时又具有较好的导电性能，那么将有助于硫利用率的最大化。并且，在硫和碳的复合工艺方面若有所改进，使所制备的碳硫复合物中硫单质均匀的分散于碳材料的孔中，并与碳载体紧密结合，将有利于提升锂硫电池的循环性能。

[0005] 中国专利200910241977.1提供了一种锂硫电池正极复合材料及其制备方法，但由于其制备过程需要在密封地可抽真空的球磨罐中进行，工艺上比较繁琐，限制了其发展。

[0006] 中国专利200710122444.2公开了一种以明胶作为黏合剂的锂硫电池正极极片及其制备方法。但因其价格问题，限制了其发展。

[0007] 中国专利200810098039.6公开了一种用于锂硫电池的新型碳硫复合物及其制备方法。因所采用的碳材料为大孔碳材料，不利于活性物质硫的纳米化，影响锂硫电池的放电性能。

[0008] 中国专利201010513866.4公开了一种锂硫电池正极的制备方法，因其采用溅射装置，工艺上比较繁琐，限制了其发展。

发明内容

[0009] 本发明针对上述情况，提供了一种用金属掺杂的碳硫复合物及其制备方法和应用。在合成碳硫复合物的过程中，同时添加金属元素，然后经过高温热解、热熔充硫，最终得到金属掺杂的碳硫复合物。

[0010] 为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

[0011] 所述碳硫复合物以含碳有机物为碳源，与金属盐溶液共混后添加模板剂，经高温焙烧、热熔充硫后制备而成。

[0012] 其按如下过程制备而成：

[0013] (1) 将含碳有机物与金属盐于溶剂中室温～50℃搅拌0.5～3h共混得到溶液A，含碳有机物与金属盐的质量比为50：1～1，其中溶液A中可选择添加表面活性剂，表面活性剂与溶剂的质量比为1：(5～20)；

[0014] (2) 向溶液A中添加模板剂，于室温～90℃下搅拌3～8h后经干燥处理得到B；含碳有机物与模板剂的质量比为1：(1～5)；

[0015] (3) 将B于800～1200℃惰性气体保护下热处理1～5小时，得到C；其中可选择在300～400℃惰性气体保护条件下预处理2～6小时，升温速率为1～10℃/min；

[0016] (4) 将C在无机酸溶液浸泡、清洗、干燥，得到粉末D；

[0017] (5) 将粉末D与单质硫按质量比为1：1～1：10混合均匀后，120～180℃条件下保温至少2h，冷却至室温得到金属掺杂的碳硫复合物；其中，黑色粉末E与单质硫的处理过程可选在减压条件下，真空度为-0.1～0.03MPa；120～160℃热处理后也可在惰性气体保护条件下继续升温至230～300℃热处理1～5h。

[0018] 所述含碳有机物为蔗糖、热酚醛树脂、石油沥青、三聚氰胺中的一种或两种以上；表面活性剂为聚醚类表面活性剂中的一种或几种的混合物；模板剂为CaCO₃、MgO、Al₂O₃中的一种或几种的混合物；

[0019] 所述溶剂为乙二醇、异丙醇、乙醇、甲醛、水中的一种或二种以上；

[0020] 所述无机酸为氢氟酸、硫酸、硝酸、磷酸或盐酸中的一种或两种以上，其浓度为0.5～5M；

[0021] 所述惰性气体为氮气、氩气或氦气；

[0022] 所述金属盐为Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ir、V、Cr、Mn、Zr、W中的一种或二种以上的可溶性盐；金属盐于溶液A中的浓度为1～50wt%。可溶性盐为金属的硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、醋酸盐、卤化物、二亚硝基二胺盐、乙酰丙酮化物、或大环络合物卟啉化物、酞箐化物中的一种或二种以上可共溶性盐。

[0023] 所述碳硫复合物的应用领域为锂硫电池正极。

[0024] 本发明与现有技术相比具有如下优点：

[0025] (1) 提供了一种新的金属掺杂碳硫复合物的制备方法，即在碳化过程中掺入金属元素，不仅能使碳材料形成更丰富的孔结构，提高了碳材料在碳化过程中的孔体积和比表面积，增加了活性物质硫的反应场所，而且降低了碳材料石墨化温度，在提高活性物质硫担载量的同时也增强了碳材料本身的稳定性；

[0026] (2) 对碳硫混合物进行热熔处理，不仅能将对碳硫反应不利的小孔中的气体去除掉而且还能使活性物质硫更均匀地分布于碳材料的孔中，增强了碳硫复合物的导电性，减

小了反应电阻,提高了锂硫电池的比容量及循环稳定性;

[0027] (3) 使用了价格低廉的反应单体,产品成本低;

[0028] (4) 使用了模板剂,保证了形成的碳材料具有孔结构均一的特征,使用了表面活性剂,为形成比表面积大、孔容高的碳材料提供了保障;

[0029] (5) 制备方法简单,生产设备常规,适合大规模生产。

附图说明

[0030] 图 1 为本发明制备的碳硫复合物充放电曲线;其电极面积为 1cm^2 ,负极为锂片,微孔膜为隔膜,组装成扣式电池,测试电池性能,放电电密为 0.4mA/cm^2 ,充放电截至电压范围: $1.5\text{V} \sim 2.8\text{V}$;

[0031] 图 2 为本发明制备的碳硫复合物的电化学图;以锂为对电极及参比电极,测试炭硫复合物的电化学性能,扫速为 0.1mV/S ,电压范围: $0.5\text{V} \sim 3.0\text{V}$;

[0032] 图 3 为本发明制备的碳硫复合物的阻抗图;以锂为对电极及参比电极,干扰电压 5mV ,频率范围: $5 \times 10^6 \sim 0.1\text{Hz}$;

[0033] 图 4 为本发明制备的碳硫复合物的孔结构分布图,在液氮条件下测试,相对压力范围为 $P/P_0 = 0 \sim 1$ 。

具体实施方式

[0034] 下面通过实施例对本发明作详细描述,但是本发明不仅限于实施例。

实施例 1

[0036] 将 1.0g 三嵌段共聚物 (F127) 与 5.0g 乙醇均匀混合后,加入 1.0g 0.2M 稀盐酸溶液,室温搅拌 0.5h ,使其充分溶解,形成透明溶液 A;向溶液 A 中加入 0.5g 酚醛树脂及 0.05g 硝酸钴,继续搅拌 0.5h ,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 氧化镁,室温继续搅拌 3h ,使之形成溶液 C;将溶液 C 均匀涂在玻璃板上,室温挥发 3h 后,在 80°C 处理 12h ,形成柔软的薄膜 D;将薄膜 D 于 300°C 惰性气体保护条件下热处理 2h , 800°C 惰性气体保护条件下热处理 1h ,得到固体粉末 E,其中升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,将固体粉末 E 在 0.5M 的稀酸溶液中浸泡 24h ,清洗、干燥,得到黑色粉末 F;将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 $1:1$ 混合均匀后,置于管式炉中,真空度为 -0.1MPa 、 120°C 条件下保温 2h ,惰性气体保护条件下升温至 240°C ,保温 2h ,冷却至室温,得到本发明的钴掺杂碳硫复合物,标记为 Co-C-S。

实施例 2

[0038] 将 1.0g F127 与 20.0g 乙醇均匀混合后,加入 1.0g 稀盐酸溶液,室温搅拌 3h ,使其充分溶解,形成透明溶液 A;向溶液 A 中加入 0.5g 酚醛树脂及 0.05g 硝酸镍溶液,继续搅拌 0.5h ,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 氧化铝, 90°C 回流搅拌 8h ,使之形成溶液 C;将溶液 C 均匀涂在玻璃板上,室温挥发 12h 后,在 100°C 处理 48h ,形成柔软的薄膜 D;将薄膜 D 于 400°C 惰性气体保护条件下热处理 6h , 1200°C 惰性气体保护条件下热处理 5h ,得到固体粉末 E,其中升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,将固体粉末 E 在 5M 的稀酸溶液中浸泡 50h ,清洗、干燥,得到黑色粉末 F;将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 $1:5$ 混合均匀后,置于管式炉中,真空度为 -0.03MPa 、 160°C 条件下保温 10h ,惰性气体保护条件下升温至 300°C ,保温 5h ,冷却至室温,得到本发明的镍掺杂碳硫复合物,标记为 Ni-C-S。

[0039] 实施例 3

[0040] 将 1.0g F127 与 10.0g 乙醇均匀混合后,加入 1.0g 稀盐酸溶液,室温搅拌 1h,使其充分溶解,形成透明溶液 A;向溶液 A 中加入 1.0g 酚醛树脂及 0.1g 醋酸铜,继续搅拌 0.5h,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙,40℃搅拌 4.5h,使之形成溶液 C;将溶液 C 均匀涂在玻璃板上,室温挥发 12h 后,在 100℃处理 24h,形成柔软的薄膜 D;将薄膜 D 于 350℃惰性气体保护条件下热处理 3 小时,900℃惰性气体保护条件下热处理 2 小时,得到固体粉末 E,其中升温速率为 5℃ /min,将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时,清洗、干燥,得到黑色粉末 F;将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后,置于管式炉中,真空度为 -0.1MPa、150℃条件下保温 5h,惰性气体保护条件下升温至 270℃,保温 1h,冷却至室温,得到本发明的铜掺杂碳硫复合物,标记为 Cu-C-S。

[0041] 其电池放电性能曲线如图 1 所示,电化学性能曲线如图 2 所示,阻抗性能曲线如图 3 所示。由图 1 可见,添加金属的碳硫复合物其放电容量为 1337mAh/g-S,比未加金属的碳硫复合物的放电容量高 200mAh/g-S。推测可能是添加金属形成的碳材料具有更高的比表面和更高的孔容,单质硫在此种碳材料中具有更均匀的分布,且形成的碳硫复合物中碳与硫具有更紧密的结合力,使该材料具有更好的导电性、更好的循环稳定性,以及具有更高的比容量。这一推论也可以从图 2 及图 3 看出添加金属的碳材料具有更小的过电位,且其电荷转移电阻也较未添加金属的碳硫复合物小近一倍。

[0042] 实施例 4

[0043] 将 1.0g 蔗糖及 0.1g 硝酸铜与 3ml 水混合,持续搅拌 0.5h,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙,80℃搅拌 4h,使之形成粘稠溶液 C;将溶液 C 在 100℃处理 24h,然后在 900℃惰性气体保护条件下热处理 5 小时,得到固体粉末 E,其中升温速率为 2℃ /min,将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时,清洗、干燥,得到黑色粉末 F;将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后,置于管式炉中,真空度为 -0.1MPa、150℃条件下保温 5h,惰性气体保护条件下升温至 270℃,保温 1h,冷却至室温,得到本发明的铜掺杂碳硫复合物。其孔径分布曲线如图 4 所示,由图可知,该材料的孔主要集中分布在 3-4nm 及 50nm 左右。

[0044] 实施例 5

[0045] 将 1.0g 环氧乙烷 - 环氧丙烷 - 环氧乙烷 (P123) 与 10.0g 水均匀混合后,加入 1.0g 稀硫酸溶液,室温搅拌 5h,使其充分溶解,形成透明溶液 A;向溶液 A 中加入 1.0g 蔗糖及 0.1g 偏钼酸胺,继续搅拌 0.5h,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙,80℃搅拌 5h,使之形成溶液 C;100℃处理 24h 后,900℃惰性气体保护条件下热处理 5 小时,得到固体粉末 E,其中升温速率为 2℃ /min,将固体粉末 E 在 0.5M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时,清洗、干燥,得到黑色粉末 F;将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后,置于管式炉中,真空度为 -0.1MPa、150℃条件下保温 5h,惰性气体保护条件下升温至 270℃,保温 1h,冷却至室温,得到本发明的钨掺杂碳硫复合物。

[0046] 实施例 6

[0047] 将 1.0g P123 与 10.0g 水均匀混合后,加入 1.0g 稀硫酸溶液,室温搅拌 5h,使其充分溶解,形成透明溶液 A;向溶液 A 中加入 1.0g 蔗糖及 0.1g 偏钼酸胺,继续搅拌 0.5h,使之形成均匀的溶液 B;向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙,80℃搅拌 5h,使之形成溶液 C;100℃ 处

理 24h 后, 900℃ 惰性气体保护条件下热处理 5 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 2℃ / min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的钼掺杂碳硫复合物。

[0048] 实施例 7

[0049] 将 1.0g F127 与 8.0g 乙醇均匀混合后, 加入 1.0g 稀盐酸溶液, 室温搅拌 2h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 蔗糖及 0.1g 醋酸铜及 0.1g 硝酸钴, 继续搅拌 0.5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙, 40℃ 搅拌 4.5h, 使之形成溶液 C; 将溶液 C 均匀涂在玻璃板上, 室温挥发 12h 后, 在 100℃ 处理 24h, 形成柔软的薄膜 D; 将薄膜 D 于 350℃ 惰性气体保护条件下热处理 3 小时, 800℃ 惰性气体保护条件下热处理 2 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ /min, 将固体粉末 E 在 5M 的稀硫酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 1 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、155℃ 条件下保温 12h, 冷却至室温, 得到本发明的铜钴掺杂碳硫复合物。

[0050] 实施例 8

[0051] 将 1.0g F127 与 8.0g 乙醇均匀混合后, 加入 1.0g 稀盐酸溶液, 室温搅拌 2h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 蔗糖及 0.1g 醋酸铜及 0.1g 硝酸镍, 继续搅拌 0.5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙, 40℃ 搅拌 4.5h, 使之形成溶液 C; 将溶液 C 均匀涂在玻璃板上, 室温挥发 12h 后, 在 100℃ 处理 24h, 形成柔软的薄膜 D; 将薄膜 D 于 350℃ 惰性气体保护条件下热处理 3 小时, 800℃ 惰性气体保护条件下热处理 2 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ /min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的铜镍掺杂碳硫复合物。

[0052] 实施例 9

[0053] 将 1.0g F127 与 8.0g 乙醇均匀混合后, 加入 1.0g 稀盐酸溶液, 室温搅拌 2h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 蔗糖及 0.1g 醋酸钴及 0.1g 硝酸镍, 继续搅拌 0.5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 2g 碳酸钙, 40℃ 搅拌 4.5h, 使之形成溶液 C; 将溶液 C 均匀涂在玻璃板上, 室温挥发 12h 后, 在 100℃ 处理 24h, 形成柔软的薄膜 D; 将薄膜 D 于 350℃ 惰性气体保护条件下热处理 3 小时, 800℃ 惰性气体保护条件下热处理 2 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ /min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的钴镍掺杂碳硫复合物。

[0054] 实施例 10

[0055] 将 1.0g F127 与 10.0g 水均匀混合后, 加入 1.0g 稀盐酸溶液, 38℃ 搅拌 3h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 酚醛树脂及 0.1g 钼酸胺及 0.1g 偏钨酸胺, 继续搅拌 5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 2g 氧化镁, 80℃ 搅拌 4h, 在 100℃

处理 24h, 900℃ 惰性气体保护条件下热处理 5 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ / min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀氢氟酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的钼钨掺杂碳硫复合物。

[0056] 实施例 11

[0057] 将 1.0g F127 与 10.0g 乙醇均匀混合后, 加入 5.0g 稀盐酸溶液, 室温搅拌 1h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 酚醛树脂及 0.1g 醋酸铜, 继续搅拌 0.5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 5g 碳酸钙, 40℃ 搅拌 4.5h, 使之形成溶液 C; 将溶液 C 均匀涂在玻璃板上, 室温挥发 12h 后, 在 100℃ 处理 24h, 形成柔软的薄膜 D; 将薄膜 D 于 350℃ 惰性气体保护条件下热处理 3 小时, 900℃ 惰性气体保护条件下热处理 2 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ / min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的铜掺杂碳硫复合物。

[0058] 实施例 12

[0059] 将 1.0g F127 与 10.0g 乙醇均匀混合后, 加入 1.0g 稀盐酸溶液, 室温搅拌 1h, 使其充分溶解, 形成透明溶液 A; 向溶液 A 中加入 1.0g 石油沥青及 0.1g 醋酸钴, 继续搅拌 0.5h, 使之形成均匀的溶液 B; 向溶液 B 中添加 1g 氧化铝, 40℃ 搅拌 4.5h, 使之形成溶液 C; 将溶液 C 均匀涂在玻璃板上, 室温挥发 12h 后, 在 100℃ 处理 24h, 形成柔软的薄膜 D; 将薄膜 D 于 350℃ 惰性气体保护条件下热处理 3 小时, 900℃ 惰性气体保护条件下热处理 2 小时, 得到固体粉末 E, 其中升温速率为 5℃ / min, 将固体粉末 E 在 2M 的稀盐酸溶液中浸泡 50 小时, 清洗、干燥, 得到黑色粉末 F; 将黑色粉末 F 与单质硫按质量比为 1 : 4 混合均匀后, 置于管式炉中, 真空度为 -0.1MPa、150℃ 条件下保温 5h, 惰性气体保护条件下升温至 270℃, 保温 1h, 冷却至室温, 得到本发明的钴掺杂碳硫复合物。

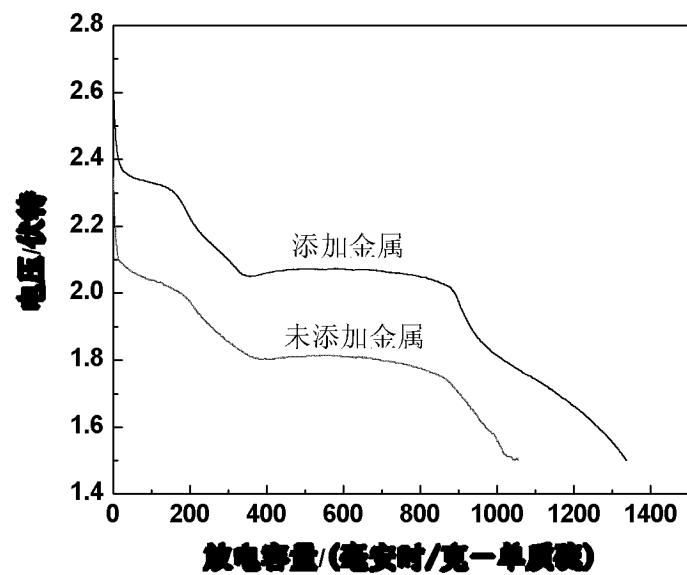


图 1

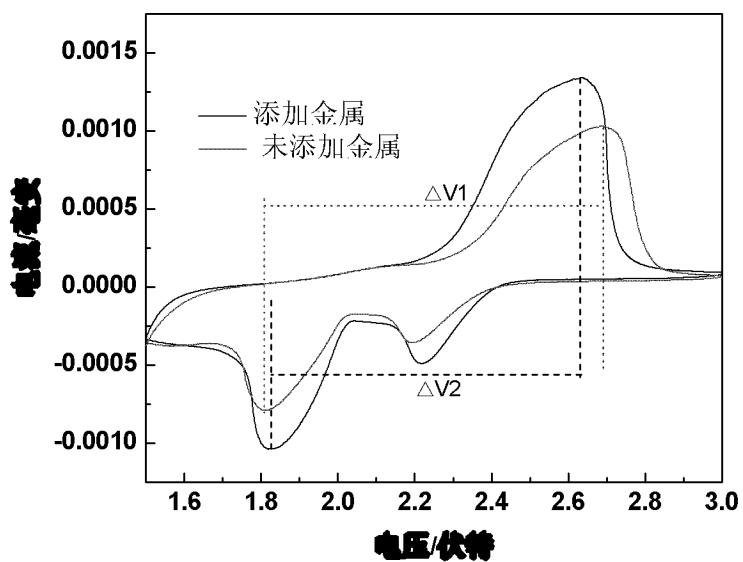


图 2

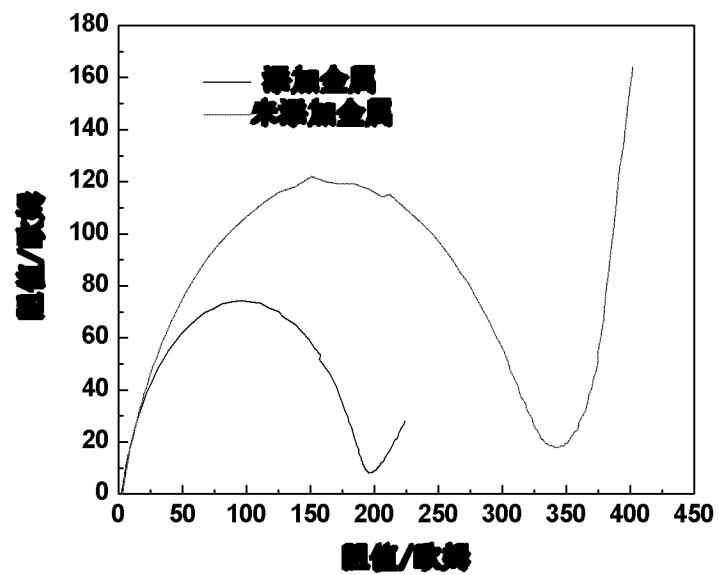


图3

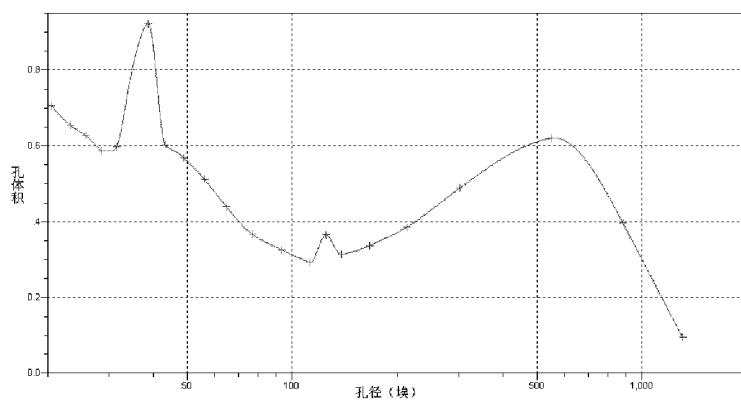


图4