

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520141151514UDC _____

廈門大學

硕士学位论文

多孔金属氧（硫）化物负极材料的制备
及锂电性能研究

Controlled Preparation of porous metallic oxide (sulfide)
based anode materials for lithium-ion batteries

周琪

指导教师姓名: 匡勤副教授

谢兆雄教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2017 年月

论文答辩日期: 2017 年月

学位授予日期: 2017 年月

答辩委员会主席:

评阅人:

2017年6月



**Controlled Preparation of porous metallic oxide (sulfide)
based anode materials for lithium-ion batteries**

A Thesis Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Qi Zhou

Supervised by

Prof. Zhaoxiong Xie

Assoc. Prof. Qin Kuang

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2017

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(郑兰荪院士、谢兆雄)课题(组)的研究成果,获得(郑兰荪院士、谢兆雄教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(谢兆雄教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年月日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于年月日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年月

目录

| | |
|--|-----|
| 摘要 | I |
| Abstract | III |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 锂离子电池的简介 | 1 |
| 1.2.1 锂离子电池的正极 | 1 |
| 1.2.2 锂离子电池的电解液 | 2 |
| 1.2.3 锂离子电池的隔膜 | 2 |
| 1.2.4 锂离子电池的负极 | 3 |
| 1.3 锂离子电池负极材料的设计 | 10 |
| 1.3.1 形貌结构的设计调控 | 10 |
| 1.3.2 掺杂调控改性 | 11 |
| 1.3.3 表面修饰（包覆）改性 | 13 |
| 1.4 本论文的选题背景与主要内容 | 13 |
| 参考文献 | 15 |
| 第二章 MnZnO _x @rGO 多孔纳米材料的合成及其性能研究 | 27 |
| 2.1 前言 | 27 |
| 2.2 实验部分 | 28 |
| 2.2.1 实验试剂 | 28 |
| 2.2.2 实验步骤 | 29 |
| 2.2.3 仪器表征 | 29 |
| 2.2.4 锂电性能测试 | 30 |
| 2.3 实验结果与讨论 | 31 |
| 2.3.1 0.4MnZnO _x @rGO 多孔纳米材料的合成及表征 | 31 |
| 2.3.2 0.4MnZnO _x @rGO 多孔纳米材料的锂电性能测试 | 35 |
| 2.3.3 不同 Mn 含量的 MnZnO _x @rGO 多孔纳米材料的合成及表征 | 37 |
| 2.3.4 不同 Mn 含量的 MnZnO _x @rGO 多孔纳米材料的锂电性能测试 | 40 |
| 2.4 本章小结 | 41 |
| 参考文献 | 42 |
| 第三章 Co _x Zn _y S@C 多孔复合纳米材料的制备及其性能研究 | 48 |
| 3.1 前言 | 48 |
| 3.2 实验部分 | 49 |
| 3.2.1 实验试剂 | 49 |
| 3.2.2 实验步骤 | 49 |
| 3.2.3 仪器表征 | 50 |
| 3.2.4 锂电性能测试 | 51 |
| 3.3 实验结果与讨论 | 51 |
| 3.3.1 Co _x Zn _y S@C-Ar 多孔纳米材料的合成及表征 | 51 |
| 3.3.2 Co _x Zn _y S@C-Ar 多孔纳米材料的锂电性质测试 | 57 |
| 3.3.3 Co _x Zn _y S@C-H ₂ 多孔纳米材料的合成及表征 | 61 |
| 3.3.4 Co _x Zn _y S@C-H ₂ 多孔纳米材料的锂电性能测试 | 67 |

| | |
|--------------------------|----|
| 3.4 本章小结 | 71 |
| 参考文献 | 72 |
| 第四章总结与展望 | 77 |
| 4.1 总结 | 77 |
| 4.2 展望 | 78 |
| 附录:攻读硕士期间发表的 SCI 论文..... | 79 |
| 致谢 | 80 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

| | |
|---|-----|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | III |
| Chapter I Introduction | 1 |
| 1.1 Foreword | 1 |
| 1.2 Brief introduction about lithium ion battery | 1 |
| 1.2.1 Positive electrode of lithium ion battery..... | 1 |
| 1.2.2 The electrolyte for lithium ion battery..... | 2 |
| 1.2.3 The separator for lithium ion battery..... | 2 |
| 1.2.4 Negative electrode of lithium ion battery..... | 3 |
| 1.3 Modification of anode materials for lithium ion batteries | 10 |
| 1.3.1 Design and control of morphology and structure..... | 10 |
| 1.3.2 Doping optimization..... | 11 |
| 1.3.3 Optimization of surface modification..... | 13 |
| 1.4 Objectives and contents of this dissertation | 13 |
| References | 15 |
| Chapter II The synthesis of porous MnZnO_x@rGO and properties | 27 |
| 2.1 Foreword | 27 |
| 2.2 Experimental Section | 28 |
| 2.2.1 Reagents..... | 28 |
| 2.2.2 Synthesis..... | 29 |
| 2.2.3 Instrument..... | 29 |
| 2.2.4 Lithium ion battery test..... | 30 |
| 2.3 Results and discussion | 31 |
| 2.3.1 Preparation and characterizations of porous 0.4MnZnO _x @rGO..... | 31 |
| 2.3.2 The performance of lithium-ion battery..... | 35 |
| 2.3.3 Preparation and characterizations of porous MnZnO _x @rGO with different Mn content..... | 37 |
| 2.3.4 The performance of MnZnO _x @rGO with different Mn content in lithium-ion battery..... | 40 |
| 2.4 Conclusions | 41 |
| References | 42 |
| Chapter III The synthesis of porous Co_xZn_yS@C and properties | 48 |
| 3.1 Foreword | 48 |
| 3.2 Experimental Section | 49 |
| 3.2.1 Reagents..... | 49 |
| 3.2.2 Synthesis..... | 49 |
| 3.2.3 Instrument..... | 50 |
| 3.2.4 Lithium ion battery test..... | 51 |
| 3.3 Results and discussion | 51 |
| 3.3.1 Preparation and characterizations of porous Co _x Zn _y S@C-Ar..... | 52 |
| 3.3.2 The performance of Co _x Zn _y S@C-Ar in lithium-ion battery..... | 58 |
| 3.3.3 Preparation and characterizations of porous Co _x Zn _y S @C-H ₂ | 62 |

| | |
|--|----|
| 3.3.4 The performance of $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{S}@C\text{-H}_2$ in lithium-ion battery..... | 67 |
| 3.4 Conclusions | 71 |
| References | 72 |
| Chapter IV Summary and outlook | 77 |
| 4.1 Summary..... | 77 |
| 4.2 Outlook..... | 78 |
| Appendix: list of publications | 79 |
| Acknowledgement | 80 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

目前商业化锂离子电池的负极材料主要仍是使用石墨,但是石墨材料存在理论比容量 (372mAh g^{-1}) 相对较小等缺点。然而,近些年来便携式电子设备的快速发展对锂离子电池提出了更高的要求,因此研究比容量更高、循环寿命更长、倍率性能更好的新型负极材料已成为一个迫在解决的问题。过渡金属氧(硫)化物材料由于其理论比容量较高、来源广泛、成本较低而受到了研究者们广泛的关注。但是,这类材料作为锂离子电池负极材料时,在充放电反应过程中材料自身的体积会发生较大变化,从而导致材料结构粉化破坏而失去应有的电化学活性,使得电池的循环性能变差。因此,研究者们投入了大量的精力探索各种方法来优化此类材料的结构和性能,他们发现将过渡金属氧(硫)化物纳米化、多孔化或是与石墨烯等碳材料复合是提高其锂电性能的有效方法。基于此,本论文结合采用上述几种优化方式,通过前驱物在不同气氛环境中煅烧分解的方式实现了金属氧(硫)化物多孔纳米材料与石墨烯等碳材料的复合,同时采用双金属掺杂等多种方式来改善过渡金属氧(硫)化物作为锂离子电池负极的电化学性能。论文主要包括以下两个方面的内容:

(1) 以石墨烯(GO)与 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 金属盐在油浴下水解形成的 MnZnGO 复合材料为前驱体,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛中煅烧合成出多孔 $\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ 复合材料,并探究了不同 Mn 元素的掺入量($4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ 、 $0.4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ 、 $0.04\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ 和 $\text{ZnO}_x@\text{rGO}$)对样品作为锂离子电池负极材料性能的影响。其中样品 $0.4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ 中负载在石墨烯表面的活性物质为包裹了一层不定形碳的 ZnMn_2O_4 颗粒,其锂电性能相对最好,首次放电比容量可达 $1368\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 100mA g^{-1} 的电流密度下经过 100 次充放电循环后比容量仍能保持在 812 mAh g^{-1} 。

(2) 由于 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的半径相近,而且与配体 2-甲基咪唑的配位模式类似,因此很容易合成得到 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 离子均匀分布的金属有机框架材料 (Co/Zn-MOFs)。我们以具有菱形十二面体形貌的 Co-MOFs(ZIF-67)、Zn-MOFs(ZIF-8) 以及不同 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 投料比的双金属 Co/Zn-MOFs ($\text{ZIFCo}_{98}\text{Zn}_2$, $\text{ZIFCo}_{75}\text{Zn}_{25}$, $\text{ZIFCo}_{50}\text{Zn}_{50}$, $\text{ZIFCo}_{25}\text{Zn}_{75}$, $\text{ZIFCo}_{15}\text{Zn}_{85}$,

ZIFCo₅Zn₉₅) 为前驱体, 分别在氩气 (Ar) 气氛与氩气/氢气 (Ar+H₂) 混合气氛中与硫粉混合煅烧, 得到一系列的金属硫化物多孔的 Co_xZn_yS@C 复合材料, 进而系统地探究了不同 Co²⁺和 Zn²⁺投料比的 MOFs 前驱体在不同气氛下煅烧对产物性能的影响。实验结果表明少量 Co²⁺掺入 Zn-MOFs 的前驱体在 Ar+H₂ 混合气氛中与硫粉混合煅烧的到的产物锂电性能相对更好。

关键词: 过渡金属氧(硫)化物, 多孔材料, 石墨烯, 金属有机框架, 锂离子电池, 负极材料

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have been used extensively in portable electronics and will be a very important part of long-lasting and green rechargeable energy sources. Transition metal oxides/sulfides are regarded as promising anode materials for LIBs because of their higher theoretical capacities compared to commercial graphite (theoretically 372 mAh g^{-1}) and natural abundance. However, due to the huge volume variation and inherent poor electrical conductivity, the poor cycling performance and rate performance limit the practical application of transition metal oxides/sulfides as the anode materials for LIBs. Therefore, the rational design and facile synthesis are of great importance and necessity to improve the electrochemical performance of the transition metal oxides/sulfide-based anode materials. For reasons given above, we attempted to construct some novel porous composite nanomaterials of metal oxides/sulfide and graphene in this work by calcining appropriate precursors containing two transition metal ions in controlled atmospheres. Our experiment results demonstrated that the performances of the as-prepared porous composites as anode materials of LIBs were closely associated with their compositions and structures. The present work might open the window for developing next-generation anode materials for high energy/power-density battery applications. The main results and conclusion of our study are listed below:

(1) Porous $\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ composites with different compositions ($4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$, $0.4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$, $0.04\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ and $\text{ZnO}_x@\text{rGO}$) were synthesized by simply calcining the precursor MnZnGO with different Mn/Zn ratios at 500°C in argon atmosphere, and were measured as anode materials for lithium ion batteries. Among these $\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ composites, the $0.4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ presented the best performance, and the discharge specific capacity reached $1368 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for the first cycle and maintained $812 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles. Structurally, the $0.4\text{MnZnO}_x@\text{rGO}$ was actually built with ZnMn_2O_4 nanoparticles wrapped with a carbon layer uniformly distributed on the rGO nanosheets. The mesoporous structure, the carbon shell coating on the surface of ZnMn_2O_4 , and the rGO

support synergistically contributed to the superior performance of the as-synthesized composite anode material.

(2) A series of bimetallic sulfides ($\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{S}$, $x = 0, 2, 25, 50, 75, 85, 95,$ and 100 ; $y = 100 - x$) with different Co/Zn ratios were successfully prepared by calcining a mixture of Co/Zn-metallic MOFs and sulfur powder at 600°C under Ar atmosphere or Ar+ H_2 atmosphere. The effects of the Co/Zn ratio in Co/Zn-MOF precursors and the calcination atmosphere on the properties of lithium battery were systematically investigated. The results show that the bimetallic sulfides with small amounts of Co^{2+} obtained via the calcination under Ar+ H_2 atmosphere exhibited relatively better lithium battery performances.

Keywords: transition metal oxides (sulfides), porous materials, graphene, metal organic frameworks, lithium ion batteries, anode materials

第一章 绪论

1.1 引言

人类的生存和发展离不开能源的支持,随着现代社会经济的迅猛发展,不可再生化石能源材料的过量消耗以及其使用过程中引起的各种环境问题日益突出,不利于人类的可持续性发展^[1-4]。因此,对新能源材料和绿色、清洁可再生能源的需求也十分迫切。与传统的化石能源材料相比,太阳能、风能等具有可再生性,被广泛地认为是解决目前能源问题的有效途径。但太阳能、风能来源分散且不稳定,存在间歇性和不可控等特点。因此,研究制备高效、环境友好且实用的能量存储单元用来提供持续的可再生能源成为研究热点^[5,6]。此外,微电子信息技术与电动汽车产业市场的飞速发展,高性能大容量的二次储能动力电池的开发也迫在眉睫。作为储能电池中的代表,锂离子电池(lithium ion batteries, LIBs)因其具有的较高的功率密度、能量效率、长的循环使用寿命且质量较轻、放电平稳、对环境无污染等优点,成为极具发展前景的储能电池之一^[7,8]。而电极材料作为锂离子电池的核心部件之一,对电池的综合性能具有决定性作用,探索并发展电化学性能优异的新型锂离子电池电极材料是锂离子电池必然发展的重要方向之一。

1.2 锂离子电池的简介

1.2.1 锂离子电池的正极

锂离子电池的主要组成部分是正极、电解液、隔膜和负极,再由绝缘材料和电池外壳组装成形。正极材料通常是采用电势较高的嵌锂化合物,如具有层状结构的 LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 材料和 $\text{LiCo}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 复合材料^[8],具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 材料^[9,10]和具有橄榄石结构的 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 材料^[11,12]。**Table 1-1** 是几种较常用的正极材料的性能对比。一般要求锂离子电池正极材料应满足以下条件:对锂有较高的电位能提供较高的工作电压;比功率和比能量较高,自放电少,价格低廉且对环境无污染,性能稳定使用寿命长,安全性能好。

Table 1-1 Performance comparison of several commonly used cathode materials

| | 磷酸铁锂 ^[13-14] | 锰酸锂 ^[15-17] | | 钴酸锂 ^[18-19] | 镍酸锂 | 镍钴锰三元材料 |
|----------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| 材料主成分 | LiFePO ₄ | LiMn ₂ O ₄ | LiMnO ₂ | LiCoO ₂ | LiNiO ₂ | LiNiCoMnO ₂ |
| 理论能量密度 (mAh/g) | 170 | 148 | 286 | 274 | 274 | 278 |
| 实际能量密度 (mAh/g) | 130-140 | 100-120 | 200 | 135-140 | 190-210 | 155-165 |
| 电压 (V) | 3.2-3.7 | 3.8-3.9 | 3.4-4.3 | 3.6 | 2.5-4.1 | 3.0-4.5 |
| 循环性 (次) | >2000 | >500 | 差 | >300 | 差 | >800 |
| 过渡金属 | 非常丰富 | 丰富 | 丰富 | 贫乏 | 丰富 | 贫乏 |
| 环保性 | 无毒 | 无毒 | 无毒 | 钴有毒 | 镍有毒 | 钴、镍有毒 |
| 安全性能 | 好 | 良好 | 良好 | 差 | 差 | 较好 |
| 适用温度(°C) | -20~75 | >50 快速 衰减 | 高温不 稳定 | -20 ~55 | -20 ~55 | -20 ~55 |

1.2.2 锂离子电池的电解液

电解液是实现嵌脱锂的反应过程中锂离子在正负极之间传递的必要组成成分,对电池的最终容量、适用的工作温度、循环效率以及安全性都有重要影响^[20]。不同的电极材料通常需要使用不同的电解液配方。理想的电解液应满足如下条件^[21,22]:离子电导率高、电化学窗口较宽,可以达到甚至超过 4.5V(vs.Li/Li⁺)、热稳定性好、化学稳定性高且与电池其他组成部分相容性好、具有较低的毒性、制备工艺简单且易纯化、使用安全和价格较低廉等。锂离子电池电解液可以分为液体电解质、胶体电解质和固体电解质三类。液体电解质较常用,是锂盐和一种或多种有机溶剂的混合,常用的锂盐包括 LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄ 等。溶剂主要包括碳酸乙酰酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)和氯碳酸酯(CIMC) 等。胶体电解质是将液体电解液和高分子量聚合物混合形成的一种离子导电材料。固体电解质是在固体状态下具有显著离子导电性的物质,能够做到只使锂离子移动。

1.2.3 锂离子电池的隔膜

隔膜是锂离子电池中一个非常重要的组成部分,能防止正负极之间直接接触

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库