

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520120153506

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

多级结构多孔材料的制备及其在储能系统
中的应用

Synthesis of Hierarchical Porous Nanomaterials and Their
Application in Energy Storage

范镜敏

指导教师姓名: 董全峰 教 授

郑明森 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

2015 年 月

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（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）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 日

摘要

随着对电化学储能材料的深入研究，其尺度及形貌已成为影响及控制储能体系电化学性能的重要因素。低维功能纳米材料已经逐渐难以满足人们对高性能锂离子电池材料的需求。针对不同的储能体系，研究和开发具有优异性能的多级结构材料将是高性能电化学储能体系的重要发展方向。本论文围绕功能多级结构纳米材料及其在电化学储能系统中的应用开展研究，取得的主要结果如下：

(1) 采用非水体系油胺法制备了具有微/纳多级结构的橄榄石型 $\text{LiMPO}_4@C$ (Fe , Mn) 复合正极材料。控制 $\text{LiMPO}_4@C$ 复合材料一次颗粒尺寸 $<50\text{ nm}$ ，同时形成微米级左右的多级结构，具有丰富的孔道。并且通过表面吸附的油胺，在 $\text{LiMPO}_4@C$ 纳米颗粒表面碳化形成一层均匀的具有一定石墨化程度的薄碳层，厚度为 $2\text{-}3\text{ nm}$ 。

(2) 微/纳多级结构 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合正极材料展示出了非常优秀的倍率性能和循环稳定性，在 0.1 C 倍率下的容量为 167 mAh/g ， 10 C 倍率下的容量为 140 mAh/g ，在 100 C (36 秒) 的倍率下仍然能够提供 106 mAh/g 的容量，甚至在高达 200 C 的充放电倍率下仍然有 80 mAh/g 的容量。在 0.5 C 倍率下，循环 300 周，几乎没有衰减。在高倍率 10 C 和 20 C 下，循环 300 周后的容量保持率分别为 96% 和 95% 。同时微/纳多级结构 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合正极材料还展示出了优秀的低温性能。在 -20°C 时在 1 C 的充放电倍率下，能够释放出 133 mAh/g 的容量，在 5 C 倍率时仍然有 117 mAh/g 的容量，并且保持良好的循环稳定性。

(3) 我们研究了微/纳多级结构 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合正极材料表观锂离子扩散系数及其与温度的关系。随着温度的降低，电荷转移阻抗 (R_{ct}) 迅速增大，与 Arrhenius 方程相吻合，拟合计算出微/纳多级结构的 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合材料的表观活化能为 59.35 kJ/mol ；表观锂离子扩散速率在 25°C 时为 $3.93 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ ，当温度降到 -20°C 时为 $9.23 \times 10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。温度越低材料的锂离子扩散系数具有数量级的下降，显著影响 $\text{LiFePO}_4@C$ 材料电化学性能的发挥。

(4) 多级结构有利于提高材料的电化学性能，我们以多孔金属有机框架材料 ZIF-8 (沸石型咪唑酯-8) 为基础，通过碳化处理 ZIF-8 材料构筑三维多孔碳

氮复合物材料 (ACN-Zn)。我们的研究表明, 多孔碳氮复合物材料 (ACN-Zn) 是由碳氮化合物 (C_xN_y) 和无定形氧化锌复合而成的三维多孔材料。多孔碳氮复合物材料 (ACN-Zn) 展示出了十分优异的储锂和储钠的性能。作为锂离子电池负极材料的可逆容量高达 780 mAh/g, 在 200 mA/g 和 1 A/g 的电流密度下分别能够提供 676 和 600 mAh/g 的容量, 甚至在 10 A/g 的电流密度下仍然具有 318 mAh/g 的容量。同时多孔碳氮复合物材料 (ACN-Zn) 还展示出了十分优异的储钠性能, 在 83 mA/g 的电流密度下, 能够可逆的释放 430 mAh/g 的容量; 当电流密度为 166、833 和 3330 mA/g 时, 其容量分别为 388、310 和 223 mAh/g, 甚至当电流密度增大至 8.33 A/g 时, 仍然能够提供 138 mAh/g 的容量, 在 1.67 A/g 电流密度下, 循环 2000 周后, 仍然有 175 mAh/g 的容量, 每周的容量衰减仅为 0.016%。同时我们还研究了多孔碳氮复合物材料 (ACN-Zn) 在全电池中的性能表现、储钠机理及其在钠离子电池中的安全性表现。

(5) 我们还研究了多孔碳氮复合物在锂硫电池中的电化学性能, 设计制备无定形碳氮复合物空心管/硫复合正极材料 (ZNC-t-S), 利用多级结构的效应, 极大的改善了多孔碳氮复合物在锂硫电池中的电化学性能。ZNC-t-S 首圈放电容量为 1280 mAh/g, 相对于多孔碳氮复合物/硫复合正极材料 (ACN-Zn-S) 的首圈放电容量 1060 mAh/g, 提高了 200 mAh/g。0.05 C 的倍率下稳定容量约有 720 mAh/g; 在 2 C 倍率下, 仍然有 290 mAh/g, 而 ACN-Zn-S 材料在 2 C 倍率下只有 115 mAh/g。通过结构的设计和研究, 改善材料的电化学性能, 开发出具有应用潜力的锂硫电池材料。

关键词: 锂离子电池, 钠离子电池, 多级结构纳米材料, 磷酸铁锂, 沸石型咪唑酯, 无定形碳氮复合物, 锂硫电池

Abstract

Energy storage materials are being intensively studied in the past several decades. The size and morphology have a strong effect on the electrochemical performance of electrode materials. Low-dimensional functional nanomaterials have gradually difficult to meet the requirement for high-performance lithium-ion battery. Developing hierarchically structured electrode materials for various energy storage systems are attracted numerous attention. In this doctoral work, a series of hierarchically structured electrode materials are successfully synthesized by various methods. Their electrochemical performance in lithium-ion batteries, sodium ion batteries and lithium-sulphur batteries are also measured by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectra. The specific works are summarized as following:

1. We have successfully developed oleylamine-assisted nonaqueous synthesis method to build hierarchical olivine-type lithium transition-metal phosphates LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) cathode materials. The nano- $\text{LiMPO}_4@\text{C}$ materials synthesized through this protocol have smaller than 50 nm particle size with uniform 2-3 nm carbon layer coating, which interweave to form a secondary mesoporous micrometer-sized structure.

2. Hierarchically structured $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ composites show excellent C-rates performance. It can deliver 167 mAh/g at 0.1 C, 140 mAh/g at 10 C. It still can deliver 106 mAh/g when rate is up to 100 C. Even under the extreme high current density (200 C rate, corresponding to 34,000 mA/g), it was also able to deliver substantial capacity of 80 mAh/g. The as-prepared $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ cathode also exhibits excellent cycling stability. No obvious fading is observed over 300 cycles at 0.5 C and 10 C. Furthermore, there still has 95% capacity retention over 300 cycles at 20 C with almost 100% coulombic efficiency. Hierarchically structured $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ composites also exhibit excellent electrochemical performance at low temperatures. At -20°C , it still can deliver the capacities of 133 mAh/g and 117 mAh/g at 1 C and 5 C.

3. We study the apparent diffusion coefficient of lithium ion in hierarchically structured $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ composites through electrochemical impedance spectra (EIS). We find a gradual decrease of the charge transfer resistance (R_{ct}) as the temperature decreases, which follows Arrhenius equation well, and the apparent activation energy is calculated to be 59.35 kJ/mol. The apparent diffusion coefficients at various temperatures according to Warburg diffusion area of EIS results, are estimated to $3.93 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25 °C and $9.23 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at -20 °C, respectively.

4. We demonstrate a new-type porous amorphous carbon nitride composite (ACN-Zn) derived from ZIF-8 as a promising anode material for lithium ion batteries and sodium ion batteries. Due to the chemistry nature of amorphous carbon nitride and ZnO stabilizer in the composite, the porous amorphous carbon nitride composite exhibits the excellent electrochemical performance. Porous amorphous carbon nitride composite exhibits a stable and reversible lithium ion storage capacity of 780 mAh/g, 676 and 600 mAh/g at the current density of 200 mA/g and 1 A/g, respectively. Even under 10 A/g, there is still 318 mAh/g as an anode for lithium ion batteries. The porous amorphous carbon nitride composite also shows the excellent Na^+ storage performance with a reversible capacity of 430 and 138 mAh/g at current density of 83 mA/g and 8.33 A/g, respectively. A specific capacity of 175 mAh/g is still maintained after ultra-long 2000 cycles at 1.67 A/g with only 0.016 % capacity degrading per cycle, which shows its promising candidate as a high capacity and high rate anode material for sodium ion batteries. Moreover, the porous amorphous carbon nitride composite still exhibits excellent thermal stability for sodium ion battery.

5. We have performed a study of porous amorphous carbon nitride composite for Li-S batteries. Porous amorphous carbon nitride tubes (ZNC-t-S) are fabricated by hard template method. Electrochemical measurements reveal that the hierarchically structured tubes can improve the electrochemical performance of Li-S batteries. The hollow porous amorphous carbon nitride tubes can deliver an initial capacity of 1280 mAh/g, which is 200 mAh/g higher than porous amorphous carbon nitride composite. Porous amorphous carbon nitride tubes can release a capacity of 720 and 290 mAh/g

at the current density of 0.05 C and 2 C, respectively. This work opens a new route for the construction of new hierarchical electrode materials.

Key words: Lithium ion batteries, Sodium ion batteries, Hierarchical nanomaterials, LiFePO₄, ZIFs, Amorphous carbon nitride, Lithium sulphur batteries

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	VI
Table of Contents	IX
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 锂离子电池概述	2
1.2.1 锂离子电池的发展简史.....	2
1.2.2 锂离子电池的基本概念与原理.....	3
1.2.3 锂离子电池材料.....	4
1.3 纳米材料在能源存储中的应用	6
1.3.1 单一结构纳米材料在锂离子电池中的应用.....	7
1.3.2 多级结构材料在锂离子电池和锂硫电池中的应用.....	15
1.4 本论文的选题背景和主要研究内容	23
参考文献.....	24
第二章 实验与表征方法.....	32
2.1 引言.....	32
2.2 实验试剂和仪器	33
2.2.1 实验所用试剂和材料.....	33
2.2.2 实验所用仪器.....	35
2.3 物性表征方法和技术	36
2.3.1 扫描电镜和能谱 (SEM & EDS)	36
2.3.2 透射电镜、高分辨透射电镜和能谱 (TEM、HRTEM & EDS) ...	36
2.3.3 热重分析 (TGA)	37
2.3.4 CHN 元素分析	37

2.3.5 X射线粉末衍射 (XRD)	37
2.3.6 氮气等温吸附 (BET)	38
2.3.7 红外光谱 (FT-IR)	38
2.3.8 拉曼光谱 (Raman)	39
2.3.9 X射线光电子能谱 (XPS)	39
2.4 电化学性能测试方法	40
2.4.1 电池的装配	40
2.4.2 恒流充放电测试	41
2.4.3 循环伏安法 (CV)	41
2.4.4 电化学交流阻抗测试 (EIS)	42
参考文献	43
第三章 微/纳多级结构橄榄石型正极材料的制备及其性能研究	44
3.1 引言	44
3.2 实验材料和方法	45
3.2.1 微/纳多级结构 $\text{LiMnPO}_4@C$ 复合正极材料的制备	45
3.2.2 微/纳多级结构 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合正极材料的制备	46
3.2.3 微/纳多级结构橄榄石型正极材料的电化学性能测试方法	46
3.3 实验结果分析与讨论	47
3.3.1 微/纳多级结构 $\text{LiMnPO}_4@C$ 复合正极材料的制备和性能研究	47
3.3.2 微/纳多级结构 $\text{LiFePO}_4@C$ 复合正极材料的制备和性能研究	55
3.4 本章小结	69
参考文献	70
第四章 多孔碳氮复合物的制备及其性能研究	76
4.1 引言	76
4.2 实验材料和方法	78
4.2.1 ZIF-8 的合成	78
4.2.2 多孔碳氮复合物的合成	78
4.2.3 多孔碳氮复合物的电化学性能测试方法	78

4.3 实验结果分析与讨论	79
4.3.1 多孔碳氮复合物作为锂离子电池负极材料的研究	79
4.3.2 多孔碳氮复合物作为全电池负极材料初探	95
4.3.3 多孔碳氮复合物作为钠离子电池材料研究	97
4.4 本章小结	104
参考文献	105
第五章 多级结构无定形碳氮复合物在锂硫电池中的应用	112
5.1 引言	112
5.2 实验材料和方法	113
5.2.1 ZIF-8 的合成	113
5.2.2 多孔碳氮复合物的合成	114
5.2.3 棱柱状氧化锌的合成	114
5.2.4 ZnO@ZIF-8 的合成	114
5.2.5 ZnO@ACN-Zn 的合成	114
5.2.6 管状无定形碳氮复合物的合成	114
5.2.7 硫复合正极材料的制备	115
5.2.8 硫复合正极材料的电化学性能表征	115
5.3 实验结果与分析	115
5.3.1 多孔碳氮复合物作为锂硫电池材料的研究	115
5.3.2 管状无定形碳氮复合物作为锂硫电池材料的研究	119
5.4 本章小结	130
参考文献	131
总结与展望	135
作者攻读博士期间发表的论文以及成果	138
致谢	140

Table of Contents

ABSTRACT IN CHINESE	I
ABSTRACT IN ENGLISH	III
TABLE OF CONTENTS IN CHINESE	VI
TABLE OF CONTENTS IN ENGLISH	IX
CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 Introduction	1
1.2 Lithium-ion Batteries	2
1.2.1 History of Lithium-Ion Batteries.....	2
1.2.2 Basic Concepts and Principles for Lithium-ion Batteries	3
1.2.3 Electrode Materials for Lithium-ion Batteries.....	4
1.3 Nanomaterials for Energy storage	6
1.3.1 Single Structure Nanomaterials for Energy Storage	7
1.3.2 Hierarchically Structured Nanomaterials for Energy Storage	15
1.4 Research Objectives and Contents	23
Reference	24
CHAPTER 2 EXPERIMENTAL AND PRINCIPLE	32
2.1 Introduction	32
2.2 List of Reagents and Equipments	33
2.2.1 List of Reagents and Materials	33
2.2.2 List of Equipments	35
2.3 Methods and Techincs of Charaterization of Materials	36
2.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM & EDS)	36
2.3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM、HRTEM & EDS)	36
2.3.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	37

2.3.4 CHN Element Analyzer	37
2.3.5 X-ray Diffraction (XRD)	37
2.3.6 Brunauer Emmett Teller Methods (BET)	38
2.3.7 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	38
2.3.8 Raman Spectroscopy (Raman)	39
2.3.9 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	39
2.4 Principle and Experimental of Electrochemistry.....	40
2.4.1 Electrode Preparation and Cell Assembly	40
2.4.2 Galvanostatic Charge and Discharge.....	41
2.4.3 Cyclic Voltammetry (CV)	41
2.4.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	42
Reference	43
CHAPTER 3 SYNTHESIS OF HIERARCHICALLY	
STRUCTURED OLIVINE-TYPE CATHODE MATERIALS FOR	
LITHIUM-ION BATTERIES	44
3.1 Introduction	44
3.2 Reagents and Methods.....	45
3.2.1 Preparation of Hierarchically Structured LiMnPO ₄ @C Composites. 45	
3.2.2 Preparation of Hierarchically Structured LiFePO ₄ @C Composites .. 46	
3.2.3 Experimental of Electrochemistry Test	46
3.3 Results and Discussion.....	47
3.3.1 Physical Characterization and Electrochemical Performance of Hierarchically Structured LiMnPO ₄ @C Composites	47
3.3.2 Physical Characterization and Electrochemical Performance of Hierarchically Structured LiFePO ₄ @C Composites.....	55
3.4 Summary	69
Reference.....	70
CHAPTER 4 SYNTHESIS OF POROUS AMORPHOUS CARBON	

NITRIDE COMPOSITES FOR LITHIUM AND SODIUM STORAGE..... 76**4.1 Introduction 76****4.2 Reagents and Methods..... 78**

4.2.1 Synthesis of ZIF-8..... 78

4.2.2 Synthesis of Porous Amorphous Carbon Nitride Composites 78

4.2.3 Experimental of Electrochemistry Test 78

4.3 Results and Discussion..... 79

4.3.1 Porous Amorphous Carbon Nitride Composites as An Anode Material for Lithium Ion Batteries 79

4.3.2 Electrochemical Characterization of Hierarchically Structured LiFePO₄@C Composites/Porous Amorphous Carbon Nitride Composites Full Cell..... 95

4.3.3 Porous Amorphous Carbon Nitride Composites as An Anode Material for Sodium Ion Batteries 97

4.4 Summary104**Reference 106****CHAPTER 5 PREPARATION OF POROUS AMORPHOUS CARBON NITRIDE TUBES FOR Li-S BATTERIES 112****5.1 Introduction 112****5.2 Reagents and Methods..... 113**

5.2.1 Synthesis of ZIF-8..... 113

5.2.2 Synthesis of Porous Amorphous Carbon Nitride Composites 114

5.2.3 Synthesis of ZnO Columns 114

5.2.4 Synthesis of ZnO@ZIF-8 114

5.2.5 Synthesis of ZnO@ACN-Zn..... 114

5.2.6 Preparation of Porous Amorphous Carbon Nitride Tubes 114

5.2.7 Preparation of Porous Amorphous Carbon Nitride Tubes/Sulfur Cathode	115
5.2.8 Experimental of Electrochemistry Test	115
5.3 Results and Discussion	115
5.3.1 Electrochemical Characterization of Porous Amorphous Carbon Nitride/Sulfur Composites for Li-S Batteries.....	115
5.3.2 Electrochemical Characterization of Porous Amorphous Carbon Nitride Tubes/Sulfur Composites for Li-S Batteries.....	119
5.4 Summary	130
Reference	131
SUMMARY AND OUTLOOK.....	135
PUBLICATION DURING PhD STUDY	138
ACKNOWLEDGEMENT	140

第一章 绪论

1.1 引言

自从人类社会进入工业时代，能源一直是人类社会发展的动力。化石燃料是目前广泛使用并且还将继续使用的主要一次能源。在 20 世纪，人类过分依赖逐渐消耗殆尽的化石燃料（煤、石油和天然气）作为主要能源。虽然随着人类社会的发展和科学技术的进步，以及公众对环境问题意识的提高，化石能源的转化效率在不断提高并且尽量降低对环境的污染。但化石燃料并非可再生能源，它的形成需要百万年的时间。目前人们消耗化石燃料的速度远远大于其再生的速度，因此围绕化石能源问题直接或者间接的引起局部或者全球性的冲突战争。不仅如此，燃烧化石燃料已经引起了严重的环境问题，如大量温室气体 CO_2 的排放、硫化物的排放以及重金属离子的污染。为了解决现有的能源挑战，一方面是要尽最大的可能提高对现有化石燃料的生产、转化以及利用效率，降低其对环境的负面效应；另一方面，大力开发和利用可再生能源，例如核能、太阳能、风能、地热能、生物质能和生物燃料以及水电，等等。^[1-4]

先进储能技术在太阳能和风能等可再生能源的高效应用一直是利用可再生能源的关键环节。化学电源有 100 多年历史，在现代社会生活中扮演着重要的角色。^[5]虽然许多种类的电池被发明以及应用，但是电池的基本结构仍然类似于“三明治”，由正极、负极以及在正负极之间的隔膜和电解液构成。^[3,6]而电池的发展和进步，依赖于电池材料和电解液的开发以及利用新的电化学反应。图 1.1 给我们展示了几种电池技术，用能够驱动电动车行驶距离来表示能量密度。^[7]在现有商品化的电池中，目前仅锂离子电池具有比较合适的能量密度。自 1991 年 SONY 公司商品化锂离子电池以来，锂离子电池就以其优异的性能表现迅速的占领了便携式设备的电源市场，如手机、笔记本电脑以及数码摄像机等。与其他电池技术相比，锂离子电池在能量密度、循环寿命以及稳定性方面的优势，已经成为电动汽车电池比较理想的选择。^[1,2,8-10]

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库