

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 33520141152429

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

中空多孔碳材料的设计合成及其在  
锂硫电池中的应用

Design and Synthesis of Hollow Porous Carbon Materials and  
Their Application in Lithium-Sulfur Batteries

裴 非

指导教师姓名: 方晓亮 副教授

专业名称: 能源化工

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 月



**Design and Synthesis of Hollow Porous Carbon Materials  
and Their Application in Lithium-Sulfur Batteries**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for Master's Degree

**By**

**Fei Pei**

**Supervised by**

**A.P. Xiaoliang Fang**

Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology

Xiamen University

May, 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( 方晓亮 )课题(组)的研究成果,获得( 方晓亮 )课题(组)经费或实验室的资助,在( 方晓亮 )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): 裴非

2017年5月25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）： 裴非

2017年5月25日

## 目录

摘要 .....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 Li-S 电池的简介 .....	2
1.2.1 Li-S 电池的工作原理 .....	2
1.2.2 Li-S 电池的优势 .....	4
1.2.3 Li-S 电池存在的主要问题 .....	5
1.3 Li-S 电池正极材料的研究进展 .....	6
1.3.1 碳-硫复合材料 .....	6
1.3.2 金属氧化物/硫化物/碳化物-硫复合材料.....	9
1.4 Li-S 电池隔膜阻挡层的研究进展 .....	10
1.4.1 隔膜插层 .....	11
1.4.2 隔膜改性涂层 .....	12
1.5 高负载 Li-S 电池正极的研究 .....	13
1.6 中空材料的研究进展及其在 Li-S 电池中的应用 .....	15
1.7 本论文的研究目的和内容 .....	18
第二章 氮掺杂中空多孔碳碗的设计合成及其在 Li-S 电池中的应用 .....	28
2.1 前言 .....	28
2.2 实验部分 .....	29
2.2.1 实验试剂与仪器 .....	29
2.2.2 材料的制备 .....	30
2.2.3 仪器表征 .....	31
2.2.4 电化学测试 .....	31
2.3 材料结构的表征与分析 .....	32
2.3.1 材料的结构与形貌表征 .....	32
2.3.2 碳硫复合材料的表征 .....	38
2.4 电化学性能测试与分析 .....	41
2.5 本章小结 .....	46

<b>第三章 二维蛋黄-壳碳纳米片构建自支撑硫正极应用于高能量密度锂硫电池</b> .....	50
<b>3.1 引言</b> .....	50
<b>3.2 实验部分</b> .....	51
3.2.1 实验试剂和仪器设备.....	51
3.2.2 材料的制备.....	52
3.2.3 仪器表征.....	53
3.2.4 电化学测试.....	53
<b>3.3 材料结构的表征与分析</b> .....	54
3.3.1 材料的结构与形貌表征.....	54
3.3.2 碳硫复合材料的表征.....	59
<b>3.4 电化学性能测试与分析</b> .....	63
<b>3.5 本章小结</b> .....	71
<b>第四章 二维蛋黄-壳碳纳米片改性隔膜应用于高能量密度锂硫电池</b> .....	75
<b>4.1 前言</b> .....	75
<b>4.2 实验部分</b> .....	75
4.2.1 实验试剂和仪器设备.....	75
4.2.2 材料的制备.....	76
4.2.3 仪器表征.....	77
4.2.4 电化学测试.....	78
<b>4.3 材料的结构与形貌表征</b> .....	78
4.3.1 材料的表征与分析.....	78
4.3.2 改性隔膜的表征.....	80
<b>4.4 电化学性能测试与分析</b> .....	82
<b>4.5 本章小结</b> .....	87
<b>第五章 总结与展望</b> .....	91
<b>攻读学位期间主要的研究成果</b> .....	93
<b>致谢</b> .....	95

**Table of Contents**

<b>Abstract (Chinese)</b> .....	I
<b>Abstract (English)</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Preface</b> .....	1
<b>1.2 Summarization of Lithium–Sulfur Batteries</b> .....	2
1.2.1 Principle of Lithium–Sulfur Batteries .....	2
1.2.2 Advantages of Lithium–Sulfur Batteries .....	4
1.2.3 Main problems of Lithium–Sulfur Batteries .....	5
<b>1.3 Sulfur Cathode of Lithium–Sulfur Batteries</b> .....	6
1.3.1 Carbon/Sulfur Cathodes .....	6
1.3.2 Metal Oxide/Sulfide/Carbide-Sulfur Cathodes .....	9
<b>1.4 Separator of Lithium–Sulfur Batteries</b> .....	10
1.4.1 Interlayer.....	11
1.4.2 Functional Sparator.....	12
<b>1.5 High Sulfur Loading Li-S batteries</b> .....	13
<b>1.6 Hollow Porous Materials Applied in Li-S Batteries</b> .....	15
<b>1.7 Purpose and Content of Dissertation</b> .....	18
<b>Chapter 2 Synthesis of N-Doped Hollow Porous Carbon Bowls and Their Application in Li-S Batteries</b> .....	28
<b>2.1 Introduction</b> .....	28
<b>2.2 Experimental section</b> .....	29
2.2.1 Reagents and Instrument .....	29
2.2.2 Preparation of Materials .....	30
2.2.3 Characterizations .....	31
2.2.4 Electrochemical Measurements .....	31
<b>2.3 Morphology Characterization and Analysis</b> .....	32
2.3.1 Morphology Characterization.....	32
2.3.2 Characterization Carbon/Sulfur Composites .....	38
<b>2.4 Electrochemical Performance Test and Analysis</b> .....	41
<b>2.5 Summary</b> .....	46

<b>Chapter 3 Self-Supporting Sulfur Cathodes Enabled by Two-Dimensional Carbon Yolk-Shell Nanosheets for High-Energy-Density Li-S Batteries</b> .....	50
<b>3.1 Introduction</b> .....	50
<b>3.2 Experimental section</b> .....	51
3.2.1 Reagents and Instrument .....	51
3.2.2 Preparation of Materials .....	52
3.2.3 Characterizations .....	53
3.2.4 Electrochemical Measurements .....	53
<b>3.3 Morphology Characterization and Analysis</b> .....	54
3.3.1 Morphology Characterization.....	54
3.3.2 Characterization Carbon/Sulfur Composites .....	59
<b>3.4 Electrochemical Performance Test and Analysis</b> .....	63
<b>3.5 Summary</b> .....	71
<b>Chapter 4 Two-Dimensional Yolk-Shell Carbon Nanosheets Modified Separator for High-Energy-Density Li-S Batteries</b> .....	75
<b>4.1 Introduction</b> .....	75
<b>4.2 Experimental section</b> .....	75
4.2.1 Reagents and Instrument .....	75
4.2.2 Preparation of Materials .....	76
4.2.3 Characterizations .....	77
4.2.4 Electrochemical Measurements .....	78
<b>4.3 Morphology Characterization and Analysis</b> .....	78
4.3.1 Morphology Characterization.....	78
4.3.2 Characterization of the Modified Separator .....	80
<b>4.4 Electrochemical Performance Test and Analysis</b> .....	82
<b>4.5 Summary</b> .....	87
<b>Chapter 5 Summary and Outlook</b> .....	91
<b>Appendix: Publications during Master study</b> .....	93
<b>Acknowledgement</b> .....	95



## 摘要

锂硫 (Li-S) 电池由于具有高理论比能量 ( $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), 被认为是最有希望的下一代储能电池之一, 并成为了过去几年的研究热点。虽然硫具有储量丰富, 低成本和无毒等优点, 但硫正极本身固有的问题阻碍了 Li-S 电池的实际应用: 首先, 硫本身的电绝缘性、充放电过程中多硫化物易发生穿梭效应、以及硫与硫化锂转化过程中体积膨胀 ( $\sim 80\%$ ) 等问题造成低的硫利用率和差的循环寿命; 其次, 目前所报道的 Li-S 电池正极单位面积的载硫量大多低于  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$ , 同时, 正极中活性物质硫的百分含量普遍低于  $70 \text{ wt}\%$ , 不能满足高能量密度 Li-S 电池的需求; 最后, 单位面积硫负载量与电极厚度之间的不匹配, 导致高硫负载的正极虽然具有高的面积容量, 但体积能量密度却相对较低。因此, 同时兼具高面积容量、高体积容量、长循环寿命和良好倍率性能对 Li-S 电池实际应用来说仍然是一个巨大的挑战。为了解决这些问题, 本论文从中空多孔碳材料结构设计出发, 进而构建高性能 Li-S 电池。本论文的主要研究内容和结果可以概括为以下几方面:

(1) 碳硫复合正极: 本文发展了一种普适性的二氧化硅辅助包裹策略, 来控制合成具有碗状结构的高比表面和高 N-掺杂型中空多孔碳碗 (N-HPCB)。当负载硫后 (S/N-HPCB) 作为正极材料时, S/N-HPCB 表现出高比容量性能、高倍率性能和长循环稳定性。本文同时证明了内凹的碗状结构能够显著提升中空多孔结构的堆积密度和体积能量密度。

(2) 自支撑硫复合正极: 本文设计了一种新颖的二维蛋黄-壳碳纳米结构, 应用于高能量密度 Li-S 电池。为解决中空纳米材料难以加工成型以及自支撑正极面积硫负载量和电极厚度之间不平衡的问题, 我们将石墨烯封装在 N 掺杂中空介孔碳纳米片 (G@HMCN) 中形成二维蛋黄-壳碳纳米结构, 并基于此构建具有紧密堆积结构的层状自支撑硫正极。得益于其高比表面、大的孔体积以及优异的分散性, G@HMCN 能够形成具有高硫百分含量的二维碳硫复合纳米片 (G@HMCN/S)。G@HMCN/S 能够和商业石墨烯进一步抽滤成自支撑、柔性且紧密堆积的 G@HMCN/S-G 复合膜。以 G@HMCN/S-G 直接作为正极可以获得高性能的高能量密度 Li-S 电池。

(3) 锂硫电池的结构改性: 为避免复杂的正极材料结构设计, 我们在 PP

隔膜的正极一侧抽滤了一层二维蛋黄-壳碳纳米片 (G@HMCN)，作为多硫化物的阻隔层。G@HMCN 阻隔层独特的优势（高比表面积、丰富的孔道和杂原子掺杂）不仅能够对多硫化物进行物理阻挡和吸附，而且能够充当额外的一层集流体减小电池阻抗，提高活性材料的利用率。G@HMCN 阻隔层的引入能够显著提升高硫百分含量和高硫负载量 Li-S 电池的倍率性能和长循环稳定性。

**关键词：**中空多孔碳材料；碳硫复合物；锂硫电池；高能量密度

## Abstract

Rechargeable lithium-sulfur (Li-S) batteries with the theoretical specific energy ( $\approx 2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) have attracted considerable attention due to its favorable prospect in future high-energy storage systems. Although sulfur has the advantages of high abundance, low cost, and nontoxicity, several inherent problems caused by the sulfur cathodes still prevent the practical applications of Li-S batteries. Firstly, the low conductivities of sulfur, the shuttling of the soluble polysulfide intermediates between cathode and anode, and the large volumetric change ( $\sim 80\%$ ) between sulfur and  $\text{Li}_2\text{S}$  lead to the low sulfur utilization and poor cycling stabilities. Secondly, most of sulfur cathodes are usually obtained with relatively low sulfur loading ( $< 2 \text{ mg cm}^{-2}$ ) and/or low sulfur content of the cathodes ( $\leq 70 \text{ wt}\%$ ), which cannot meet the demand for high-energy-density Li-S batteries. Finally, the imbalance between the areal sulfur loading and electrode thickness makes high-sulfur-loading high areal capacities accompanied with low volumetric energy densities. Therefore, how to construct high-performance Li-S batteries with high areal and volumetric capacities, long cycle life, and good rate capability still remains a great challenge. To address these issues, this work focuses on the high-performance Li-S batteries based on hollow porous carbon materials. The research covers three main parts and major results have been summarized as follow:

(i) Carbon/sulfur cathodes: We developed a facile silica-assisted coating strategy for the controllable synthesis of (N-HPCB) N-HPCB with a large specific surface area and high nitrogen content. When used as the host material for sulfur cathode, the S/N-HPCB composite exhibited high capacity, rate capability and cycling stability. We also demonstrated that bowl-like structure can improve interconnection and packing density of hollow porous structure, leading to the significantly enhanced electrochemical and volumetric energy density.

(ii) Self-Supporting sulfur cathodes: We designed a novel yolk-shell nanostructure, graphene encapsulated in hollow mesoporous carbon nanosheet (G@HMCN), as a promising sulfur host to construct the self-supporting cathodes. With high surface area, large pore volume, and excellent dispersibility, G@HMCN is

able to generate 2D carbon/sulfur composite nanosheets (G@HMCN/S) with high sulfur content. The co-assembly of G@HMCN/S and graphene further formed a free-standing, flexible, and closely packed G@HMCN/S-G hybrid paper with high sulfur content and high sulfur loading. When directly used as the cathodes, G@HMCN/S-G exhibited significantly enhanced performance for high-energy-density Li-S batteries.

(iii) Modifying Li-S battery configuration: We successfully constructed a polysulfide barrier layer on the cathode side of separator by using G@HMCN as the barrier materials. The G@HMCN barrier layer can not only further alleviate the shuttle effect by the physical obstruction and/or adsorption of polysulfides, but also can act as the expanded current collectors to reduce the resistance while increase the utilization of active materials. Benefiting from G@HMCN barrier layer, the the capacity and cyclic performance of Li-S batteries with high sulfur content and high sulfur loading were significantly improved.

**Keywords:** hollow porous carbon materials, carbon/sulfur composites, lithium-sulfur batteries, high-energy-density

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

能源和环境是 21 世纪人类社会面临的两个关键问题。由于不可再生化石燃料（如煤、石油和天然气等）的快速消耗，以及全球性环境污染和温室效应日益加剧，开发清洁可再生的新能源成为了当前研究的热点。在能源开发过程中，充分利用太阳能、风能和潮汐能等可再生能源发电具有重要意义。然而这些以间歇性和周期性为特点的能源并不能够连续且稳定地供应，需要开发高效的能源储存体系将这些电能储存并能够随时使用。

可再充锂离子电池作为一种实现化学能和电能自由转化的储能器件，已成为人们生活中不可或缺的重要储能工具。在二次电池领域，高能量密度电化学系统一直是近几十年的研究热点。经过二十年的发展，目前商业化的锂离子电池（LIB）已经接近其能量密度极限，这阻碍了以智能手机和笔记本电脑为代表的便携式电子设备和电动汽车等产业的蓬勃发展。因此，新一代高能量密度电池的开发面临着前所未有的发展机遇与新的挑战，也是当前国内外最重要的研究领域之一。锂离子电池的主要构成包括正负极材料、隔膜和电解液等。正极材料的性能直接影响着锂离子电池的性能，其成本也直接决定电池成本的高低。如表 1-1 所示，目前正极材料主要为传统过渡金属氧化物，如层状结构的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ，镍钴锰三元体系 ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ，其中  $x+y+z=1$ )、尖晶石结构的锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 和橄榄石结构的磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ )。然而这些材料各有缺点，如  $\text{LiCoO}_2$  价格昂贵， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  比容量低且循环性能差， $\text{LiFePO}_4$  导电性差等，但普遍的问题在于它们的比容量都严重偏低，即使进一步改进合成和工艺，也难以在能量密度上得到显著提升。相对于电解质和负极材料的研究进展情况，正极材料的研究则相对滞后，成为了制约锂离子电池整体性能提高的瓶颈。

1962 年，硫最早被提出可用于锂电池正极材料，其材料理论比容量、比能量和体积能量密度可分别高达  $1672 \text{ mAh g}^{-1}$ 、 $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$  和  $2800 \text{ Wh L}^{-1}$ ，此外，硫还具有储量丰富、价格低廉、环境友好等优点，这些优势都使得锂硫（Li-S）电池被认为是目前最具研究价值和应用前景的下一代二次电池体系之一<sup>[1-6]</sup>。

表 1-1 传统锂离子电池正极材料与硫正极对比

正极材料	电压	比容量	比能量	相对价格
	(V vs. Li <sup>+</sup> /Li)	(mAh g <sup>-1</sup> )	(Wh kg <sup>-1</sup> vs. Li)	比值
LiCoO <sub>2</sub>	3.7	275	950	1
LiFePO <sub>4</sub>	3.4	170	550	0.2
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.8	148	540	0.17
LiNiO <sub>2</sub>	3.4	274	870	0.86
S	2.2	1675	2600	0.017

## 1.2 Li-S 电池的简介

### 1.2.1 Li-S 电池的工作原理

Li-S 电池的当前研究多以硫作为正极反应活性物质，以金属锂片为负极（参见图 1-1）。理论上，通过耦合硫正极（1675 mAh g<sup>-1</sup>）和锂负极（3860 mAh g<sup>-1</sup>），Li-S 电池能够提供约 2.1 V 的平均电压，从而可以获得高理论能量密度（2600 Wh kg<sup>-1</sup>）和高体积能量密度（2800 Wh L<sup>-1</sup>），是以 LiCoO<sub>2</sub> 为正极的商业化锂离子电池（理论比容量 273.8 mAh g<sup>-1</sup>，能量密度 360 Wh kg<sup>-1</sup>）7 倍左右<sup>[7,8]</sup>。基于 S 正极和 Li 负极计算 Li-S 电池的比能量密度（E）可如式(1-1)来表示<sup>[9]</sup>：

$$E = \frac{C_{cathode} \times C_{Li}}{C_{cathode} + C_{Li}} \times \Delta V \quad (1-1)$$

其中，C<sub>cathode</sub> 是正极的初始放电容量，C<sub>Li</sub> 是 Li 的理论容量，ΔV 硫正极和锂负极之间的平均电压差。

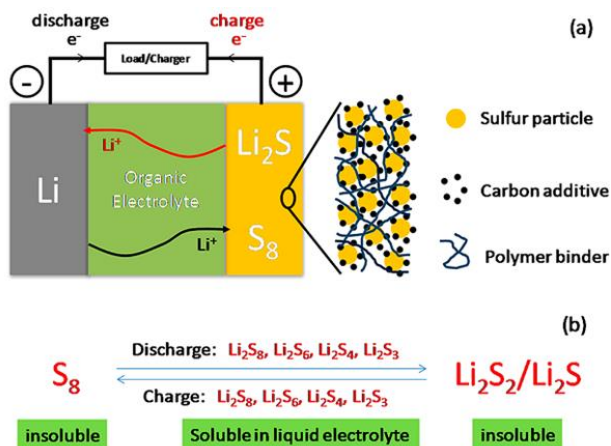
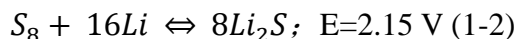


图 1-1 Li-S 电池的结构原理示意图<sup>[3]</sup>

与传统锂离子电池相似，Li-S 电池由正极、负极、电解液和隔膜组成。放电时，锂离子从负极通过隔膜自发地扩散到正极，与正极材料发生化学反应，而同时电子通过外电路流动输送电能；充电时，在外电压的作用下，锂离子和电子又以相反方向返回到负极，将电能转化为化学能储存起来，电池的总反应可以用式(1-2)来表示。如果采用  $\text{Li}_2\text{S}$  直接作为正极，首圈应先进行充电，其后电池的行为与采用单质  $\text{S}_8$  作为正极的电池一样<sup>[10-13]</sup>。



如图 1-1 所示，相比普通锂离子电池，Li-S 电池的放电本质不是简单的锂离子脱嵌反应，而是通过 S-S 键的断裂和生成来实现化学能和电能之间的相互转换，并伴随着大量中间产物的氧化还原过程，生成多种硫化锂中间产物，如  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ， $\text{Li}_2\text{S}_6$ ， $\text{Li}_2\text{S}_4$ ， $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  等。固态  $\text{S}_8$  在放电开始被还原，发生如下多步反应：

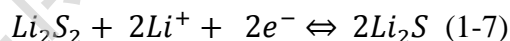
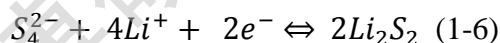
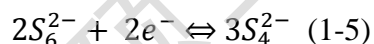
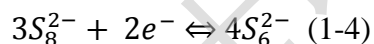
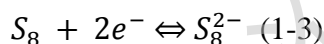


图 1-2 表示了 Li-S 电池在放电过程中的反应机理，硫正极的放电过程主要包括三个阶段，分别对应不同的放电平台：

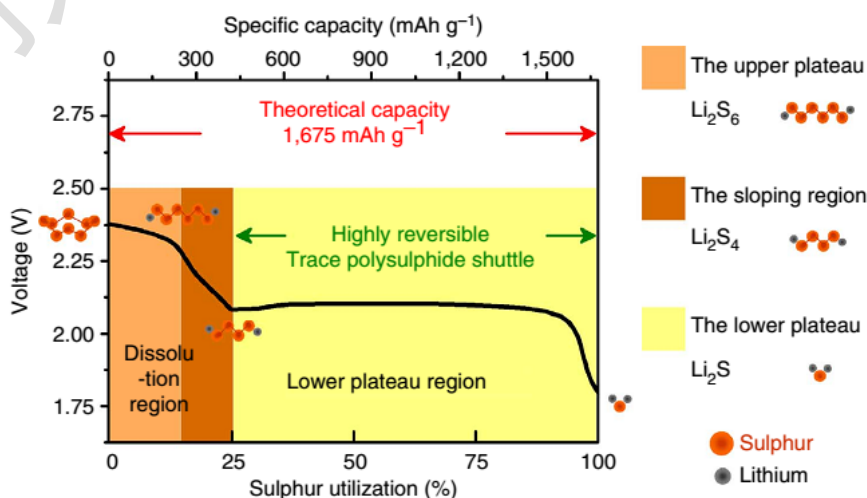


图 1-2 典型的 Li-S 电池放电曲线

第一阶段是固态环状的  $S_8$  转变为链状的  $Li_2S_8$ , 这个阶段的放电电压在 2.4 V 左右, 此阶段反应速率较快;

第二个阶段链状的  $Li_2S_8$  转变成长链的  $Li_2S_n$  ( $4 \leq n \leq 8$ )。该反应在放电曲线上对应 2.4-2.1 V 附近的放电平台;

第三阶段发生的反应是长链的  $Li_2S_4$  转化为在电解液中不溶解的  $Li_2S_2$  和  $Li_2S$ 。该反应对应放电曲线中 2.1-1.7 V 附近较长的放电平台, 2.1 V 附近的平台是 Li-S 电池的主要放电区域。

在前两阶段反应中, 固态的  $S_8$  陆续被还原成  $Li_2S_8$ 、 $Li_2S_6$ 、 $Li_2S_4$  等易溶于有机电解液的长链多硫化物, 随着反应进行, 这些长链多硫化物被进一步还原生成不溶于电解液的短链多硫化物  $Li_2S_2$  和  $Li_2S$ , 在正极又形成固体析出。一旦形成的  $Li_2S$  覆盖在电极上, 电压将会迅速降低, 导致放电结束。

### 1.2.2 Li-S 电池的优势

如图 1-3 所示, 利用硫作为正极材料的 Li-S 电池具有突出的能量密度优势。与现有的其它电池相比, 其主要优点表现在以下五个方面:

- (1) 成本低廉, 资源丰富。元素硫可以以单质状态存在于自然界, 其在地壳中的含量为 0.048%, 而我国的硫储量为 3.7 亿吨;
- (2) 对环境友好, Li-S 电池在制备和充放电过程中无毒、安全、可靠;
- (3) 比容量高, 单质硫作为正极活性物质的理论比容量可高达  $1675 \text{ mAh g}^{-1}$ ;
- (4) 电池理论比能量高, 与锂搭配的电池理论比能量为  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ 。

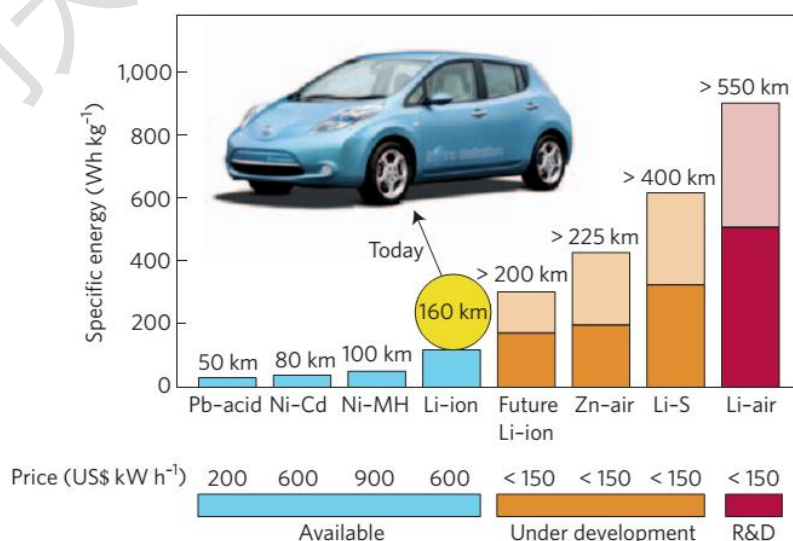


图 1-3 Li-S 电池的优势示意图<sup>[2]</sup>



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库