

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520111151671

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂硫电池正极复合材料的研究

The Study of Cathode Materials of Lithium Sulfur Batteries

张成龙

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: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 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

锂硫电池具有比能量高, 绿色无污染等优点, 是目前最受关注的电池体系之一。但硫正极材料导电率低、多硫化物在电解液中存在的“穿梭效应”、硫材料反应机理复杂等是制约锂硫电池性能的主要原因, 因此硫正极材料成为锂硫电池研究的重点。本文主要通过对硫正极材料进行复合改性, 提高其电化学性能, 主要内容如下:

1.通过机械混合的方法制备了 Super P-S-MnO₂ (Fe₂O₃) 和 GNS-S-MnO₂ (Fe₂O₃) 复合材料, 研究发现, MnO₂、Fe₂O₃ 的加入可以提高硫材料的利用率。当 MnO₂、Fe₂O₃ 含量分别为 5%, 在 0.1 A/g 的电流密度下, Super P-S 复合材料首圈放电容量分别为 1346 和 1467 mAh/g; GNS-S 复合材料首圈容量分别为 1426 和 1453 mAh/g。复合材料放电比容量均增加 200-300 mAh/g。

2.利用 KMnO₄ 与 Super P 的反应在碳的表面原位复合上 MnO₂, 制备出 Super P-MnO₂ 复合材料。结果表明, Super P-MnO₂-S 复合材料表现出了较好的循环性能。其在 0.5 A/g 的电流密度下, 经过 100 圈的循环, 容量保持率为 103%。

3.利用醋酸锰高温热分解的方法制备出了 Super P-MnO 复合材料, 研究发现, MnO 能有效改善复合材料 Super P-S 的循环性能。当复合材料中 MnO 含量为 20-31%, 复合材料 Super P-MnO-S 在 2 A/g 的电流密度下, 经过 1000 圈的循环后, 复合材料的容量保持率为 77%, 其在 100 圈至 800 圈之间容量保持恒定, 保持率分别为 79.7%、82.7%。

4.通过聚苯胺包覆-高温碳化的方法制备具有特殊结构的氮掺杂纳米管。实验结果表明, 使用氮掺杂碳纳米管作为硫碳复合材料的骨架, 能有效的改善电池的循环性能和倍率性能。电化学测试表明, 复合材料在 0.5 A/g 和 1 A/g 的电流密度下, 经过 200 圈和 500 圈的循环后, 复合材料的容量保持率分别为 78.7% 和 66.4%。当氮含量为 4.0%, 复合材料表现出较好的倍率性能, 在 5 A/g 和 10 A/g 的电流密度下, 复合材料仍然具有高达 518 mAh/g 和 425 mAh/g 的比容量。

关键词: 锂硫电池, 金属氧化物, 氮掺杂, 储能

Abstract

With high specific capacity/energy density and environmentally friendly, lithium sulfur battery has been regarded as one of the most promising rechargeable batteries. However, sulfur shows poor ionic and electronic conductivities. What's more, soluble polysulfides are produced in the discharging process, resulting in 'Shuttle Phenomenon', and the charging and discharging process is complex. All these lead to poor cyclability and low positive active material utilization. In this paper, in order to improve the electrochemical performance of sulfur cathode, we focus on the modification of carbon sulfur composites:

1. Via mechanical mixing, the Super P-S-MnO₂ (Fe₂O₃) and GNs-S-MnO₂ (Fe₂O₃) composites were synthesised and their electrochemical performance were investigated. With the content of 5% oxides, at 0.1 A/g the discharge capacity of Super P-S composites were 1346 和 1467 mAh/g and the discharge capacity GNs-S composites were 1426 和 1453 mAh/g. The discharge capacity of the S/C composites were improved by 200-300 mAh/g.

2. Super P-MnO₂ composite was prepared by the reaction of KMnO₄ with carbon. In the tests, the Super P-MnO₂-S composite showed excellent rate capability and cycle performance. At 0.5 A/g, the capacity retention was 103% after 100 cycles.

3. Super P-MnO composites were prepared by thermal decomposition of manganese acetate at 800 °C. The results showed the Super P-MnO-S composites showed excellent cycle stability at 0.2 A/g、0.5 A/g and 2 A/g with 20%-31% MnO. Especially, at 2 A/g, the capacity retention of the Super P-MnO-S composite with 20% MnO was 77% after 1000 cycles. From 100 to 800 cycles, the composite remained stable and the capacity retention were 79.7%、82.7%, respectively.

4. N-doped carbon nanotube (NCNT) with special structure was achieved by polyaniline coating and carbonization. When doped with nitrogen, the cycle performance and the rate capability of NCNT-S composites was improved. At 0.5 A/g

and 1 A/g, the capacity retention were 78.7% and 66.4% after 200 cycles and 500 cycles, respectively. When doped with 4.0 % nitrogen, the composite showed a high specific capacity of 518 and 425 mAh/g at 5 A/g and 10 A/g.

Key words: lithium sulfur battery, metal oxides, N-doped, energy storage

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	II
目 录.....	IV
TABLE OF CONTENT	VII
第一章 绪论	1
1.1 简介.....	1
1.2 锂硫电池概述.....	2
1.2.1 硫单质的物理化学性质	2
1.2.2 锂硫电池的发展历史.....	3
1.2.3 锂硫电池的充放电机理	4
1.2.4 锂硫电池正极材料的研究进展.....	7
1.2.5 锂硫电池电解液研究状况	16
1.3 本文研究目的和内容.....	18
参考文献.....	18
第二章 实验原理和方法.....	30
2.1 实验所用试剂与材料.....	30
2.2 材料表征方法和技术.....	31
2.2.1 热分析技术 ^[1-3]	31
2.2.2 X-射线粉末衍射技术 ^[4-9]	31

2.2.3 吸脱附法测试比表面积和孔结构 ^[10-14]	33
2.2.4 扫描电子显微镜 ^[15, 16]	34
2.2.5 元素分析技术 ^[17-19]	35
2.3 电化学方法原理与实验	35
2.3.1 实验电池制备	35
2.3.2 恒流充放电测试 ^[21-23]	36
2.3.3 循环伏安法 ^[2, 17, 18, 24]	37
2.3.4 电化学交流阻抗法 ^[25, 26]	38
参考文献	39
第三章 氧化物对硫碳复合材料的电化学性能影响	41
3.1 机械混合法研究氧化物对硫碳复合材料的电化学性能影响	42
3.1.1 氧化物对 Super P-S 复合材料的影响	42
3.1.2 氧化物对石墨烯硫 (GNs-S) 复合材料的电化学性能影响	46
3.2 Super P-MnO₂-S 复合材料的制备及电化学性能表征	48
3.2.1 Super P-MnO ₂ -S 以及 Super P-MnO ₂ 复合材料制备方法	49
3.2.2 复合材料的表征	49
3.2.3 Super P-MnO ₂ -S 复合材料的电化学性能测试	51
3.2.4 小结	54
3.3 MnO 对 Super P-S 复合材料的电化学性能影响	54
3.3.1 Super P-MnO-S 复合材料的合成及电化学性能测试	54
3.3.2 MnO 含量对 Super P-MnO-S 复合材料电化学性能的影响	61
3.3.3 保持 C/S 比例一定, MnO 含量对复合材料电化学性能的影响	69
3.3.4 小结	72

3.4 本章结论.....	73
参考文献.....	74
第四章 氮掺杂对锂硫电池的影响	76
4.1 氮掺杂纳米管（NCNT）硫复合材料的合成及性能测试	77
4.1.1 复合材料合成.....	77
4.1.2 复合材料的表征.....	77
4.1.3 NCNT-S 复合材料的电化学性能测试	81
4.1.4 小结	84
4.2 氮含量对锂硫电池的电化学性能影响.....	84
4.2.1 复合材料合成.....	84
4.2.2 复合材料的表征.....	85
4.2.3 a-NCNT-S 复合材料的电化学性能测试	91
4.2.4 小结	93
4.3 本章结论.....	94
参考文献.....	95
第五章 总结和展望	97
5.1 本文主要结论	97
5.2 后续研究方向.....	98
致 谢	100

Table of Content

ABSTRACT IN CHINESE.....	I
ABSTRACT IN ENGLISH.....	II
TABLE OF CONTENTS IN CHINESE	IV
TABLE OF CONTENTS IN ENGLISH.....	VII
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction	1
1.2 Overview of lithium-sulfur batteries	2
1.2.1 Physical and chemical properties of sulfur	2
1.2.2 Development history of lithium sulfur batteries	3
1.2.3 Charge and discharge mechanism of lithium sulfur batteries	4
1.2.4 Research status of sulfur cathode	7
1.2.5 Research Status of electrolyte	16
1.3 Research Objectives and Contents	18
CHAPTER2 EXPERIMENTAL AND PRINCIPLE.....	31
2.1 List of Reagents and Materials.....	31
2.2 Methods and Techincs of Charaterization of Materials	32
2.2.1 Thermo analysis	32
2.2.2 X-ray differation	32
2.2.3 N2-sorption isotherm method	34
2.2.4 Scanning electron microscope	35

2.2.5 Element analysis techniques	36
2.3 Principle and Experimental of Electrochemistry	36
2.3.1 Preparation of Electrochemical Cell.....	36
2.3.2 Galvanistic Test	37
2.3.3 Cyclic Voltammetry.....	38
2.3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy	39
CHAPTER3 THE STUDY OF THE EFFECT OF OXIDE ON THE	
PERFORMANCE OF CARBON SULFUR COMPOSITES	41
3.1 The effect of oxides on the performance of carbon sulfur composites via	
mechanical mixing	42
3.1.1 The effect of oxides on the performance of Super P- sulfur composites	
.....	42
3.1.2 The effect of oxides on the performance of GNs-sulfur composites .	46
3.2 The preparation and electrochemical performance test of Super	
P-MnO₂-S composite	48
3.2.1 The preparation of Super P- MnO ₂ and Super P- MnO ₂ -S composites	
.....	49
3.2.2 The Super P-MnO ₂ and Super P- MnO ₂ -S composite Characterization	
.....	49
3.2.3 The Super P-MnO ₂ and Super P- MnO ₂ -S composite Electrochemical	
Performance Test	51
3.2.4 Conclusion	54
3.3 The effect of MnO on the electrochemical performance of Super P-S	
composite.....	54
3.3.1 The preparation and electrochemical performance test of Super	

P-MnO-S composite	54
3.3.2 The effect of content of MnO in the Super P –MnO-S composite on its electrochemical performance	61
3.3.3 The effect of content of sulfur in the Super P –MnO-S composite on its electrochemical performance.....	69
3.3.4 Conclusion	72
3.4 Conclusion.....	73
CHAPTER 4 THE STUDY OF N-DOPED MATERIAL IN LITHIUM SULFUR BATTERY	76
4.1 The preparation and electrochemical performance test of NCNT-S composite.....	77
4.1.1 The preparation of NCNT and NCNT-S composites.....	77
4.1.2 The Characterization of NCNT and NCNT-S composites.....	77
4.1.3 The Electrochemical Performance Test of NCNT-S composites	81
4.1.4 Conclusion	84
4.2 The effect of content of nitrogen in the NCNT-S composite on its electrochemical performance	84
4.2.1 The preparation of NCNT and NCNT-S composites.....	84
4.2.2 The Characterization of NCNT and NCNT-S composites.....	85
4.2.3 The Electrochemical Performance Test of NCNT-S composites	91
4.2.4 Conclusion	93
4.3 Conclusion of this Chapter	94
CHAPTER 5 SUMMARY AND FUTURE PERSPECTIVES.....	97
5.1 Summery	97

5.2 Future Perspectives 98

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 简介

随着经济的快速发展与人类生活水平的不断提高,能源问题和环境问题越来越引起人们的重视,开发绿色能源和可再生资源成为亟待解决的问题^[1, 2]。而太阳能、风能等可再生能源具有成为下一代清洁能源的潜质^[3-6]。然而,可再生资源和电网的有效集成需要一个基础而广泛的电力贮存系统,二次电池在这个过程中将会扮演一个不可或缺的角色。

近年来,随着各种便携式和非便携式电子设备的迅猛发展,电池不仅广泛用于手机、笔记本电脑、数码相机等便携式电子产品,而且是当前快速发展的电动汽车^[7, 8]、光伏工程、风能发电等新能源技术领域的发展核心,电池在现代的社会中扮演着越来越重要的作用^[9-11]。然而,目前市场上的锂离子电池在能量密度以及比容量上远远满足不了实际需要。因此,开发新型高比能电池成为当务之急。

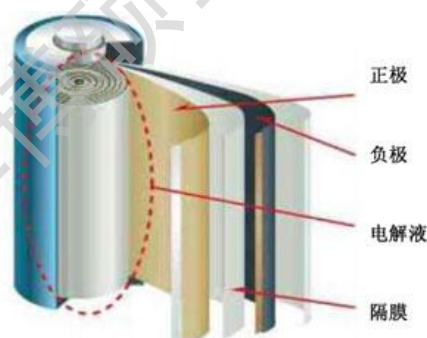


图1.1 电池的组成

Fig. 1.1 Components of a cell

一个完整的电池体系主要由以下几部分组成,正极、负极、电解液和隔膜,如图 1.1 所示。近年来,由于碳负极的性能不断改善^[12],并且新的高性能负极材料如硅等不断出现^[13, 14],电解液的研究也取得了很大进步,相比而言正极材料研究较为落后,正极材料的发展严重制约着锂电池的发展^[15]。一个完整的正极包括活性物质、粘结剂、导电剂和集流体。导电剂主要是增加正极的电子电导能力,降低电池内阻。常用的导电剂主要是具有较高导电率的碳材料和其它材料,如乙炔黑、导电碳、Super P、金属纤维等。粘结剂一般为高分子材料,形成聚合物

骨架基质，使活性材料与导电剂保持良好的接触，并防止活性材料在充放电过程中从集流体上脱落。许多高分子材料如 PVDF、PVDF-HFP 共聚物、PTFE、PVA、聚乙二醇、CMC、海藻酸钠、明胶等被广泛使用在电池中作为粘结剂^[16-24]。集流体主要作为活性物质的载体，起到汇集电流的作用，主要是由导电性良好的金属或者碳网，如铜箔、铝箔、不锈钢网。

目前正极材料是商用锂离子电池市场中竞争最为激烈且市场容量最大的领域。正极材料不仅价格昂贵，这是限制锂离子电池应用范围的直接原因。目前锂离子正极材料主要分为层状结构的 LiMO_2 ($M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn)、尖晶石结构的锰酸锂 (LiMn_2O_4)、三元金属复合氧化物正极材料 (如磷酸铁锂、锰基富锂材料)。目前已经商业化的 LiCoO_2 正极材料具有电化学性能稳定，易于合成等优点，但是存在热稳定性差、抗过充能力差等缺点，并且元素 Co 属于稀有元素，价格比较高，并且金属 Co 会造成大气污染、水体污染和土壤污染，当人体摄入 Co 超过 500 毫克就会中毒^[25-28]；而同为层状材料的 LiNiO_2 存在着制备比较苛刻的缺点。与上边两种材料相比，尖晶石结构的锰酸锂具有安全性好，电压高，成本低，环保等优点，但存在高温性能差，不宜贮存等缺点^[13, 29]。橄榄石结构的正极材料如磷酸铁锂由于其电子电导 (10^{-9} S/cm) 和离子电导 (10^{-14} - 10^{-11} cm²/s) 均比较低，严重影响了磷酸铁锂在动力电池中的应用^[30-32]。

在新型的电化学储能体系中，锂硫电池以单质硫为正极材料，金属锂为负极，理论比能量高达 2600 Wh/kg，是目前公认的除了锂空气电池以外能量密度最高的电池体系^[33]。锂硫电池的工作电压为 2.1 V，与目前各种市场需求的电压范围相适应，是目前公认的最有发展前途的二次电池体系之一^[34-38]。

1.2 锂硫电池概述

1.2.1 硫单质的物理化学性质

硫是一种氧族非金属元素，位于元素周期表中第三周期 VIA 族。硫元素在地壳中的含量为 0.048%，主要是以硫化物、硫酸盐和单质硫等形式存在，硫元素的化合价通常主要为 -2, 0, +4, +6 几种价态。硫单质可以由 6-20 个原子组成环状结构。在常温下，比较稳定的硫单质是由 8 个硫原子首尾相连的环状 S_8 分子，淡黄色。在常温常压下，单质硫在 40 °C 开始熔化，变成液态硫，280 °C 单

质硫开始升华为气态，当温度达到 444 °C 时开始沸腾^[39]。

单质硫在室温下主要以 S₈ 分子存在，相对分子量为 256.53，主要有以下三种同素异形体：（1）正交硫，又称 α-硫，黄色，密度 2.07 g/cm³，熔点 112.8 °C，沸点 444.6 °C，于 94.5 °C 转变为单斜晶硫；（2）单斜晶硫，又称 β-硫，灰黄色，密度 1.96 g/cm³，熔点 119.03 °C；（3）单质硫，密度 1.96 g/cm³，熔点 120.0 °C，沸点 444.6 °C^[40]。

单质硫在通常情况下，是热和电的绝缘体。硫易溶于非极性的有机溶剂，如 CS₂、CCl₄、C₆H₆ 等，微溶于极性溶剂如乙醇、酯类等，不溶于水^[40]。

1.2.2 锂硫电池的发展历史

硫元素具有多电子还原反应的电化学能力，并且硫的相对原子量比较小，单质硫的理论比容量高达 1675 mAh/g。表 1.1 给出锂硫电池与钴酸锂和锰酸锂材料的对比，锂硫电池存在其它电池不可比拟的优点，因此高比容量的硫一直吸引着研究者的兴趣^[41]。

与其它电池相比，锂硫电池的优势主要表现在^[42]：

- （1）硫单质的比容量是所有已知正极材料中比容量最高的材料（1675 mAh/g，单质氧除外）
- （2）含量丰富，硫元素含量在地壳中含量为 0.048%，我国硫储量为 3.7 亿吨，位居世界第二。
- （3）价格便宜，成本低廉。
- （4）环境友好，硫单质以及中间产物无毒无污染，整个过程没有重金属离子参与。
- （5）耐过充能力强。

早在 20 世纪 60 年代，通用汽车提出了以硫作为正极材料的热电池。70 年代，已经有人开始研究硫以及多硫化物在电解液中的电化学行为^[43, 44]。Licht 等在 1993 年提出了在碱性水溶液体系中实现硫放电的 Al/S 电池体系^[41]。2006 年 Sion power 公司制作的全固态锂硫电池，为无人驾驶环球飞机 Zephyr 提供夜间动力^[45]，这是锂硫电池的首次成功应用。

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