

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520141151612

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**MIL-53(Fe)@RGO 作为锂（钠）离子
电池负极材料的研究**

**MIL-53(Fe)@RGO as anode materials for lithium ion
batteries and sodium ion batteries**

张传辉

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: 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: 黄令 教授

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

锂离子电池和钠离子电池具有很大的应用前景，但其常见的三类负极材料存在一些问题限制了他们的进一步发展。常见的嵌入型材料通常容量较低、合金化材料体积变化严重和稳定性差、转化型材料存在大的体积变化和电势滞后，采用纳米化、碳材料复合等方法无法从本质上解决这些问题，因此开发新的负极材料具有重要意义。金属有机框架（MOFs）材料是由金属离子和有机配体配位形成的具有三维结构的多孔材料，具有丰富的结构，其结构有利于离子的快速传输，并且其金属中心离子和有机配体均有可能作为储锂（钠）的位点，因此有望成为新的锂（钠）离子电池负极材料。在本文中，我们选择了由铁离子和对苯二甲酸构筑的 MOFs 材料 MIL-53(Fe)作为研究对象，研究其作为锂（钠）离子电池负极材料的电化学性能。本文主要进行了以下几个方面的研究：

1、MIL-53(Fe)材料作为锂（钠）离子电池负极材料的探究。通过水热反应制备了对苯二甲酸基 MOFs 材料 MIL-53(Fe)，研究了其作为锂（钠）离子电池负极材料的可行性。发现 MIL-53(Fe)作为锂离子电池负极材料时，具有一定的电化学活性，但对苯二甲酸根的电化学活性未能表现出来。在电流密度为 100 mA g^{-1} 进行充放电时，可逆比容量为 310 mAh g^{-1} 。作为钠离子电池负极材料时，其未能表现出电化学活性，几乎释放不出容量。因此需要对该材料进一步改性。

2、还原氧化石墨烯改善 MIL-53(Fe)材料的电化学性能研究。我们通过原位生长的方法制备了 MIL-53(Fe)和还原氧化石墨烯的复合材料 MIL-53(Fe)@RGO，研究了该复合材料作为锂（钠）离子电池负极材料的电化学性能。发现作为锂离子电池负极材料时，MIL-53(Fe)@RGO 在 100 mA g^{-1} 的电流密度下，可逆比容量可以达到 550 mAh g^{-1} ；在 2 A g^{-1} 时，可逆比容量依然可以达到 300 mAh g^{-1} 左右。作为钠离子电池负极时，MIL-53(Fe)@RGO 在 50 mA g^{-1} 的电流密度下充放电的可逆比容量达到 210 mAh g^{-1} 左右，在充放电 100 圈后，比容量为 163 mAh g^{-1} 。因此，还原氧化石墨烯可以显著改善 MIL-53(Fe)材料作为锂（钠）离子电池负极材料的电化学性能。

3、对 MIL-53(Fe)和 MIL-53(Fe)@RGO 的电化学过程进行研究，探究 RGO 在活化有机配体电化学活性过程中的作用。通过 SEM、循环伏安、XPS、EIS 等技术手段研究了材料充放电前后的变化情况，结果表明了 RGO 活化了 MIL-53(Fe)的对苯二甲

酸有机配体,使其表现出更好的电化学性能,MOFs 材料作为锂离子电池或钠离子电池的负极材料具有一定的可行性。

关键词: 锂离子电池; 钠离子电池; MIL-53(Fe); 石墨烯

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Lithium ion batteries and sodium ion batteries have attracted many researchers' attention. However, there are some problems for the three main kinds of anode materials, which limit their application. The capacity of insertion materials is usually low. And large volume change of alloying materials leads to low cycle stability and short lives. As for conversion materials, potential hysteresis is an issue needs to be solved. Although some methods such as nano technology and carbon composites have been adopted to solve the problems, they can just improve the performance but not fundamentally solve the problems. So it is necessary to develop novel proper anode materials. Metal organic frameworks materials (MOFs) are a class of crystalline coordination polymers composed of organic ligands and metal-containing nodes, which own three-dimensional structure and are convinced to contribute to rapid transportation of ions. Otherwise, the metal ions and organic ligands are likely to serve as lithium storage sites. So, MOFs may be potential anode materials of lithium ion batteries and sodium ion batteries. In this thesis, we choose MIL-53(Fe), which is made of iron ion and terephthalic acid ligands, to study the electrochemical performance as the anode materials of lithium ion batteries and sodium ion batteries. Main contents of this thesis include:

1. Study on MIL-53(Fe) as anode material for lithium ion batteries and sodium ion batteries. MIL-53(Fe) was prepared via hydrothermal reaction, and the electrochemical performance of this material has been studied. As anode material of lithium ion batteries, it is found that MIL-53(Fe) shows a certain electrochemical activity. A reversible specific capacity of 310 mAh g⁻¹ can be delivered at a current density of 100 mA g⁻¹. However, the electrochemical activity of MIL-53(Fe) is inhibited when it was considered as the anode material of sodium ion batteries. Therefore, it is necessary to further modify the material.

2. Study on the electrochemical performance of MIL-53(Fe)@RGO. MIL-53(Fe)@RGO composites were prepared through in-situ growth method. As the anode material of lithium ion batteries, the porous three dimensional material MIL-53(Fe)@RGO delivers a specific capacity of 550 mAh g⁻¹ at a current density of 100 mA g⁻¹ and a reversible

specific capacity of 300 mAh g⁻¹ can be maintained even at a current density of 2 A g⁻¹. As the anode material of sodium ion batteries, a discharge capacity of 210 mAh g⁻¹ can be delivered at a current density of 50 mA g⁻¹, and a specific capacity of 163 mAh g⁻¹ can be maintained after 100 cycles. Therefore, it is confirmed that RGO can significantly improve the electrochemical performance of MIL-53(Fe).

3. The electrochemical processes of MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)@RGO were investigated to explore the role of RGO in activating organic ligands. The change of materials during discharging/charging has been observed through SEM, CV, XPS, EIS and other technical means. The results show that RGO is able to activate the electrochemical activity of organic ligands, which improves the electrochemical performance of MIL-53(Fe).

Key words: Lithium ion battery; Sodium ion battery; MIL-53(Fe); RGO

摘要.....	I
Abstract.....	III
目录.....	V
Table of Contents	IX
第一章 绪论	1
1.1 背景介绍.....	1
1.2 锂离子电池的发展及工作原理.....	2
1.2.1 锂离子电池的发展历史.....	2
1.2.2 锂离子电池的工作原理.....	3
1.3 锂离子电池负极材料的研究进展.....	4
1.4 钠离子电池负极材料的研究进展.....	11
1.5 金属有机框架（MOFs）材料的研究情况.....	17
1.5.1 MOFs 材料的结构与特点.....	17
1.5.2 MOFs 材料的合成方法.....	18
1.5.3 MOFs 材料在锂离子电池中的应用情况.....	19
1.6 本课题主要研究意义及内容.....	23
参考文献.....	25
第二章 实验原理和方法	30
2.1 实验试剂与材料.....	30
2.2 实验电池组装.....	30
2.3 材料的表征技术.....	32
2.3.1 X 射线衍射技术.....	32
2.3.2 热重分析技术.....	32
2.3.4 扫描电子显微镜.....	33
2.3.5 拉曼光谱技术.....	33

2.3.6 X 射线光电子能谱	34
2.3.7 傅里叶变换红外光谱	34
2.3.8 氮气吸脱附法	35
2.4 材料的电化性能测试	36
2.4.1 恒电流充放电测试	36
2.4.2 循环伏安技术	36
2.4.3 交流阻抗谱技术	36
参考文献	38
第三章 MIL-53(Fe)作为锂（钠）离子电池负极材料的研究	40
3.1 前言	40
3.2 MIL-53(Fe)及 Li₂BDC、Na₂BDC 的制备	41
3.2.1 Li ₂ BDC 的合成	41
3.2.2 Na ₂ BDC 的合成	41
3.2.3 MIL-53(Fe)的合成	41
3.3 MIL-53(Fe) 及 Li₂BDC、Na₂BDC 的表征	41
3.4 MIL-53(Fe)作为锂离子电池负极材料的应用	44
3.5 MIL-53(Fe)作为钠离子电池负极材料应用	50
3.6 本章总结	54
参考文献	56
第四章 MIL-53(Fe)@RGO 复合材料作为锂（钠）离子电池负极材料的研究	58
4.1 前言	58
4.2 MIL-53(Fe)@RGO 的合成	58
4.2.1 氧化石墨烯（GO）合成	58
4.2.2 还原石墨烯（RGO）合成	59
4.2.3 不同 RGO 含量的 MIL-53(Fe)@RGO 合成	59
4.3 MIL-53(Fe)@RGO 的表征	59
4.4 MIL-53(Fe)@RGO 作为锂离子电池负极材料的应用	65

4.5 MIL-53(Fe)@RGO 作为钠离子电池负极材料的应用.....	73
4.6 本章总结.....	79
参考文献.....	81
第五章 结论与展望	82
5.1 本文主要结论.....	82
5.2 后续研究方向.....	83
作者攻读硕士学位期间发表论文及成果	84
致 谢.....	85

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

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Table of contents in Chinese	V
Table of contents in English	IX
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Introduction of Lithium Ion Batteries	2
1.2.1 History and Development of LIBs	2
1.2.2 Working principle of LIBs.....	3
1.3 Anode materials for LIBs	4
1.4 Anode materials for NIBs	11
1.5 Introduction of MOFs	17
1.5.1 Structures and Characters of MOFs	17
1.5.2 Synthetic methods of MOFs.....	18
1.5.3 Application of MOFs in LIBs.....	19
1.6 The purpose and contents of this thesis	23
References	25
Chapter 2 Experimental and Methods	30
2.1 Experimental reagents and materials	30
2.2 Assembly of Batteries	30
2.3 Methods and techniques for characterization of materials	32
2.3.1 X ray powder diffraction	32
2.3.2 Thermogravimetric analysis	32
2.3.4 Scanning electron microscope.....	33
2.3.5 Raman.....	33

2.3.6 X ray photoelectron spectroscopy	34
2.3.7 FT-IR spectroscopy.....	34
2.3.8 N ₂ sorption isotherm method	35
2.4 Electrochemical characterization and analysis techniques	36
2.4.1 Galvanostatic test	36
2.4.2 Cyclic Voltammetry	36
2.4.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy	36
References	38
Chapter 3 MIL-53(Fe) as anode materials for LIBs (NIBs)	40
3.1 Introduction	40
3.2 Preparation of MIL-53 (Fe) and Li₂BDC, Na₂BDC	41
3.2.1 Synthesis of Li ₂ BDC	41
3.2.2 Synthesis of Na ₂ BDC	41
3.2.3 Synthesis of MIL-53(Fe)	41
3.3 Characterization of MIL-53 (Fe) and Li₂BDC, Na₂BDC.....	41
3.4 Application of MIL-53 (Fe) as anode material for LIBs	44
3.5 Application of MIL-53 (Fe) as anode material for SIBs	50
3.6 Summary of this chapter	55
References	56
Chapter 4 MIL-53(Fe)@RGO as anode materials for LIBs (NIBs)	58
4.1 Introduction	58
4.2 Preparation of MIL-53(Fe)@RGO	58
4.2.1 Synthesis of GO.....	58
4.2.2 Synthesis of RGO	59
4.2.3 Synthesis of MIL-53(Fe)@RGO	59
4.3 Characterization of MIL-53(Fe)@RGO.....	59
4.4 Application of MIL-53(Fe)@RGO as anode material for LIBs	65
4.5 Application of MIL-53(Fe)@RGO as anode material for NIBs	73
4.6 Summary of this chapter	79

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