

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 32420141152256

UDC _____

厦 门 大 学

硕士学位论文

储能电极材料 Mn_2O_3 和 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 的制备和电化学性能研究

Synthesis and Electrochemical Performances of Mn_2O_3 and $Na_3V_2(PO_4)_3$ electrode materials for electrochemical storage systems

张艺程

指导教师姓名: 李君涛 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年5月

论文答辩日期: 2017年5月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年5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

随着锂离子电池的大规模应用，锂、钴资源面临着短缺的问题，在电化学储能体系使用资源丰富的元素显得十分必要。本论文首先研究了高比容量、资源丰富的 Mn_2O_3 负极材料，针对该材料导电性差和在充放电过程中体积变化大等缺点，通过构建纳微结构来改善其电化学性能。然后，我们还研究了资源丰富的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ，针对该材料导电性差的问题，通过碳包覆、碳材料复合和离子掺杂的方式来提高材料的电化学性能。本论文主要研究结果如下：

以 KMnO_4 为锰源，L-色氨酸为模板剂，通过简单的水热法制备出了纺锤体形 MnCO_3 前驱物，再在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下煅烧得到形貌保持的 Mn_2O_3 材料。该材料由粒径 $20\sim 100\text{ nm}$ 左右的 Mn_2O_3 小颗粒紧密堆积而成，表面存在一些孔隙。纺锤体形 Mn_2O_3 材料表现出良好的储锂性能，在电流密度为 400 mA g^{-1} 充放电条件下，循环 180 周后，可逆比容量为 993.1 mAh g^{-1} ；当电流密度为 800 mA g^{-1} ，循环 390 周后可逆比容量为 823.8 mAh g^{-1} 。但该材料的储钠性能一般，当电流密度为 50 mA g^{-1} ，纺锤体 Mn_2O_3 首次充放电容量分别为 92.5 和 166.6 mAh g^{-1} 。在经过 100 圈充放电后，可逆比容量仅为 32.3 mAh g^{-1} 。

以硬脂酸为碳源，采用固相法合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ (NVP/C) 材料。进一步地，在 NVP/C 合成中加入碳纳米管，得到了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}@\text{CNT}$ (NVP/CNT) 材料。研究表明制备出的 NVP/C 材料颗粒较大，团聚较为严重；而 NVP/CNT 材料的颗粒更均一，粒径在 $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间。因此 NVP/CNT 材料的电性能较好，在 1 C 倍率下循环 300 周后，可逆比容量为 100 mAh g^{-1} 。进一步研究 Co^{2+} 掺杂对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料电性能的影响。采用固相法制备了不同掺杂比例的 $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2$) 材料。XRD 精修结果表明， Co^{2+} 掺入对材料的晶胞参数影响不大。当 $x=0.1$ 时，材料表现出最佳的倍率性能和循环性能，在 1 C 时，稳定循环 280 圈后依旧有可逆比容量 97 mAh g^{-1} ， 10 C 时，可逆比容量为 65 mAh g^{-1} 。

关键词： 储锂性能， 储钠性能， Mn_2O_3 ， $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Abstract

With the widely application of lithium ion battery, Li and Co resources face the problem of shortage. It is necessary to develop new electrochemical energy storage systems by using the elements with high abundance. Firstly, we investigated the Mn_2O_3 anode material due to its high specific capacity. However, Mn_2O_3 presents a poor conductivity and large volume changes during charge-discharge process. Herein, we fabricated hierarchical spindle-like Mn_2O_3 to address these problem. Then, we studied the NASICON structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material of sodium ion battery. The electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ are improved by the composing with CNT, carbon coating and ion doping. The main results are shown as follows:

The spindle-like Mn_2O_3 were synthesized by a facile hydrothermal method followed by calcination in air at 600 °C, wherein KMnO_4 was used as manganese source and L-tryptophan acted as a morphology controlling reagent. The spindle-like Mn_2O_3 is densely packed with small particles with a diameter of 20~100 nm. There are some pores on the surface of the material which increase the specific surface area. The spindle-like Mn_2O_3 exhibited a good lithium ion storage property with 993.1 mAh g^{-1} at 400 mA g^{-1} after 180 cycles and 823.8 mAh g^{-1} at 800 mA g^{-1} after 390 cycles. When served as a sodium ion battery anode material, the spindle-like Mn_2O_3 material showed an initial charge and discharge capacities of 92.5 mAh g^{-1} and 166.6 mAh g^{-1} at a current density of 50 mA g^{-1} . It only maintained 32.3 mAh g^{-1} after 100 cycles.

The $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ (NVP/C) and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}@\text{CNT}$ (NVP/CNT) materials were synthesized by solid-state method, in which the stearic acid and carbon nanotube were used as carbon sources. The SEM results showed that the NVP/CNT material has a uniform particle size distribution with a particle size of 1-4 μm , while the NVP/C material has a larger particle size. The NVP/CNT material exhibited a better electrochemical performance with a reversible capacity of 100 mAh g^{-1} after 300 cycles at 1 C. Then the influence of Co^{2+} doping on the electrochemical properties of NVP material were investigated. The results of XRD refinement showed that the Co^{2+} doping has little effect on the cell parameters of the materials. The $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Co}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ exhibits enhanced cycle performance and rate performance, with a reversible capacity of 97 mAh g^{-1} after 180 cycles at 1 C and 65 mAh g^{-1} at 10 C.

Keywords: Li ion storage property, Na ion storage property, Mn_2O_3 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钠离子电池简介	2
1.2.1 钠元素与锂元素的差异.....	2
1.2.2 钠离子电池工作原理.....	3
1.3 钠离子电池电极材料	3
1.3.1 层状过渡金属氧化物正极材料.....	4
1.3.2 聚阴离子型化合物.....	6
1.3.3 其他类型正极材料.....	7
1.4 钠离子电池负极材料	8
1.4.1 碳基材料.....	9
1.4.2 合金类材料.....	10
1.5 过渡金属氧化物和硫化物负极材料	11
1.5.1 反应机理及特点.....	11
1.5.2 解决方法.....	12
1.6 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料.....	13
1.6.1 结构特点.....	13
1.6.2 反应机理及特点.....	14
1.6.3 解决方法.....	14
1.7 本论文研究目的及主要研究内容	19

参考文献	21
第二章 实验与仪器	27
2.1 主要化学试剂	27
2.2 实验仪器与方法	28
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	28
2.2.2 透射电子显微镜 (TEM)	28
2.2.3 X-射线粉末衍射法(XRD)	29
2.2.4 热重分析(TGA).....	30
2.2.5 氮气吸脱附曲线.....	30
2.2.6 恒电流充放电测试.....	30
2.2.7 循环伏安法 (CV)	31
2.2.8 电化学交流阻抗测试.....	31
2.3 电极制备及电池组装	32
参考文献	33
第三章 纺锤体形 Mn₂O₃ 的制备及其电化学性能研究	34
3.1 引言	34
3.2 纺锤体形 Mn ₂ O ₃ 材料的制备	34
3.3 材料的结构表征	35
3.4 材料的电化学性能研究	38
3.4.1 Mn ₂ O ₃ 纺锤体材料的储锂性能表征.....	38
3.4.2 Mn ₂ O ₃ 纺锤体材料的储钠性能表征.....	42
3.5 本章小结	44
参考文献	46

第四章 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备、表征及电化学性能研究	48
4.1 前言	48
4.2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的制备及表征	48
4.2.1 材料的制备	48
4.2.2 材料的表征	49
4.3 材料的电化学性能研究	50
4.3.1 材料的电化学性能测试	50
4.3.2 循环伏安测 Na^+ 扩散系数	52
4.3.3 材料的 EIS 测试	54
4.4 本章小结	55
参考文献	56
第五章 Co^{2+} 掺杂改善 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电性能的研究	57
5.1 前言	57
5.2 $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ 材料的制备及表征	57
5.2.1 材料的制备	57
5.2.2 材料的表征	57
5.3 材料的电化学性能研究	60
5.3.1 材料的电化学性能测试	60
5.3.2 材料的 EIS 测试	64
5.4 本章小结	64
参考文献	66
第六章 总结与展望	67
6.1 总结	67

6.2 展望	68
攻读硕士学位期间发表的论文.....	69
致谢	70

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Brief introduction of sodium-ion battery	2
1.2.1 Differences between Na and Li.....	2
1.2.2 Working principle of sodium-ion battery.....	3
1.3 Cathode materials of sodium-ion battery	3
1.3.1 Layered transition metal oxide cathode materials	4
1.3.2 Polyanionic compounds.....	6
1.3.3 Other types of cathode materials.....	7
1.4 Anode materials of sodium-ion battery	8
1.4.1 Carbon-based anode materials	9
1.4.2 Alloy anode materials	10
1.5 Transition metal oxide and sulfide anode materials	11
1.5.1 Mechanism and characteristics	11
1.5.2 Methods to enhance the performance	12
1.6 Na₃V₂(PO₄)₃ cathode materials	13
1.6.1 Structure features	13
1.6.2 Mechanism and characteristics	14
1.6.3 Methods to enhance the performance	14
1.7 Objectives and primary content of dissertation	19
References	21

Chapter 2 Instruments and experimental methods.....	27
2.1 Reagents and materials.....	27
2.2 Instruments and experimental methods	28
2.2.1 Scanning electron microscopy	28
2.2.2 Transmission electron microscopy.....	28
2.2.3 X-ray diffraction	29
2.2.4 Thermal gravity analysis.....	30
2.2.5 N ₂ sorption isotherms	30
2.2.6 Galvanostatic charge-discharge tests	30
2.2.7 Cyclic voltammetry.....	31
2.2.8 Electrochemical impedance spectroscopy	31
2.3 Preparation of electrodes and assembly of cells.....	32
References	33
Chapter 3 Preparation and electrochemical performance of spindle-like Mn₂O₃.....	34
3.1 Preface	34
3.2 Preparation of spindle-like Mn₂O₃ material.....	34
3.3 Characteristics of spindle-like Mn₂O₃ material	35
3.4 Electrochemical performance of spindle-like Mn₂O₃ material.....	38
3.4.1 Lithium storage performance	38
3.4.2 Sodium storage performance	42
3.5 Summary.....	44
References	46
Chapter 4 Preparation, characteristics and electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₃ materials.....	48

4.1 Preface	48
4.2 Preparation and Characteristics of Na₃V₂(PO₄)₃ materials	48
4.2.1 Preparation of Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ materials	48
4.2.2 Characteristics of Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ materials	49
4.3 Electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₃ materials	50
4.3.1 Electrochemical performance test	50
4.3.2 Sodium ion coefficient test	52
4.3.3 EIS test	54
4.4 Summary	55
References	56
Chapter 5 Investigation of Co²⁺ ion doping enhancing electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₃ material	57
5.1 Preface	57
5.2 Preparation and Characteristics of Na₃V_{2-x}Co_x(PO₄)₃ materials	57
5.2.1 Preparation of Na ₃ V _{2-x} Co _x (PO ₄) ₃ materials	57
5.2.2 Characteristics of Na ₃ V _{2-x} Co _x (PO ₄) ₃ materials	57
5.3 Electrochemical performance of Na₃V_{2-x}Co_x(PO₄)₃ materials	60
5.3.1 Electrochemical performance test	60
5.3.2 EIS test	64
5.4 Summary	64
References	66
Chapter 6 Conclusion and prospect	67
6.1 Summary	67
6.2 Prospect	68

Publications69

Acknowledgment.....70

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

能量的转换和储存一直以来都是社会生活中的重要部分之一。然而，随着工业的飞快发展，大量化石能源的使用带来了环境的污染和全球温室效应，并且化石能源的储量是有限的，不能满足长期需求。因而寻求可再生和清洁能源变得尤为迫切，例如太阳能、风能、潮汐能等。由于这些能源本身的不稳定性，使得它们不能直接输入到现有的能源网络中。因此，发展高效、稳定、可靠的储能系统便显得尤为重要。

锂离子电池具有能量密度大、长循环寿命、工作温度范围宽等优点，自 1991 年第一代商业化锂离子电池问世以来，锂离子电池便被广泛的研究应用到储能领域中。尽管锂离子电池可以满足现阶段的一个储能需求，但是锂号称“稀有金属”，它在地壳中的丰度仅为 0.006%。随着锂离子电池的大规模应用，必然会使得锂资源的需求量增加，导致锂资源价格攀升，从而增加了锂离子电池的生产成本。事实上，自 21 世纪以来，碳酸锂的价格就不断地升高。此外，锂资源分布不均匀，它的产地主要集中在南美洲，这对于我国这样一个以能源进口为主的资源消耗大国来说，锂资源的稀缺将成为锂离子电池广泛应用的掣肘。

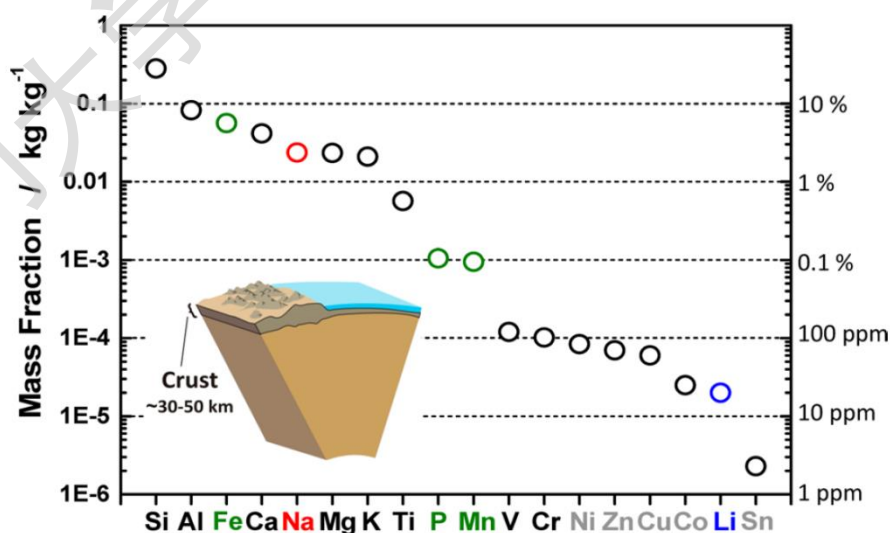


图 1-1 地球上一些元素的丰度对比图^[1]

如图 1 所示，相对于锂资源的匮乏，钠在地壳中的一个丰度达到 2.64%，是

锂的四百多倍，并且钠容易提炼、分布广泛。21 世纪初，世界许多国家便将钠离子电池的研究提上议程，作为未来的储能技术发展方向。因此，钠离子电池有望成为下一代大规模储能体系，发展新一代的钠离子电池具有重大的意义，钠离子电池的开发迎来一个新的阶段^[1-4]。

1.2 钠离子电池简介

1.2.1 钠元素与锂元素的差异

如下表所示，钠与锂同为元素周期表第一主族的元素，两者具有相似的化学性质，但是不可否认，二者之间存在较多的差异：锂离子的离子半径（0.76 Å）小于钠离子的离子半径（1.06 Å），使得钠离子更难从材料晶体结构中脱嵌；钠离子电极电势比锂离子电极电势高 0.3 V 左右，适合使用分解电压较低的电解液，从而提高电池安全性；钠资源储量丰富，是锂资源的一百多倍，价格低廉，在大型储能领域方面有较大的成本优势。现阶段，钠离子电池还处于研究阶段，它能否商业化应用，关键在于开发高性能、低成本正负极材料以及稳定的电解液体系等方面。

表 1 锂元素和钠元素的参数对比^[5]

元素	锂	钠
相对原子质量	6.9	23
离子半径 / nm	0.076	0.106
标准电极电势 / V (vs. SHE)	-3.04	-2.74
比容量 / (mAh g ⁻¹)	3829	1165
碳酸盐价格 / (\$/kg)	5	0.15
地壳储量 / %	0.002	2.64

1.2.2 钠离子电池工作原理

钠离子电池的组装与锂离子电池一样，都是由正负极材料、隔膜、电解液和电池外壳组合而成。钠离子电池的充放电原理与锂离子电池相似，本质上来说都是浓差电池。充电过程中，钠离子从正极材料中脱出，在外电场的作用下穿过电解液和隔膜到达负极并嵌入到负极材料中，使得负极处于富钠状态，正极处于贫钠状态，同时等量的电子经由外回路传输到负极，这样就保证了内部的电荷平衡；放电过程则相反，钠离子从负极中脱出，经过电解液和隔膜嵌入到贫钠态的正极材料中，使得正极处于富钠态。在充放电过程中，不断的有钠离子在正负极之间来回脱嵌，这与锂离子在锂离子电池的角色一样，因而钠离子电池也被称为“摇椅式”电池^[1]。

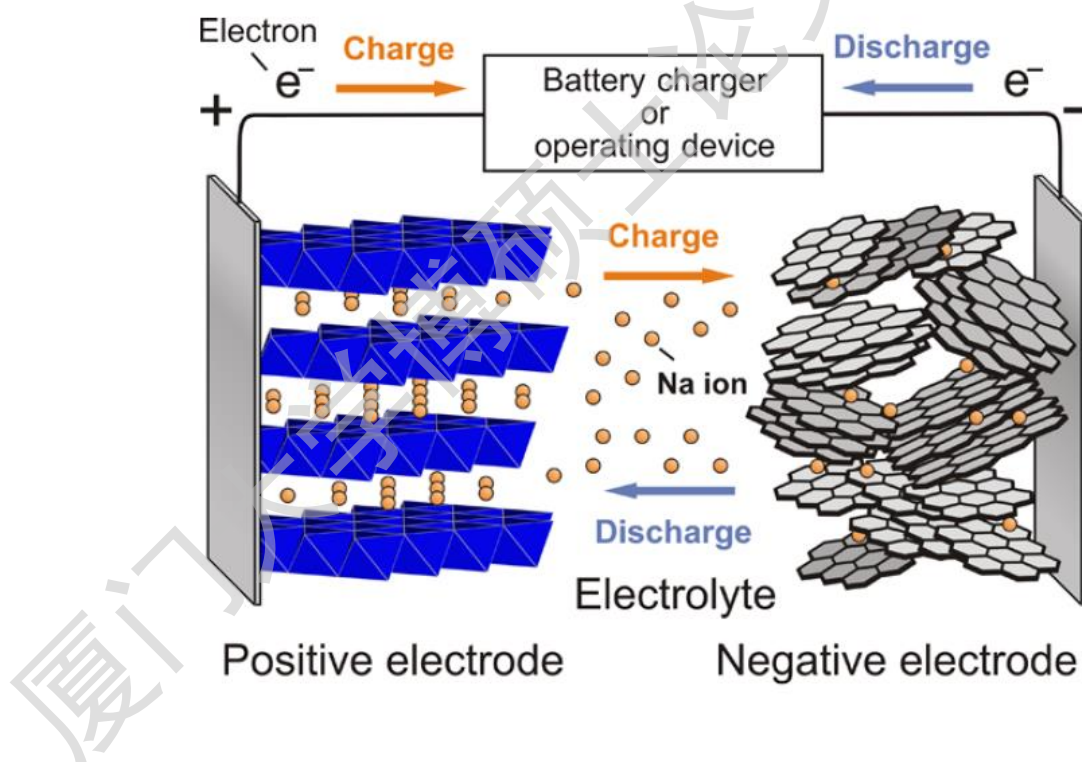


图 1-2 钠离子电池工作的原理图^[1]

1.3 钠离子电池正极材料

研发具有良好稳定性与高比容量的正、负极材料是现阶段科研工作者的工作重心之一。目前，钠离子电池正极材料的种类主要包括层状氧化物正极材料、聚阴离子型正极材料、普鲁士蓝类化合物正极材料等（如图 1-2 所示）。

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