

g 学校编码: 10384
学号: 20520111151560

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氟代磷酸盐正极材料 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M= Fe,Mn) 的
固体核磁共振谱研究

Solid State NMR Spectroscopic Study of $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M =
Fe,Mn) as Cathode Materials for Li/Na Ion Batteries

侯 旭

指导教师姓名: 杨 勇 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

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014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

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池工作原理	1
1.1.2 锂离子电池负极材料	2
1.1.3 锂离子电池电解液	3
1.1.4 锂离子电池正极材料	4
1.2 钠离子电池简介	8
1.2.1 钠离子电池负极材料	10
1.2.2 钠离子电池电解液	10
1.2.3 钠离子电池正极材料	11
1.3 固体核磁共振技术在锂/钠离子电池电极材料研究中的应用	14
1.3.1 核磁共振技术简介	14
1.3.2 固体核磁共振技术在锂离子电池电极材料中的应用	20
1.3.3 固体核磁共振技术在钠离子电池电极材料中的应用	26
1.4 本文研究目的及主要内容	29
参考文献	29
第二章 实验和仪器方法	41
2.1 主要化学试剂	41
2.2 材料的合成	41
2.3 主要仪器与方法	43
2.3.1 合成装置	43
2.3.2 X 射线粉末衍射技术 (XRD)	43
2.3.3 碳元素含量分析	44
2.3.4 组成的测定	44
2.4 电化学性能分析	44
2.4.1 电极制备	44
2.4.2 扣式电池的组装与拆卸	45
2.4.3 充放电测试	46
2.5 固体核磁共振技术	46

2.5.1	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 表征	46
2.5.2	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 表征	46
2.5.3	^{19}F MAS NMR 表征	47
2.5.4	$\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$ 的 ^7Li MAS NMR 表征	47
2.5.5	饱和恢复法测定 ^{23}Na 自旋晶格弛豫时间 T_1	47
2.5.6	反转恢复法测定 ^7Li 自旋晶格弛豫时间 T_1	48
2.5.7	^{23}Na - ^{23}Na EXSY	48
参考文献		49
第三章 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的固体核磁共振谱研究		50
3.1	引言	50
3.2	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 谱研究	51
3.3	不同方法合成 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料的 ^{23}Na MAS NMR 谱图	54
3.4	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池充放电过程研究	55
3.4.1	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池的电化学性能	55
3.4.2	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池首圈充放电过程研究	55
3.4.3	$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池第二圈充电过程研究	61
3.5	本章小结	63
参考文献		64
第四章 锂/钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的固体核磁共振谱研究		66
4.1	引言	66
4.2	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的固体核磁共振谱研究	67
4.3	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 充电过程中间相的 ^{23}Na MAS NMR 谱研究	73
4.4	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 混合锂离子电池中 Li/Na 交换研究	80
4.5	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Li}$ 电池充电态 ^7Li MAS NMR 谱研究	83
4.6	$\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ 的 Li/Na 交换研究	85
4.6.1	$\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ 在 LD120 电解液中浸泡实验	87
4.6.2	$\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ 充放循环不同充电态的 ^7Li MAS NMR 谱	90
4.7	本章小结	92
参考文献		93
第五章 论文总结与展望		95

攻读硕士学位期间发表文章.....	97
致 谢	98

厦门大学博硕士论文摘要库

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1. Introduction	1
1.1 Introduction of Li-ion batteries	1
1.1.1 Working principle and characteristics of lithium ion batteries	1
1.1.2 Anode materials for lithium ion batteries	2
1.1.3 Electrolytes of lithium ion batteries.....	3
1.1.4 Cathode materials for lithium ion batteries.....	4
1.2 Introduction of Na-ion batteries	8
1.2.1 Anode materials for sodium ion batteries	10
1.2.2 Electrolytes of sodium ion batteries	10
1.2.3 Cathode materials for sodium ion batteries	11
1.3 Application of NMR in electrode materials for Li/Na ion batteries	14
1.3.1 Introduction of NMR	14
1.3.2 Application of NMR in electrode materials for Li ion batteries	20
1.3.3 Application of NMR in electrode materials for Na ion batteries.....	26
1.4 The purpose and the content of this thesis.....	29
References	29
Chapter 2. Experiments, instruments and methods	41
2.1 Reagents	41
2.2 Synthesis of cathode materials.....	41
2.3 Instruments and methods.....	43
2.3.1 Tube oven under Ar atmosphere	43
2.3.2 X-ray diffraction (XRD)	43
2.3.3 Analysis of carbon content.....	44
2.3.4 ICP-AES analysis.....	44
2.4 Electrochemical analysis.....	44
2.4.1 Preparation of electrode	44
2.4.2 Assembly and Disassembly of coin cells.....	45
2.4.3 Charge-discharge tests	46
2.5 Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	46

2.5.1	^{23}Na MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$	46
2.5.2	^{23}Na MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	46
2.5.3	^{19}F MAS NMR.....	47
2.5.4	^7Li MAS NMR of $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$	47
2.5.5	Saturation recovery test for T_1 measurement.....	47
2.5.6	Inversion recovery test for T_1 measurement	48
2.5.7	^{23}Na - ^{23}Na EXSY	48
	References	49
Chapter 3. The ssNMR study of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ as cathode material for Na-ion battery		50
3.1	Introduction.....	50
3.2	^{23}Na MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$	51
3.3	The influence of Synthesis method on ^{23}Na MAS NMR spectra	54
3.4	Charge and discharge process for $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ battery	55
3.4.1	Electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ battery.....	55
3.4.2	The first charge and discharge process of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ battery...55	
3.4.3	The second charge process of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ battery	61
3.5	Summary.....	63
	References.....	64
Chapter 4. The ssNMR study of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode material for Li/Na ion battery		66
4.1	Introduction.....	66
4.2	^{23}Na MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	67
4.3	^{23}Na MAS NMR spectra of intermediate phases during the charge process	73
4.4	Li/Na exchange in the hybrid Li-ion battery.....	80
4.5	Charging process for $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Li}$ by ^7Li MAS NMR spectra.....	83
4.6	Li/Na exchange for $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$	85
4.6.1	The test for $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ soaking in LD120 electrolyte.....	87
4.6.2	Charging states for $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ by ^7Li MAS NMR spectra.....	90
4.7	Summary.....	92
	References.....	93

Chapter 5. Conclusions and prospects	95
Publications	97
Acknowledgements	98

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

氟代磷酸盐正极材料 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) 在锂/钠离子电池体系中有广泛的应用前景。对其材料结构及充放电机理进行研究可以帮助我们了解其充放电过程,从而优化合成方法提高其电化学性能。固体核磁共振(Solid State Nuclear Magnetic Resonance, SS NMR)技术可用于探测固体材料中目标原子核周围的局部化学环境,是一种有效的研究短程结构的表征手段。本论文通过固体核磁共振技术(SS NMR)结合X射线衍射表征技术(XRD)对 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$)材料及其充放电过程进行了详细的研究。

通过非原位XRD和 ^{23}Na MAS NMR谱研究了 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料充放电过程晶体结构和局域Na位的变化。非原位XRD测试发现充电过程中在 2θ 为 31° 和 36° 左右出现新的衍射峰,表明钠脱出后,电极上有中间相物质生成。 ^{23}Na MAS NMR谱图中-209 ppm, -258 ppm和-295 ppm三个谱峰分别对应于该材料中Na1+Na2位、Na3位和Na4位。非原位 ^{23}Na MAS NMR谱研究发现充电前期,-209 ppm处谱峰面积比例减小,表明Na1和Na2位的Na相比于Na3和Na4位先脱出。充电至4.2 V时,在-132 ppm和-330 ppm处观测到中间相物质的信号峰;而放电过程则相反。

对 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 材料进行 ^{23}Na MAS NMR及 ^{23}Na - ^{23}Na EXSY二维谱测试,得到与材料晶相结构对应的Na1和Na2位的谱峰位置分别为-188 ppm和443 ppm。对中间相 $\text{Na}_{1.5}\text{FePO}_4\text{F}$ 和 NaFePO_4F 中Na的含量进行测定,发现充电前期主要是Na2位Na的脱出,随着充电过程的进行,Na1位的Na含量逐渐减少,而Na2位相对变化则较小。比较化学脱钠与电化学脱钠过程,发现电化学脱钠过程中Na位受到Fe价态和晶胞参数变化及缺陷位点影响,使得Na位局域化学环境变得复杂,出现较多谱峰。相比而言,化学脱钠过程则达到热力学稳定状态,得到的中间相结构谱峰较少。

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 材料在混合锂离子电池中会发生Li/Na交换,通过 ^{23}Na 、 ^7Li 和 ^{19}F MAS NMR谱对在LD120电解液中浸泡的样品进行研究,确定了Li/Na交换的数目,并检测到LiF的生成。将 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在LiBr中进行Li/Na交换得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ 材料,发现该材料在电解液中仍会发生Li/Na交换。对其自旋晶

格弛豫时间 T_1 进行测定，发现有化学交换或交叉弛豫现象存在，表明 $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ 材料表面 SEI 层中 LiF 与材料中 Li 位有交叉弛豫，进一步证明在 Li/Na 交换过程中有 SEI 层生成。对其充放循环不同充电态进行 ^7Li MAS NMR 谱测试，结果表明随着充放电循环次数增加，原有的两个 Li^+ 的嵌脱位减少为一个，即 Li^+ 的嵌脱过程仅会发生在更稳定的锂嵌脱位中。

关键词： 锂离子电池；钠离子电池；正极材料； $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ ； $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ；固体 NMR

Abstract

Polyanion-type fluorophosphates $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) are promising cathode materials for Lithium/Sodium ion batteries. To optimize the synthetic method and improve the electrochemical performance, studying the structure of materials and the charge-discharge mechanism is quite essential. Solid state NMR can probe the local chemical environment of the nucleus in solid materials, being a useful characterization tool for studying the local structure informations. In this thesis, solid state NMR technique and XRD pattern are applied to study the charge-discharge mechanism of $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$).

We employed the *ex situ* x-ray diffraction and solid state NMR techniques to study the charge and discharge process of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, including the crystal structure and sodium sites changes. *Ex situ* x-ray diffraction pattern shows that two new diffraction peaks are observed at 31° and 36° indicating that there's intermediate phases formed with the extraction of Na^+ . Three peaks -209 ppm, -258 ppm and -295 ppm are observed in ^{23}Na MAS NMR spectra, which can be assigned to Na1+Na2, Na3 and Na4 site in the crystal structure, respectively. The *ex situ* solid state NMR study demonstrates that the Na^+ in Na1 and Na2 sites deintercalated first compared to Na3 and Na4 sites. The signal peaks of intermediate phase appeared at -132 ppm and -330 ppm when charged to 4.2 V. The opposite phenomenon occurred during the discharge process.

The crystallographic structure and sodium sites of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ were also studied by ^{23}Na MAS NMR spectra. The isotropic peaks appeared at -188 ppm and 443 ppm in the ^{23}Na MAS NMR spectra can be assigned to Na1 and Na2 site respectively. The sodium content of intermediate phase $\text{Na}_{1.5}\text{FePO}_4\text{F}$ and NaFePO_4F were quantified by ^{23}Na MAS NMR spectra. The results show that the Na^+ in Na2 site deintercalated first during the early stage of charge process. Then the Na^+ content in Na1 site decreased while the Na2 site had smaller change. Comparing the chemical and electrochemical desodiation process, peaks for electrochemical desodiation phase were more complex.

During the electrochemical desodiation process, the local chemical environment of Na were influenced by the variation of Fe valance and the lattice parameters. In contrast, the peaks for chemical desodiation phase were simple for the thermodynamic stabilized state.

Li/Na exchange occurred in hybrid lithium ion battery system. From the ^{23}Na 、 ^7Li and ^{19}F MAS NMR spectra of the sample after soaked in LD120 electrolyte, we confirmed the number of Na exchanged in electrolyte and detected the generation of LiF. $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$ material was obtained from exchanging $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ with LiBr, and also this material exchanged alkali metal ions with LD120 electrolyte. The T_1 measurement revealed that there are chemical exchange or cross relaxation in $\text{Li}_{1.2}\text{Na}_{0.8}\text{FePO}_4\text{F}$. ^7Li MAS NMR spectra of different charge state during cycling suggests that Li^+ would (de)intercalate in a more stable position with the increase of charge-discharge cycles.

Keywords: Lithium ion battery; Sodium ion battery; Cathode material; $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$; $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$; Solid state NMR

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