

学校编码: 10384
学号: 32420131152306

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钠、镁电池氟化碳正极材料研究

Study of Fluorinated Carbon as Cathode Materials for

Sodium and Magnesium Battery

邵元骏

指导教师姓名: 杨 勇 教授
专业 名称: 材 料 工 程
论文提交日期: 2016 年 5 月
论文答辩时间: 2016 年 5 月
学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016 年 5 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

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

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 钠离子电池.....	2
1.1.1 负极材料	3
1.1.2 电解液	5
1.1.3 正极材料	7
1.2 镁电池	12
1.2.1 电解液	13
1.2.2 正极材料	13
1.3 氟化碳材料.....	15
1.4 本文的研究思路及主要内容	17
参考文献.....	18
第二章 实验与仪器方法	25
2.1 主要化学试剂	25
2.2 材料合成.....	26
2.3 仪器与方法.....	27
2.3.1 高温气相氟化装置.....	27
2.3.2 X 射线粉末衍射技术 (XRD)	27
2.3.3 扫描电子显微镜(SEM)	28
2.3.4 X 射线光电子能谱(XPS)	28
2.3.5 固体核磁共振(SS-NMR).....	29
2.3.6 软 X 射线吸收谱(Soft-XAS)	29

2.3.7 密度泛函理论计算.....	30
2.4 电化学性能测定及表征.....	30
2.4.1 电极制备.....	30
2.4.2 电池组装与拆卸.....	31
2.4.3 电化学性能测试.....	32
参考文献.....	33
第三章 可充钠电池氟化碳纤维正极材料电化学性能及反应机理研究 ...	34
3.1 氟化碳纤维 CF _{0.75} 材料表征.....	34
3.1.1 SEM 表征.....	35
3.1.2 XRD 表征.....	36
3.1.3 NMR 表征.....	37
3.2 电化学性能研究.....	39
3.3 氟化碳纤维材料高电压机理研究.....	44
3.3.1 GITT 测试.....	44
3.3.2 EIS 测试.....	46
3.3.3 理论计算.....	47
3.3.4 总结.....	50
3.4 氟化碳纤维材料充放电机理研究.....	50
3.4.1 XPS 表征研究.....	51
3.4.2 sXAS 表征研究.....	52
3.4.3 NMR 表征研究.....	55
3.5 结果与讨论.....	58
3.6 本章小结.....	59
参考文献.....	60
第四章 氟化乙炔黑材料制备和电化学性能以及镁/氟化碳电池应用研究.....	62
4.1 氟化乙炔黑材料的制备与电化学性能.....	63
4.1.1 制备与表征.....	63

4.1.2 电化学性能测试.....	65
4.1.3 总结.....	67
4.2 镁/氟化碳电池体系应用研究.....	67
4.2.1 镁/氟化碳原电池电化学性能研究.....	67
4.2.2 镁/氟化碳二次电池可行性研究.....	70
4.2.3 总结.....	72
4.3 本章小结.....	73
参考文献.....	74
第五章 论文结论与展望.....	75
攻读硕士期间研究成果.....	77
致谢.....	78

Table of Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1. Introduction	1
1.1 Sodium ion battery.....	2
1.1.1 Anode materials.....	3
1.1.2 Electrolyte.....	5
1.1.3 Cathode materials	7
1.2 Magnesium battery	12
1.2.1 Electrolyte.....	13
1.2.2 Cathode materials.....	13
1.3 Fluorinated carbon materials.....	15
1.4 The purpose and content of the thesis	17
References	18
Chapter 2. Experiments, instruments and methods	25
2.1 Reagents	25
2.2 Materials synthesis	26
2.3 General instruments and methods.....	27
2.3.1 High-temperatur gas-phase equipment	27
2.3.2 X-ray power diffraction	27
2.3.3 Scanning electron microscope.....	28
2.3.4 X-ray photoelectron spectroscopy	28
2.3.5 Nuclear magnetic resonance.....	29
2.3.6 Soft X-ray absorption spectroscopy	29

2.3.7 Density functional theory calculation	30
2.4 Electrochemical performance measurments	30
2.4.1 Preparation of electrode	30
2.4.2 Assemble of electrochemical cells	31
2.4.3 Electrochemical performance test.....	32
References	33
Chapter 3. Electrochemical performance and mechanism of fluorinated carbon fiber as cathode material for rechargeable sodium battery	34
3.1 Characterization of flrinated carbon fiber CF _{0.75}	34
3.1.1 SEM studies.....	35
3.1.2 XRD studies.....	36
3.1.3 NMR studies.....	37
3.2 Electrochemical performance	39
3.3 The mechanism of high voltage.....	44
3.3.1 GITT test.....	44
3.3.2 EIS test.....	46
3.3.3 Theoretical calculation.....	47
3.3.4 Summary.....	50
3.4 The charge and discharge mechanism of CF _{0.75}	50
3.4.1 XPS studires	51
3.4.2 sXAS studies	52
3.4.3 NMR studies.....	55
3.5 Results and discussions	58
3.6 Chapter summary.....	59
References	60
Chapter 4. Synthesis and eletrochemical performance of fluorinated Acetylene black and study on Mg/CF_x battery.....	62
4.1 Sysnthesis and electrochemical performance of FAB	63
4.1.1 Sysnthesis and characterization.....	63

4.1.2 Electrochemical performance test	65
4.1.3 Summary.....	67
4.2 Study on Mg/CF _x battery	67
4.2.1 Electrochemical performance of Mg/CF _x primary battery	67
4.2.2 Study on the possibility of Mg/CF _x rechargeable battery	70
4.2.3 Summary.....	72
4.3 Chapter summary.....	73
References	74
Chapter 5. Conclusions and prospects.....	75
Publications	77
Acknowledgement	78

摘要

近年来锂离子电池应用领域不断扩展, 锂资源匮乏以及伴随而来的锂离子电池成本较高等问题逐渐显现。发展替代锂元素的新型电池体系已成为各国都需面临的重要课题。钠、镁(离子)电池体系因为其较优异的电化学性能以及钠、镁元素在地壳中含量丰富等优势备受关注。氟化碳材料广泛应用于锂原电池正极材料, 因其极高的理论比容量, 是一类很有吸引力的钠、镁电池正极材料体系。本文制备氟化碳纤维和氟化乙炔黑两种高电压氟化碳材料, 并采用 XRD、SEM、XPS、sXAS、NMR 并结合理论计算和充放电测试等技术, 对材料的结构、电化学性能、高电压以及反应机理进行了较为系统的研究。

采用非晶相结构碳纤维作为碳源材料, 通过气相高温氟化法制备新型高电压氟化碳材料。以金属钠作为负极, 在电流密度 20 mA/g、截止电压 1.5—4.7 V 条件下, 所制备的氟化碳纤维材料 $\text{CF}_{0.75}$ 的首圈放电比容量为 705 mAh/g, 首圈放电平台为 2.75 V, 且有 350 mAh/g 的可逆容量。其中首圈 2.75 V 的放电平台是目前已知该体系材料中最高的, 甚至优于商业化的氟化石墨材料在锂电池中的表现 (2.7 V)。通过 XRD、SEM 以及 NMR 测试结果表明, 所制备的氟化碳纤维 $\text{CF}_{0.75}$ 为微米级的棒状颗粒, 且具有非晶相亚稳态碳氟结构。结合 GITT 测试以及理论计算结果表明, 材料首圈放电电压得益于氟化碳纤维更好的电子导电性以及碳纤维非晶相结构在氟化过程中所产生的亚稳态碳氟结构。sXAS、XPS 以及 NMR 结果证明充放电过程中 CF_x 和 NaF 间的可逆转化, 证明了氟化碳材料在二次电池领域应用的潜力并首次提出了一个钠离子由外向内扩散的反应机理。

根据上述反应机理的结果, 采用小颗粒、非晶相结构的乙炔黑作为碳源材料, 首次通过高温气相氟化法制备氟化乙炔黑材料。通过 SEM 和 NMR 测试确定材料的形貌以及不同制备条件下的氟碳比。电化学测试表明, 氟化乙炔黑材料同样具有高放电电压, 同时在可充钠电池中表现出更高的可逆容量以及循环稳定性。

采用多种类型氟化碳作为正极材料构建镁/氟化碳电池并测试其电化学性能,结果表明材料颗粒大小、石墨化程度等都会明显影响放电平台以及放电比容量的大小。 ^{19}F NMR 表征结果表明放电性能的差异主要与 Mg^{2+} 的扩散有关,产物 MgF_2 的生成会阻碍 Mg^{2+} 的扩散致使内部的氟化碳材料无法反应。探究了氟化碳材料在镁电池中的可充性,结果表明在目前电解液体系下氟化碳正极材料在镁电池中不可充。

关键词: 可充钠电池; 镁电池; 氟化碳正极材料

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.