

锂钒氧化物纳米管的合成与表征

崔朝军, 吴广明, 张明霞, 孙娟萍, 杨辉宇, 沈军

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘要: 利用溶胶-凝胶法结合水热法, 以 V_2O_5 粉末和 $LiOH \cdot H_2O$ 为原料, 十六烷基胺($C_{16}H_{33}NH_2$)为模板剂, 合成了锂钒氧化物纳米管正极材料. 对合成样品进行了 SEM、TEM、XRD、FT-IR 和 XPS 表征和分析, 并利用循环伏安测试研究了样品的电化学性能. 结果表明, 该法合成的锂钒氧化物为末端开口纳米管, 管壁为均匀有序的多层结构, 管长在 $1 \sim 3 \mu m$ 之间, 管内径约 30nm 左右, 外径约 70nm 左右. XPS 分析表明样品中 V、O、C、Li 元素均由多种化学状态组成. 循环伏安测试表明, 锂钒氧化物纳米管具有良好的锂离子注入/退出可逆性.

关键词: 锂钒氧化物; 纳米管; 水热合成; 正极材料

中图分类号: O611

文献标识码: A

Synthesis and Characterizations of Lithium Vanadium Oxide Nanotubes

CUI Chao-Jun, WU Guang-Ming, ZHANG Ming-Xia, SUN Juan-Ping, YANG Hui-Yu, SHEN Jun

(Pohl Institute of Solid State Physics, Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Lithium vanadium oxide nanotubes as cathode materials for rechargeable lithium batteries were prepared *via* a sol-gel reaction followed by hydrothermal treatment, in which V_2O_5 and $LiOH \cdot H_2O$ were used as raw materials and $C_{16}H_{33}NH_2$ as structure-directing template. Structure and morphology of the nanotubes were investigated by SEM, TEM, XRD, FT-IR and XPS. Meantime, electrochemical behavior of the materials was researched by cyclic voltammetry. The results show that the inner and the outer diameters of the obtained nanotubes are of about 30nm and 70nm with length between $1 \mu m$ to $3 \mu m$, respectively. It is also confirmed by XPS that the elements of the products are made up of various chemical states. The electrochemical performance indicates that the obtained nanotubes as cathode materials for rechargeable lithium batteries have good lithium-ion insertion/deinsertion reversibility.

Key words: lithium vanadium oxide; nanotubes; hydrothermal synthesis; cathode material

随着移动电子器件便携化和微型化的发展, 人们对锂离子二次电池材料的性能也相应地提出了更高的要求, 如体积小、容量大、充电快及长寿命等. 正极材料是影响锂离子二次电池性能的关键因素之一. 在过去的二三十年中, 对锂离子电池正极材料的研究主要集中于 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、锂钒氧化物等几种富锂氧化物材料上, $LiCoO_2$ 由于生产工艺简单, 电化学性能稳定等优点而率先成为商业化锂离子电池的正极材料, 但由于钴资源短缺、价格昂贵、毒性大, 许多国家都在积极研发新的替代材料^[1]; 与

$LiCoO_2$ 相比, $LiNiO_2$ 实际比容量高, 镍资源丰富、毒性小, 成为替代 $LiCoO_2$ 的理想材料, 但 $LiNiO_2$ 的合成条件苛刻、循环性差、热稳定性和安全性差, 使其商业化发展面临着巨大的挑战^[2]. $LiMn_2O_4$ 具有锰资源丰富, 价格便宜、无毒等特点而备受人们的青睐, 但 $LiMn_2O_4$ 循环性能较差、容量衰减严重, 使其进一步发展受到很大的限制^[3]. 具有开放性层状结构的过渡金属锂钒氧化物由于其高的比容量、原料丰富、价格便宜以及在空气中稳定等特点而具有很好的应用前景^[4-5]. 目前, 锂钒氧化物的一般制备方法有传

收稿日期: 2008-11-18, 收到修改稿日期: 2009-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(50752001); 上海市科委基础研究重点项目(07JC14052); 上海市重点实验室资助项目(07DZ22302); 上海市教委科研创新项目(08ZZ22)

作者简介: 崔朝军(1974-), 男, 博士研究生. E-mail: cuichaojun@163.com 通讯联系人: 吴广明, 教授. E-mail: gmingwu@online.sh.cn

统的固相合成法和现行的软化学法,软化学法一般包括溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法等。锂钒氧化物的比容量、放电容量和循环特性等性能受不同制备方法的影响十分显著,固相法合成的材料颗粒大、温度高及化学计量不易控制,因此该法制备的正极材料的电化学性能不理想。相反,软化学法制备的材料物相均匀、颗粒小、反应温度低、化学计量易控制和比表面积大,能进一步提高正极材料的电化学性能,因而软化学法越来越受到国内外专家的关注^[6-7]。

自从1991年日本 NEC 公司的 Iijima 首次利用高分辨电子显微镜发现了多壁碳纳米管以来^[8],一维纳米材料引起了广泛关注。一维纳米管材料可以提供端口、内壁、外壁以及管壁层间四个不同的接触区域^[9-12],这样不但大大提高了比表面积,为锂离子的大量嵌入提供了更广阔的空间,而且更有利于锂离子的扩散,大大提高了扩散系数。本实验通过溶胶-凝胶法结合水热法,以锂钒氧化物为前驱体,十六烷基胺为模板剂合成了锂钒氧化物纳米管,并利用 SEM、TEM、XRD、FT-IR、XPS 和循环伏安等手段对样品的形貌、结构、组成成分、化学状态及电化学性能进行表征和分析,目的在于综合锂钒氧化物的优点和一维纳米管材料所具备的特性而合成锂钒氧化物纳米管,提供一种制备锂离子电池正极材料的新方法,以期进一步改善锂离子电池正极材料的比容量、放电容量和可逆循环性等电化学性能。

1 实验

1.1 锂钒氧化物前驱体的制备

将 0.51g V_2O_5 (分析纯)粉末缓慢加入到 40mL H_2O_2 (30%, 分析纯)中,在自制的带有回流装置的反应器中不停搅拌,反应剧烈并伴有大量的热和气体放出,30min 后得到均匀透明的淡黄色 V_2O_5 水溶胶,老化 2d 后,形成暗红色的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 湿凝胶。先将 0.0785g $LiOH \cdot H_2O$ (分析纯)加入到 5mL 水中溶解,然后缓慢加入到 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 湿凝胶中,边搅拌边加入,在室温下搅拌 24h,得到锂钒氧化物前驱体。

1.2 锂钒氧化物纳米管的制备

将 0.675g 十六烷基胺(分析纯)加入到锂钒氧化物前驱体中,搅拌 12h 后得黄色混合物,然后将黄色混合物移入以聚四氟乙烯为衬底的不锈钢反应釜中,150℃恒温反应 7d,自然冷却到室温,将产物取出分别用酒精和丙酮洗涤数次,放入干燥箱中 80℃干燥 10h,最后得黑色产物即为锂钒氧化物纳米管。

1.3 纳米管样品的表征

样品的形貌采用 Quanta200FEG 场发射扫描电子

显微镜和日本 Jeol JEM-2011 高分辨透射电子显微镜观察;采用日本理学 D/max-RBX 射线衍射仪(铜靶)进行 XRD 分析,检测条件为 40kV,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ;样品的傅立叶红外光谱分析采用 Bruker-TENSOR27 型光谱仪测试,扫描次数为 100 次,分辨率为 4cm^{-1} ,测试范围为中红外区域($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$),测试前将样品均匀分散于 KBr 粉末中,压制成透明薄片;XPS 测试采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System,铝/镁靶做发射源,高压 14.0kV,功率 250W,真空优于 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$,以 $Cl_{1s} = 284.6\text{eV}$ 为基准进行结合能校正。

1.4 电池组装及电化学性能测试

将活性物质锂钒氧化物纳米管、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 17:2:1 的比例混合,加入一定量的 1-甲基-2-吡咯烷酮搅拌均匀,均匀涂抹在处理过的铝箔上,烘干后裁剪成 $\phi 1\text{cm}$ 的圆片作电池正极,以金属锂片作电池负极,Celgard2500PE/PP/PE 三层复合膜作隔膜,1mol/L 的 $LiPF_6$ (EC:DEC = 1:1)溶液作电解液,电池的组装在充满氩气的手套箱中进行。电池的循环伏安测试在 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。

2 结果与讨论

2.1 锂钒氧化物纳米管形貌观察

为了研究样品的形貌,分别借助场发射扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对样品进行了观察,图 1(a)给出了合成的锂钒氧化物纳米管的 SEM 照片,从图中可以看出合成的样品为末端开口的一维管状结构,纳米管交错堆积形成一定的孔隙和通道,纳米管直径分布均匀,表面光滑,纳米管的径长在 $1 \sim 3\mu\text{m}$ 之间。图 1(b)为该样品的 TEM 照片,进一步证实了所制备的样品为一维管状结构,并且纳米管两端都开口。为了进一步揭示锂钒氧化物纳米管的纳米结构,采用高分辨透射电镜进行分析,如图 1(c)所示,可以看出,纳米管样品末端开口,具有清晰的多壁结构,层间分布均匀,层间距约 3.2nm,纳米管的内径约 30nm,外径约 70nm。

2.2 XRD 分析

图 2(a)为锂钒氧化物纳米管样品的小角 XRD 图谱,(b)为该样品的广角 XRD 图谱,图中显示锂钒氧化物为多晶结构,衍射峰很强很尖锐,表明结晶度很好,这种良好的结晶度有利于提高锂钒氧化物纳米管的循环性能。根据 XRD 数据,用 Rietveld 分析计算了材料的相关晶胞参数,由计算结果可以得出锂钒氧化物纳米管属于四方晶系($a = b \approx$

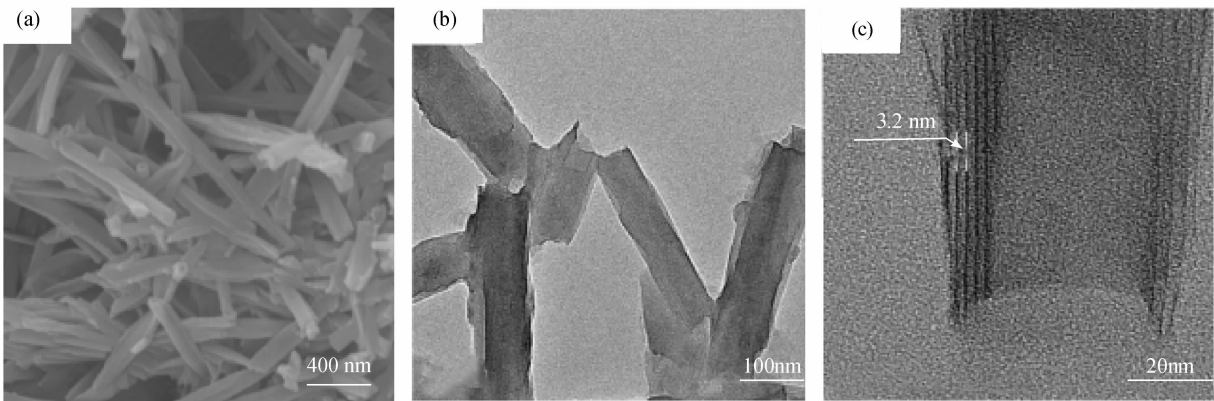


图 1 锂钒氧化物纳米管的(a)SEM、(b)TEM 和(c)HRTEM 照片

Fig. 1 (a)SEM, (b)TEM and (c)HRTEM images of lithium vanadium oxide nanotubes

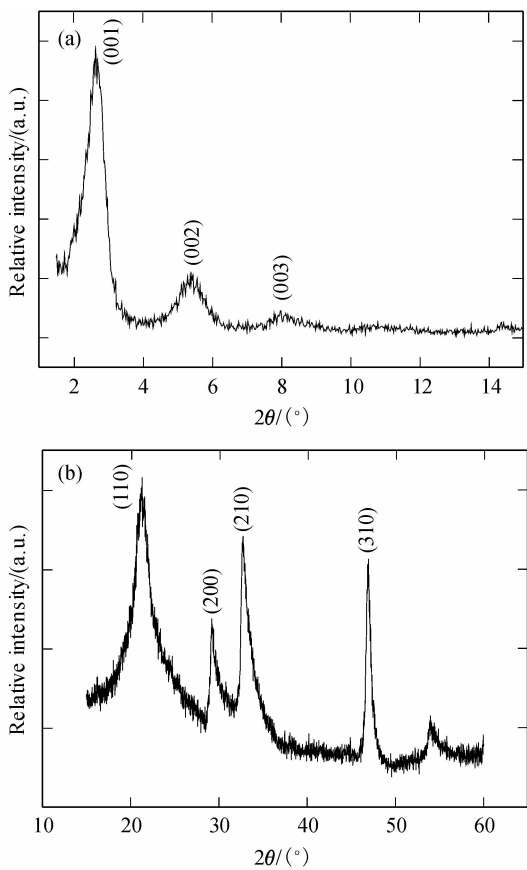


图 2 锂钒氧化物纳米管的(a)小角和(b)广角 XRD 图谱
Fig.2 (a) Small-angle and (b) wide-angle XRD patterns of lithium vanadium oxide nanotubes

0.62nm, $c \approx 3.3\text{nm}$), 所得晶胞参数与晶体 V_2O_5 的正交晶系晶胞参数相比($a = 1.153\text{nm}$, $b = 0.357\text{nm}$, $c = 0.435\text{nm}$), a 、 b 均有变化, 而 c 增加的明显, 说明锂钒氧化物在弯曲成管状结构时晶体结构发生了改变, 尤其是有机模板剂和锂离子的插层使锂钒氧化物沿 c 轴明显膨胀. 对于层状结构材料, 其晶坯是薄片状, 晶胞的 c 轴与薄片表面垂直, 材料的各薄片会平行排列, 形成严重的择优取向性质, 在低角度区会

有较强的系列(00 l)衍射峰出现, 晶胞在 c 方向有很大的面间距. 在图 2(a)中出现的系列(00 l)晶面对应于锂钒氧化物纳米管的管壁结构, 其中衍射角 $2\theta = 2.68^\circ$ 对应的很强很尖锐的衍射峰对应于(001)晶面, 该衍射峰表明了纳米管样品具有均匀有序的多层结构, 由计算求得(001)衍射峰对应的 d 值为 3.29nm, 说明锂钒氧化物纳米管壁的层间距为 3.29nm, 这与高分辨 TEM 得到的层间距一致, 因为十六烷基胺的碳链长 3.3nm, 这也进一步说明了模板剂已嵌入层间并且以自身的长度支撑起了层空间^[13]; 在图 2(b)中出现的($hk0$)型弱衍射峰, 该衍射峰来源于纳米管样品的锂钒氧化物层的二维结构, 与插入的有机模板剂无关. 锂钒氧化物纳米管的 XRD 分析进一步验证了本实验所合成样品为层间距均匀的多壁锂钒氧化物纳米管.

2.3 红外吸收分析

为了分析有机模板剂及锂的加入对锂钒氧化物纳米管成键的影响, 分别测试了锂钒氧化物纳米管及经 120℃ 热处理后 V_2O_5 干凝胶的红外光谱图. 图 3 给出了锂钒氧化物纳米管和 V_2O_5 干凝胶的傅立叶红外图谱, 从图中可以看出锂钒氧化物纳米管的红外图谱发生了两个明显的变化, 一个是出现了有机模板剂十六烷基胺的特征振动吸收峰, 另一个是部分钒氧键的振动吸收峰发生了变化. 波数 3425 和 1625 cm^{-1} 分别对应两个样品中 O—H 键的伸缩振动吸收峰和 H—O—H 键的弯曲振动吸收峰, 是由样品中的吸附水和结晶水引起的; 强峰 2925、2850 cm^{-1} 和弱峰 1465、721 cm^{-1} 分别对应有机模板剂十六烷基胺中 C—H 键的非对称拉伸振动吸收峰、对称拉伸振动吸收峰、平面剪式弯曲振动吸收峰和平面摇摆弯曲振动吸收峰, 宽峰 3210 cm^{-1} 对应模板剂中的 N—H 键的拉伸振动吸收峰^[14]. 这些现象说明水分子和有机模板剂插入锂钒氧化物层间时以质子化的状态

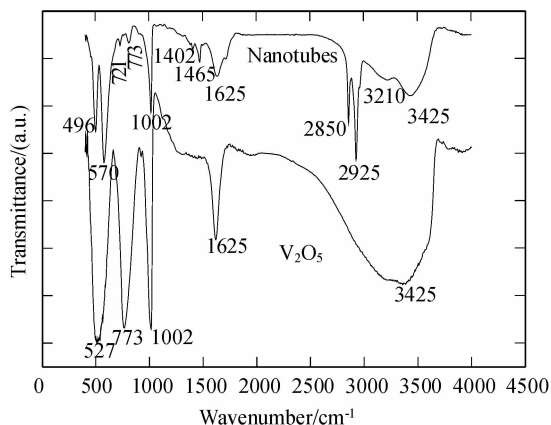


图3 锂钒氧化物纳米管的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of lithium vanadium oxide nanotubes

存在^[15].

波数 $400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是钒的氧化物的特征振动吸收峰, 按照多晶 V_2O_5 振动模型^[16], $900 \sim 1025 \text{ cm}^{-1}$ 波数间的吸收归因于 $\text{V}-\text{O}_\text{v}$ 键的振动吸收, 代表 V_2O_5 晶体的特征振动; $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 波数间的吸收起源于桥氧原子 $\text{V}-\text{O}_\text{b}$ 键的振动; 而 $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 波数间的吸收则由三个钒原子中间的链氧原子 $3\text{V}-\text{O}_\text{c}$ 键的振动引起. 在 V_2O_5 干凝胶的红外图谱中, 1002 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 $\text{V}-\text{O}_\text{v}$ 键的扩展振动, 是 V_2O_5 晶体的特征振动峰, 773 cm^{-1} 附近的振动吸收峰是桥氧原子的特征振动, 起源于 $\text{V}-\text{O}_\text{b}-\text{V}$ 键中氧原子的扩展振动, 527 cm^{-1} 附近的振动吸收峰则归因于三个钒氧原子键 $3\text{V}-\text{O}_\text{c}$ 中的链氧原子的弯曲振动. 而在锂钒氧化物纳米管的红外图谱中, 除出现了代表有机模板剂的特征振动峰外, 最大的变化是钒氧键的变化, 波数 1002 cm^{-1} 附近代表 V_2O_5 晶体特征振动峰的位置没有改变, 说明锂钒氧化物纳米管仍然保持着 V_2O_5 晶体的基本骨架, 这一点与前面的 XRD 分析一致. 代表桥氧原子特征振动的 773 cm^{-1} 附近的振动吸收峰变得很弱, 这是因为在水热合成条件下, 部分有机物热分解以及锂的掺入促使部分 V^{5+} 被还原成 V^{4+} , 而恰恰是这些被还原的 V^{4+} 构成了自身杂质, 使 $\text{V}-\text{O}_\text{b}-\text{V}$ 键变成 $\text{V}-\text{O}_\text{b}-\text{V}^{4+}$ 键, 从而使 $\text{V}-\text{O}_\text{b}-\text{V}$ 键振动吸收减弱了许多^[16-17]. 原来 V_2O_5 干凝胶红外图谱中代表链氧原子 $3\text{V}-\text{O}_\text{c}$ 键的 527 cm^{-1} 附近的振动吸收峰在锂钒氧化物纳米管的红外图谱中被分裂成两个弱峰, 分别在 570 cm^{-1} 附近和 496 cm^{-1} 附近, 这一变化可能是由于在水热条件下, 锂钒氧化物弯曲成管时, 晶格扭曲变形致使晶体结构发生改变, $\text{V}-\text{O}$ 键的重新组合导致了键能的变化, 也可能是由于锂钒氧化物弯曲成管时产生的微观应力所致. 在波数 1402 cm^{-1} 处出现一弱的吸收峰, 目前还不清楚它的归属, 可能是由于

锂的掺入而引起的新的吸收峰.

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为了分析锂钒氧化物纳米管的组成及组成元素的化学状态, 利用 X 射线光电子能谱仪对合成样品分别进行了全谱扫描和表面元素精细谱分析. 图 4 是锂钒氧化物纳米管样品在结合能 $0 \sim 900 \text{ eV}$ 范围内的 XPS 全谱图, 从图中可以看出, 样品中含有 O、V、C、N、Li 元素. 为了进一步分析各组成元素的化学状态, 利用 XPSpeak 4.1 软件分别对 $\text{V}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{Li}1\text{s}$ 这些元素的精细图谱进行了分峰拟合, 拟合结果分别见图 5(a)、(b)、(c)、(d), 可以看出拟合曲线和实验测量值吻合. 拟合的峰位、半高宽及相关数据见表 1.

V 元素的不同氧化态所对应的结合能不同, 图 5(a) 显示拟合后 V 元素的 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 有 V^{4+} 和 V^{5+} 两种化学态组成, 没有出现 V^{3+} , V^{4+} 和 V^{5+} 分别占 31% 和 69%, 表明样品中的 V 以 V^{5+} 为主, V^{4+} 产生的原因一方面是由于在水热条件下, 部分有机物热分解促使部分 V^{5+} 还原成 V^{4+} , 另一方面是由于结构水和 Li^+ 掺入使 V^{5+} 还原成 V^{4+} . 另外, V^{4+} 的存在对纳米管的形成起很重要的作用^[18]. 利用 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 跃迁质心之间的结合能之差 ΔE , 可确定样品中钒的平均氧化态 V_{ox} , $V_{\text{ox}} = 13.82 - 0.68\Delta E$ ^[19-21]. 把相应数据代入即可求得样品中钒的平均氧化态 $V_{\text{ox}} = 4.68$, 这与通过分峰拟合得到钒的平均价态 ($4 \times 31.4\% + 5 \times 68.6\% = 4.686$) 的结果比较吻合.

$\text{O}1\text{s}$ XPS 精细分析见图 5(b), 可以发现 $\text{O}1\text{s}$ 峰含有四种化学状态的氧, 按结合能由低到高, 530.4 eV 的峰对应于双键氧 ($\text{V}-\text{O}_\text{v}$), 531.5 eV 的峰对应于桥氧 ($\text{V}-\text{O}_\text{b}-\text{V}$), 532.9 eV 的峰对应于三键氧 ($3\text{V}-\text{O}_\text{c}$) 及 534.6 eV 的峰对应于结构水中羟基 ($-\text{OH}$) 中的氧^[22-24]. 从表 1 的数据可以看出, 在氧元素存在的四种化学状态中以双键氧最多, 桥氧次之.

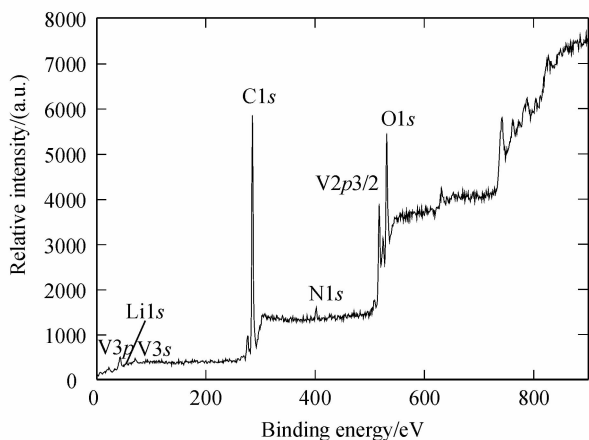


图4 锂钒氧化物纳米管的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS spectrum of lithium vanadium oxide nanotubes

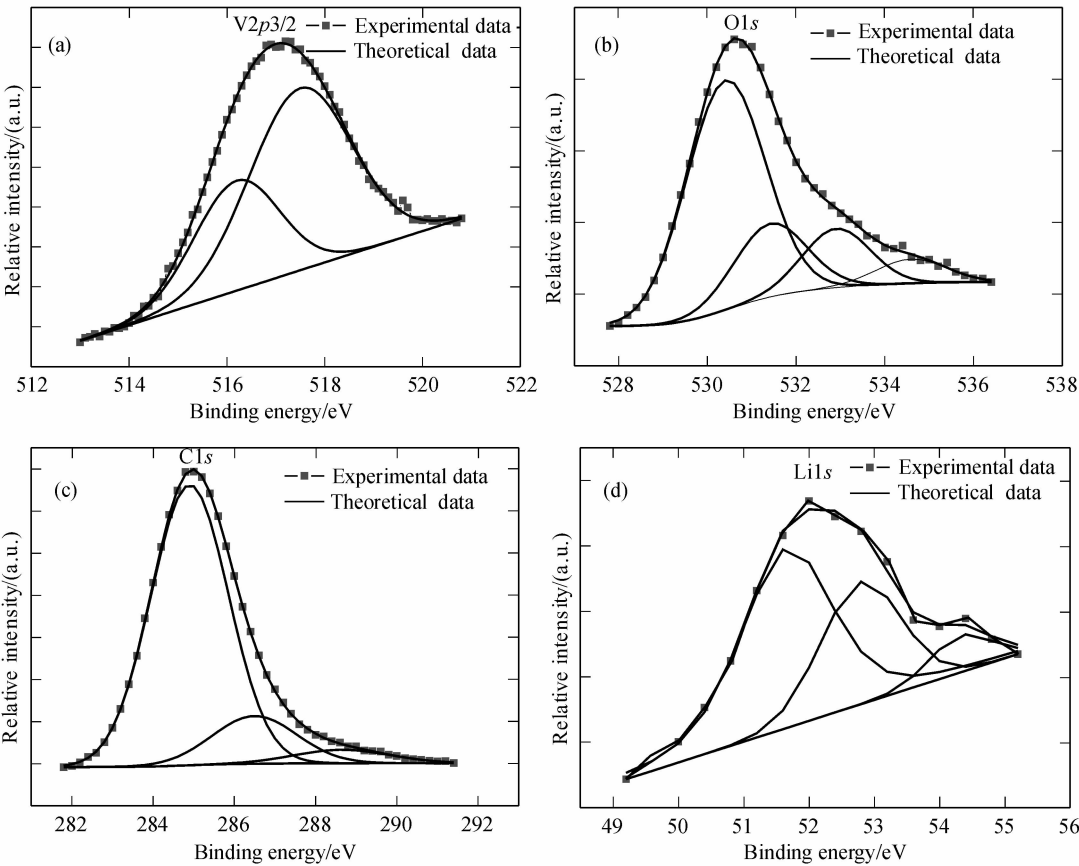


图 5 锂钒氧化物纳米管的 V2p_{3/2}、O1s、C1s 和 Li1s 的实验及理论拟合曲线

Fig.5 Experimental and theoretical curves of lithium vanadium oxide nanotubes in theV2p_{3/2}、O1s、C1s and Li1s

根据文献[25-26]对 C1sXPS 精细谱进行了分峰拟合见图 5(c),分峰拟合结果表明 C 元素的 1s 峰含有三种不同状态的 C,按结合能由低到高,284.9eV 的峰对应于 C—C 和 C—H 键,286.3eV 的峰对应于 C—O 键,288.2eV 的峰对应于 C—N 和 C=O 键.从表 1 的数据可以看出,样品中 C 元素以 284.9eV 的 C—C 和 C—H 键为主,占 C 元素的 80.6%,这也进一步证实所制备的纳米管样品中有模板剂十六烷基胺.

从图 5(d)可以看出,样品中的 Li⁺有 3 种化学状态,它们的结合能从低到高分别为 51.9、53.0 和 54.4eV,这比文献[27]报道的普通层状锂钒氧化物 Li⁺的结合能要小约 2eV,估计这与有机物的嵌入导致层间距的扩大以及特殊的一维管状结构形状有关,另外有机物的包覆也是一个不可忽视的因

素.根据文献[28-31]报道,LiOH 的结合能为 55.3eV,因此可以排除锂是以 LiOH 的状态存在,而通常情况下,锂在钒氧化物中以三种化学状态存在,按结合能由小到大分别对应于层间水化锂离子,桥氧束缚的锂离子,双键氧束缚的锂离子.因此,根据锂离子的拟合图谱,可以推测在锂钒氧化物纳米管中,锂离子仍然存在这三种化学状态,根据结合能由小到大分别为 51.9eV 对应的是层间水化 Li⁺离子,53.0eV 对应的是被桥氧束缚的 Li⁺离子,54.4eV 对应的是被双键氧束缚的 Li⁺离子,结合表 1 可以看出,在 Li⁺离子的三种化学状态中,以层间水化 Li⁺离子为主要存在形式.很明显,层间距的扩大使 Li⁺与周围原子的作用力变弱,这将会有利于 Li⁺离子的迁移.

表 1 V2p、O1s 和 C1s 和 Li1s XPS 峰的拟合结果
Table 1 The simulated results of the V2p、O1s、C1s and Li1s XPS peak

Peak-ID	Binding energy/eV	FWHM/eV	X%	Peak-ID	Binding energy/eV	FWHM/eV	X%
V2p _{3/2} (5 ⁺)	517.3	2.48	68.6	C1s	284.9	2.26	80.6
V2p _{3/2} (4 ⁺)	516.2	1.86	31.4	C1s	286.5	2.44	13.9
O1s	530.4	2.08	62.7	C1s	288.7	2.77	5.5
O1s	531.5	1.92	18.9	Li1s	51.9	1.65	61.7
O1s	532.9	1.73	12.7	Li1s	53.0	1.45	29.6
O1s	534.6	1.82	5.7	Li1s	54.4	1.10	8.7

2.5 锂钒氧化物纳米管正极材料的电化学性能

图6为锂钒氧化物纳米管作锂离子电池正极材料的循环伏安曲线图,材料的循环伏安测试在室温下进行,扫描速率为2mV/s,扫描电压范围为2.0~4.0V.循环伏安曲线上的氧化还原峰的位置分别对应于材料中锂离子的脱出与嵌入的电压范围.根据文献[32]报道,在循环伏安曲线上尖锐的氧化还原峰型表示发生了一级相变,在化合物中同时有两种嵌锂化合物共存,扁平的氧化还原峰峰型则表示发生了二级相变或者发生连续的单相脱嵌锂反应.在电极材料的充放电过程中伴随着锂离子的脱嵌,如果在脱嵌过程中有多个相变发生,则意味着材料的结构很容易遭到破坏,导致材料的循环性能差.由图6可以看出,锂钒氧化物纳米管的循环伏安曲线图上在3.3和3.0V附近分别有一个扁平的氧化峰和一个扁平的还原峰,对应着锂离子在材料中的脱出(充电)和嵌入(放电).因此,图6说明了锂钒氧化物纳米管在锂离子的脱嵌过程中材料的原来结构没有遭到破坏,由此可以判断锂钒氧化物纳米管具有良好的锂离子注入/退出可逆性.

3 结论

利用溶胶-凝胶法结合水热合成法制备了一维纳米材料锂钒氧化物纳米管,该管具有均匀有序的多壁结构,内径30nm左右,外径70nm左右,管径长在1~3 μm 之间,这为锂离子的传输与扩散提供了更广阔的空间.在水热合成条件下,锂钒氧化物弯曲成管状结构时导致V—O结构重组.由于有机模板剂及锂离子的插层使得层间距拉大,而层间距的扩大减弱了层间作用力,以至于锂离子与周围原子的作用力变弱,这将有利于锂离子的迁移.循环伏安测试进一步表明,由于锂离子在脱嵌过程中没有破坏材料的原来结构,因此该实验合成的锂钒氧化物纳米管具有良好的锂离子注入/退出可逆性.

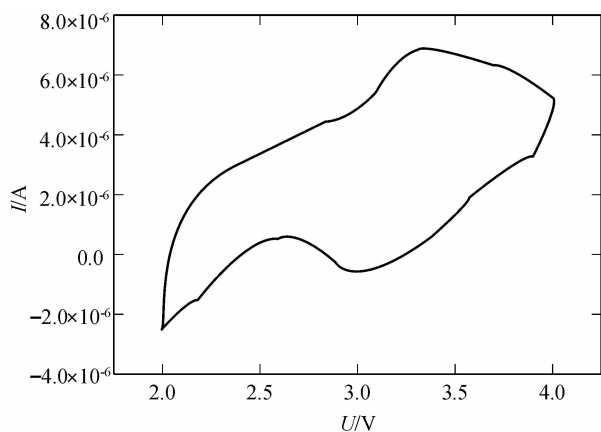


图6 锂钒氧化物纳米管的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram of lithium vanadium oxide nanotubes

参考文献:

- [1] 魏晓, 韩高荣. 材料科学与工程学报, 2006, **24**(1): 118-123.
- [2] 叶乃清, 刘长久, 沈上越 (YE Nai-Qing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(6): 1217-1224.
- [3] 刘光明, 李美栓, 高虹, 等. 电源技术, 2002, **26**(1): 9-10.
- [4] 岳鸿飞, 周园. 有色金属与稀土应用, 2006(4): 7-14.
- [5] 刘建睿, 王猛, 尹大川, 等. 电源技术, 2001, **25**(4): 308-311.
- [6] 刘景, 温兆银, 吴梅梅, 等 (LIU Jing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(1): 1-9.
- [7] 廖春发, 郭守玉, 陈辉煌. 江西有色金属, 2003, **17**(2): 34-37.
- [8] Iijima S. Nature, 1991, **354**(6348): 56-58.
- [9] Spahr M E, Bitterli P, Nesper R, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, **37**(9): 1263-1265.
- [10] Ivanovskaya V V, Enyashin A N, Sofronov A A, et al. Solid State Commun., 2003, **126**(9): 489-493.
- [11] Liu A, Ichihara M, Honma I, et al. Electrochemistry Communications, 2007, **9**(7): 1766-1771.
- [12] Sediri F, Toiafi F, Gharbi N. Materials Letters, 2007, **61**(8/9): 1946-1950.
- [13] Pillai K S, Krumeich F, Muhr H J, et al. Solid State Ionics, 2001, **141-142**: 185-190.
- [14] 中西香尔, 所罗曼 P-H. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社, 1984: 9-11.
- [15] Vera-Robles L I, Naab F U, Campero A, et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2007, **261**(1/2): 534-537.
- [16] 吴广明, 吴永刚, 倪星元, 等. 材料研究学报, 2000, **14**(2): 210-214.
- [17] 吴广明, 夏长生, 杜开放, 等. 同济大学学报, 2003, **31**(12): 1501-1504.
- [18] Mai Li-qiang, Chen Wen, Xu Qing, et al. Solid State Commun., 2003, **126**(10): 541-543.
- [19] Delichere P, Bere K E, Abon M. Applied Catalysis A, 1998, **172**(2): 295-309.
- [20] Casaletto M P, Kaciulis S, Lisi L, et al. Applied Catalysis A, 2001, **218**(1/2): 129-137.
- [21] Casaletto M P, Lisi L, Mattogno G, et al. Applied Catalysis A, 2002, **226**(1/2): 41-48.
- [22] 吴广明, 吴永刚, 倪星元, 等. 功能材料, 1999, **30**(4): 404-406.
- [23] 朱泉晓, 陈文, 徐庆, 等. 武汉理工大学学报, 2002, **24**(11): 8-11.
- [24] 江少群, 马欣新, 孙明红, 等. 中国表面工程, 2005, **18**(2): 39-43.
- [25] Benayad A, Martinez H, Gies A, et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2006, **150**(1): 1-10.
- [26] Liu Aihua, Ichihara M, Honma I, et al. Electrochemistry Communications, 2007, **9**(7): 1766-1771.
- [27] Bhuvanewari M S, Selvasekarapandian S, Fujihara S, et al. Solid State Ionics, 2006, **177**(1/2): 121-127.
- [28] 裴先茹, 王晓冬, 张顺利, 等. 无机化学学报, 2006, **22**(12): 2135-2140.
- [29] 胡勇胜, 陈文, 徐庆, 等. 硅酸盐通报, 2001, **20**(3): 62-65.
- [30] 周静, 陈文, 徐庆, 等. 分子科学学报, 2001, **17**(2): 71-76.
- [31] Jouanneau S, Verbaere A, Guyomard D, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, **178**(1): 22-27.
- [32] 叶尚云, 张平伟, 夏永姚, 等. 中国稀土学报, 2006, **24**(专辑): 382-388.