

2009-02-28

Hydrothermal Preparation and Electrochemical Characterizations of Vanadate Compound NaV₂₀O₅ Crystals

Fang HU

Xing MING

Fei DU

Ying-jin WEI

Gang CHEN

Chun-zhong WANG

Recommended Citation

Fang HU, Xing MING, Fei DU, Ying-jin WEI, Gang CHEN, Chun-zhong WANG. Hydrothermal Preparation and Electrochemical Characterizations of Vanadate Compound NaV₂₀O₅ Crystals[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 22-25.

DOI: 10.61558/2993-074X.1947

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

钒酸盐化合物 NaV_2O_5 的水热合成及电化学性质

胡 方, 明 星, 杜 菲, 魏英进, 陈 岗, 王春忠*

(吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 应用水热合成法制备 NaV_2O_5 晶体, XRD、SEM、拉曼光谱和 XPS 分析测试及电化学表明, 该材料属正交晶系, 空间群为 Pmmn , 呈纯相的棒状结构, 长度约有 20 μm , 宽度大约 200 nm. 该材料的 V 离子均价为 +4.5 价. 首次放电容量达到 120 mAh/g, 放电平台为 2.0 V. 经过 20 个循环, 容量保持率 98 mAh/g 表现了良好的循环性能.

关键词: NaV_2O_5 ; 水热合成; XPS 电化学

中图分类号: O646

文献标识码: A

近几年来, 随着使用绝缘体材料作为电极材料的出现, 锂离子电池的开发领域逐渐被拓展. 许多曾被“丢弃”的材料在基础和应用方面重新研究, 如钒酸盐化合物. 它与五氧化二钒 (V_2O_5) 一样, 具有的层状结构非常有利于 Li^+ 的插入和脱出. 但 V_2O_5 的充放电循环性能较差, 这主要是由于材料的低电导率以及长期的充放电循环而导致结构发生崩塌等原因^[1]所致. 如于 V_2O_5 掺入少量铜或银, 即因掺杂原子 (M) 和氧原子形成的 $[\text{MO}_6]$ 八面体位处在 V_2O_5 的层状结构之间, 起到支架作用, 从而有效地稳定了材料的结构, 使其电化学性能得到明显改善^[2]. 这一发现引起了对有关钒酸盐化合物如 $\text{Ca}_{0.5}\text{V}_3\text{O}_8$, CuV_2O_6 等的广泛研究^[3-4].

钒酸盐 NaV_2O_5 , 作为一种自旋佩尔斯材料已经得到了很大的关注^[5]. 这一化合物具有与 V_2O_5 非常类似的层状结构, 同属于 Pmmn 结构, Na 离子位于 V_2O_5 构成的层与层之间, 起到了支架作用, 使其具有较好的充放电循环稳定性. 本文应用水热合成制备法了 NaV_2O_5 纳米材料, 研究该材料的电化学性能以及新的用途.

1 实 验

1.1 NaV_2O_5 的制备

应用水热合成法, 于 40 mL 的蒸馏水中加入 0.02 mol (3.16 g) NaVO_3 , 100℃ 下搅拌 1 h, 待其完全溶解后, 添加 0.01 mol (0.69 g) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 得到深绿色溶液. 然后用 NaOH 碱液调节 pH 值约等于 8, 再添加一定量的矿化剂 NaF . 最后将得到的深紫色溶液后放入反应釜, 200℃ 下反应 3 d 便可得到 NaV_2O_5 材料. 反应式:



以上试剂均为分析纯.

1.2 材料表征

X 射线分析使用 Bunker D8 ADVANCE X 射线衍射仪. 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$, 测试范围 2θ 从 10° 到 70°. 扫描电镜观察用 JSM-6700F 扫描电镜. 拉曼光谱测量用 Renishaw inVia 型显微共焦激光拉曼光谱仪. He-Ne 激光器, 波长 $\lambda = 633 \text{ nm}$, 测试功率 50 mW.

1.3 $\text{NaV}_2\text{O}_5/\text{Li}$ 模拟电池组装

将活性材料、乙炔黑和 PVDF (聚偏二氟乙烯) 按 8:1:1 的质量比均匀混合, 涂在约 1 cm^2 铜网上

压制成正极片, 真空干燥箱 120°C 烘干. 以金属锂片作负极. 正负极之间的隔膜用 Celgard 240, 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1, EC、DMC 分别为 乙烯碳酸酯、二甲基碳酸酯) 溶液. 模拟电池的封装在充满氩气的手套箱 (MBRAUN) 里完成.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD)

图 1 为 NaV_2O_5 晶体的 X 射线衍射图谱, 可以看出 NaV_2O_5 结构与文献 [6] 报道的一致, 说明该晶体为纯相. 在 $2\theta=15.6^\circ, 18.5^\circ, 25.9^\circ, 31.0^\circ, 37.4^\circ, 50.5^\circ$ 处依次出现 NaV_2O_5 (200), (001), (110), (011) 和 (002), (020) 衍射峰, 各峰均符合正交晶系特征. 根据图中的衍射峰强度和 Bragg 定律, 经最小二乘法拟合计算得其晶格常数为 $a=1.13307\text{ nm}$, $b=0.36110\text{ nm}$, $c=0.48077\text{ nm}$, 与文献 [6] 相符.

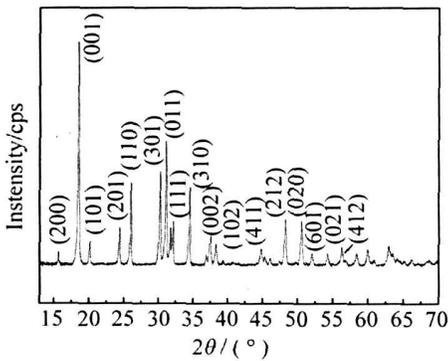


图 1 NaV_2O_5 晶体的 XRD 图谱

Fig 1 X-ray diffraction pattern of the NaV_2O_5 crystal

2.2 扫描电镜 (SEM)

图 2 为 NaV_2O_5 晶体的 SEM 照片. 如图可见 NaV_2O_5 晶体呈棒状, 透明, 符合正交结构晶系. 长度约有 $20\text{ }\mu\text{m}$, 宽度约 200 nm , 呈现明显的择优取向形态.

2.3 激光拉曼散射

图 3 是棒状 NaV_2O_5 的拉曼散射光谱图谱. 根据理论计算, NaV_2O_5 有 24 个拉曼振动模式 [7]. 据图, 可以清楚地看到 12 个拉曼振动峰, 其中 143 cm^{-1} 和 170 cm^{-1} 分别是 Na^+ 沿着 a 轴和 c 轴的振

动峰; 192 cm^{-1} 是沿 b 轴的链旋转振动峰; 从 226 cm^{-1} 到 420 cm^{-1} 是 O—V—O 的弯曲振动峰; 450 cm^{-1} 是 V—O3—V 的弯曲振动峰; 530 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} 是 V—O2 的伸缩振动峰; 968 cm^{-1} 是 V—O1 的伸缩振动峰. 以上的拉曼模式跟文献报道的峰位均吻合, 也说明材料没有其他杂质的存在.

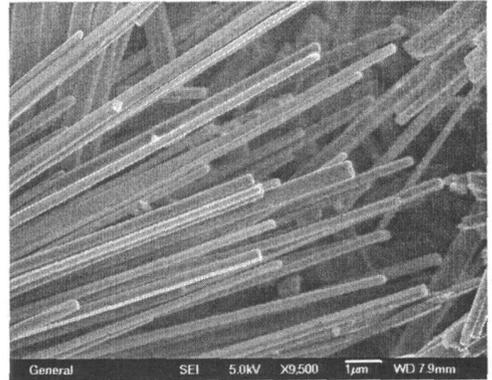


图 2 NaV_2O_5 晶体的 SEM 照片

Fig 2 The SEM photograph of the NaV_2O_5 crystal

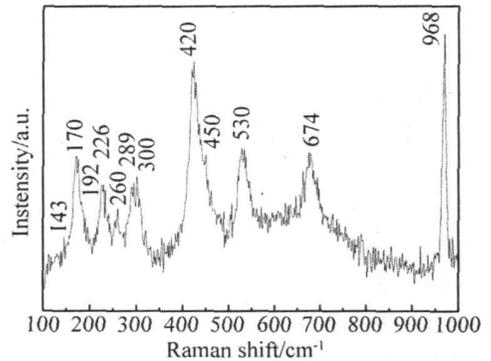


图 3 NaV_2O_5 晶体的拉曼散射光谱图

Fig 3 Raman spectrum of the NaV_2O_5 crystal

2.4 X 射线光电子光谱 (XPS)

图 4 是 NaV_2O_5 样品的 X 射线光电子光谱. 图中键能 533.5 eV 和 530.5 eV 的分别表征 $\text{Na}\text{ KL}2$ 和 $\text{O}\text{ 1s}$ 态. 而 514 eV 和 527 eV 的则分别表征 $\text{V}\text{ 2p}^{3/2}$ 态和 $\text{V}\text{ 2p}^{1/2}$ 态. 对 V 的 $2\text{p}^{3/2}$ 态, 经仔细分析, 该峰乃由 516.2 eV 和 517.5 eV 两键能组成. 分别与 VO_2 的 V^{4+} 和 V_2O_5 的 V^{5+} 之键能值相符 [8,9], 计算表明 V^{4+} 的 $2\text{p}^{3/2}$ 的积分面积与 V^{5+} 的 $2\text{p}^{3/2}$ 的相同, 由此说明该材料 NaV_2O_5 钒的价态平均为 $\text{V}^{4.5+}$.

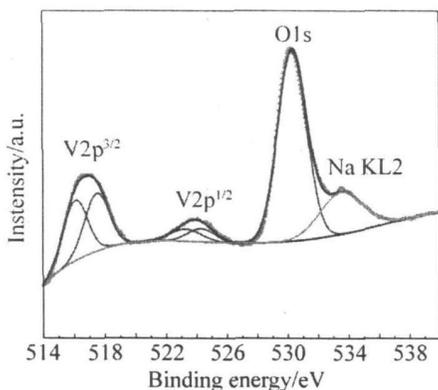


图 4 NaV₂O₅晶体的 XPS图谱

Fig 4 XPS spectrum of the NaV₂O₅ crystal

2.5 电化学性能

将上述组装的模拟电池以 11.7 mA/g(C/10) 电流密度, 在 1.0~3.5 V 电压区间内作充放电循环测试. 按理论容量计算, 其充放电容量为 130 mAh/g 而且首次放电是一个嵌锂过程, 即 Li⁺ 嵌入到 [V₂O₅] 层间. 充放电期间若有 1 mol 碱金属离子发生嵌入和脱出, 则相当于放出和充入 13 mAh/g 的电量. 图 5 显示该电池的充放电曲线, 其放电曲线的开路电压大约为 3.2 V. 可以看出, 第 1 次充放电曲线有一个 2.0 V 的放电平台和一个大约 2.3 V 的充电平台, 分别指认为 V⁵⁺~V⁴⁺ 的氧化和还原. 这一可逆过程可表示如下:



在上述测试的电流密度下, 首次放电容量能达到 120 mAh/g 非常接近理论值 130 mAh/g 相当于 92% 的 Li⁺ 嵌入了该材料. 首次放电容量达到 100 mAh/g 说明仍有少量 Li⁺ 残留在晶格中, 从第 2 次放电循环到第 10 次放电, 容量都在 110 mAh/g 左右. 经 20 次循环后, 放电容量还能到达 98 mAh/g 体现了该电池棒状 NaV₂O₅ 良好的循环性能.

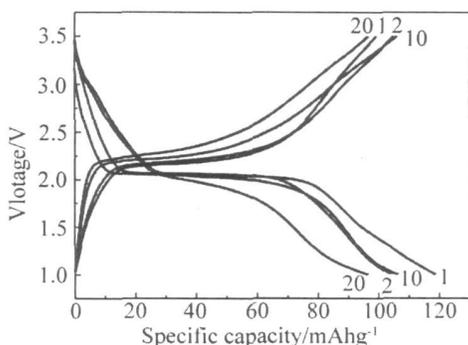


图 5 NaV₂O₅晶体的充放电曲线

Fig 5 Charge/discharge curves of the NaV₂O₅ crystal

3 结 论

由水热合成法制备 NaV₂O₅ 的晶体, 为纯相的棒状结构, 棒长约 20 μm, 宽度约为 200 nm. 该晶体的 V 离子均价为 +4.5 价. 充放电平台分别为 2.0 V 和 2.3 V, 首次放电容量能达到 120 mAh/g 其后, 再充电容量达到了 100 mAh/g 经 20 次循环后, 放电容量还能保持在 98 mAh/g 说明该材料具有晶体结构优越的可逆性和良好的电化学循环性能.

参考文献 (References):

- [1] Gregoire G, Baffier N, Kahn A, Badot J C. X-ray powder diffraction study of a new vanadium oxide C₁₁ V₂O_{5.16} synthesized by a sol-gel process [J]. J Mater Chem, 1998, 8: 2103.
- [2] Wei Y J, Ryu C W, Chen G, et al. X-ray diffraction and raman scattering studies of electrochemically Cycled CuV₂O₆ [J]. Electrochem Solid States Lett, 2006, 9: A487.
- [3] Ma H, Zhang S Y, Ji W Q, et al. rCuV₂O₆ nanowires hydrothermal synthesis and primary lithium battery application [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5361.
- [4] Jouanneau S, Verbaere A, Guymard D. On a new calcium vanadate: synthesis structure and Li insertion behavior [J]. J Solid State Chemistry, 2003, 172: 116.
- [5] Smolinski H, Gros C, Weber W, et al. NaV₂O₅ as a quarter-filled ladder compound [J]. Phys Rev Lett, 1998, 8: 5164-5167.
- [6] Xavier R, Florent B, Pascal G, et al. First-principle study of the intercalation process in the Li_xV₂O₅ system [J]. Chem Mater, 2003, 15: 1812-1819.
- [7] Popovic Z V, Konstantinovic M, Gajic R, et al. Lattice vibrations in spin Peierls compound NaV₂O₅ [J]. Solid State Communications, 1999, 110: 381.
- [8] Mendiakdua J, Casanova R, Barbaux Y. XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃ [J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1995, 71: 249.
- [9] Ibris N, Salvi A M, Liberatore M, et al. XPS study of the Li intercalation process in sol-gel-produced V₂O₅ thin film: influence of substrate and film synthesis modification [J]. Surf Interface Anal, 2005, 37: 1092.

Hydrothermal Preparation and Electrochemical Characterizations of Vanadate Compound NaV_2O_5 Crystals

HU Fang MING Xing DU Fei WEI Ying-jin CHEN Gang WANG Chun-zhong^{*}
(College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Jilin 130023, China)

Abstract: The NaV_2O_5 was prepared by a low temperature hydrothermal process. The material crystallized in the layered orthorhombic structure with space group Pmmn . X-ray diffraction confirmed that the material was pure and the scanning electron microscopy showed that the material was composed of needle crystals with $20\ \mu\text{m}$ in length and $200\ \text{nm}$ in width. X-ray photoelectron spectroscopy indicated the co-existence of V^{4+} and V^{5+} in the material which results in an average $\text{V}^{4.5+}$ oxidation state of the material. The observed Raman bands were ascribed to different V—O vibrations. The first specific capacity about $120\ \text{mAh/g}$ between $3.5\ \text{V}$ and $1.0\ \text{V}$ with a voltage plateau at $2.0\ \text{V}$ was obtained, and the specific capacity was still $98\ \text{mAh/g}$ after 20 cycles, which shows the good electrochemical stability of the material.

Key words: NaV_2O_5 ; hydrothermal synthesis; XPS; electrochemical performance