

钒氧化物纳米片(球)阵列的制备方法 及其在离子电池中的应用进展

王婉秋 岳红彦* 俞泽民 高鑫 王宝 关恩昊 王钊 宋姗姗 张宏杰

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 钒氧化物纳米片(球)阵列具有独特的三维结构,这种结构结合了基底和氧化钒纳米片的优点,提高了电极材料的稳定性。钒氧化物纳米阵列克服了氧化钒比容量较低、循环性和倍率性能不佳等缺陷,增强了基底材料的电子运输能力、电解质的可及性以及电容性能,在锂离子、钠离子电池中有着广泛的应用。介绍了钒氧化物纳米阵列的主要制备方法及其在锂离子、钠离子电池中的应用情况。

关键词 钒氧化物, 纳米阵列, 制备方法, 研究现状

Preparation of vanadium oxide nanosheet (ball) array and its application in ion battery

Wang Wanqiu Yue Hongyan Yu Zemin Gao Xin Wang Bao Guan Enhao Wang Zhao
Song Shanshan Zhang Hongjie

(School of Materials Science and Technology, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040)

Abstract The nanosheet array (nanospheres) of vanadium oxide has a unique three-dimensional structure, which combines the advantages of substrate and vanadium oxide nanosheets, and improves the stability of the material. This material improved the defects of vanadium oxide with low specific capacity, low cycle and poor rate performance, and enhanced the ability of electron transport, electrolyte accessibility and capacitance performance. It has a wide range of applications in lithium (sodium) ion batteries. The main preparation methods of vanadium oxide nanosheets array and their research status applied in lithium (sodium) ion batteries were introduced.

Key words vanadium oxide, nanosheet array, preparation method, research status

钒是一种典型的过渡族多价金属,钒氧化物及其衍生物具有资源丰富、价格低廉等优点^[1-3]。特殊的开放层状结构和多价态,使钒氧化物具备了独特的物理化学性能,尤其是在进行离子插层时可以插入 2~3 层,因此其理论容量很大^[4-7]。钒作为电极材料应用于锂离子电池和钠离子电池潜力巨大,但钒基电极材料的实际比容量较低、循环性和倍率性能不佳等缺陷严重制约了其商业化推广^[8-11]。随着纳米技术的快速发展,可以制备具有特殊形貌、结构、组成以及电化学性能优异的钒氧化物纳米材料来弥补钒基电极材料的缺陷。

钒的氧化物主要有三氧化二钒(V_2O_3)、二氧化

钒(VO_2)和五氧化二钒(V_2O_5)^[12-13]。 V_2O_3 因电阻率较小,其应用受到限制,所以钒氧化物纳米阵列通常为 VO_2 纳米片阵列、 V_2O_5 纳米片阵列以及 V_2O_5 纳米球阵列^[14-16]。与钒氧化物纳米片、纳米管、纳米颗粒等相比,钒氧化物纳米阵列增强了基底材料的电子运输能力、电解质的可及性以及电容性能,这些性能的增强使钒氧化物纳米阵列在离子电池中表现出巨大的应用潜力。

1 钒氧化物纳米阵列的制备方法

1.1 VO_2 纳米片阵列的制备方法

VO_2 纳米片阵列主要通过水热合成法制备。

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LC2015020);国家留学人员科技活动项目(2015192);哈尔滨市科技创新人才基金(2016RAQXJ185);哈尔滨理工大学青年拔尖人才项目(201604)

作者简介: 王婉秋(1994-),女,硕士研究生,研究方向为纳米材料及应用。

联系人: 岳红彦(1978-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为新型能源存储材料及纳米传感器。

水热合成的前驱体溶液分为2种:一种以偏钒酸铵(NH_4VO_3)为钒源,加入过量的草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或甲酸进行反应获得;另一种以 V_2O_5 粉末为钒源,与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行反应获得^[5,14,16-18]。 NH_4VO_3 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和甲酸反应都可以直接生成 VO_2 前驱体溶液。 V_2O_5 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应时生成草酸钒盐,不稳定的草酸钒盐继续分解后可以得到 VO_2 前驱体溶液。将得到的前驱体溶液置于反应釜,加入清洗过的基底(碳布、钛箔等)进行水热反应,水热反应的温度通常为 180°C ,反应时间 $3\sim 24\text{h}$ 。

1.2 V_2O_5 纳米片阵列的制备方法

V_2O_5 纳米片阵列的制备方法以水(溶剂)热合成为主,主要通过3种方法合成。第1种方法是将水热合成法制备的 VO_2 纳米片阵列在空气中热处理一段时间,将其氧化成 V_2O_5 纳米片阵列;第2种方法是将 V_2O_5 粉末溶解在溶剂中,直接放入含有基底(清洗过的碳布、钛箔等)的反应釜中进行溶剂热反应,溶剂一般为水、无水乙醇或水和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的混合溶液,溶剂热反应温度通常为 180°C ,反应时间不等;第3种方法是以三异丙醇钒(VOT)为钒源、以异丙醇(IPA)为溶剂,将含有聚多巴胺(PDA)修饰的基底(碳布)与上述可生成钒纳米片的反应溶液一同放入反应釜进行溶剂热反应^[18-20]。

1.3 V_2O_5 纳米球阵列的制备方法

V_2O_5 纳米球阵列具有多孔结构和缓冲作用,避免了电容量快速衰减,从而改善了原材料的循环性能。模板法制备 V_2O_5 纳米球阵列过程如下:以多层聚苯乙烯球(粒径大约 500nm)为模板,通过垂直沉积过程组装在石墨纸上,以聚苯乙烯球模板电极作为工作电极、饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极、铂片作为对电极,将电极放入含有钒源的电解液中沉积,沉积结束后将样品沉浸在甲苯中去除聚苯乙烯球模板,最后进行热处理,得到 V_2O_5 纳米球阵列^[15]。

2 钒氧化物纳米阵列在离子电池中的应用

2.1 在锂离子电池中的应用

Yu等^[2]采用溶剂热法制备了生长在碳纳米管上的 V_2O_5 纳米片阵列。制备过程如下:将 7mg 用酸处理的多壁碳纳米管与 0.3g CTAB混合,在混合物中加入 30mL 的IPA,超声分散形成黑色悬浮液;接着把 $50\mu\text{L}$ 1-甲基-2-吡咯烷酮(MP)和 $200\mu\text{L}$ VOT注入到黑色悬浮液中搅拌 15min ,将液体转移

至反应釜于 190°C 水热反应 15h ,沉淀物经过干燥和热处理后,得到 V_2O_5 纳米片阵列。将 V_2O_5 纳米片阵列作为锂离子电池电极材料,结果表明放电率为 $20\sim 30\text{C}$ 时,该材料的电容量为 137mAh/g ,循环400次后电容量仍能保持 116mAh/g 且稳定性良好。

Ma等^[20]采用溶剂热法制备了 V_2O_5 纳米片阵列, V_2O_5 纳米片阵列生长在用PDA修饰的碳布上。制备过程如下:将商业碳布用混合酸 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (两者体积为 $1:3$)处理 24h ,干燥后把用酸处理的碳布浸在混合物中搅拌 5h ,混合物由 50mL 三羟甲基氨基甲烷溶液(10mmol/L)和 48mg 多巴胺组成。洗涤后,将碳布置于装有 30mL IPA和 0.3mL VOT的反应釜中,于 200°C 水热反应 12h ,得到 V_2O_5 纳米片阵列。将 V_2O_5 纳米片阵列作为锂离子电池的阴极材料,结果表明放电率为 15C 时,质量面积比为 2.1mg/cm^2 的阴极材料比容量高达 120mAh/g ;放电率为 2C 时,经过100次循环后阴极材料电容量仅损失 0.30% ,同时具有较高的机械强度。

Chen等^[15]采用模版法制备了生长在石墨纸上的 V_2O_5 纳米球阵列。制备过程如下:以多层聚苯乙烯球(粒径大约 500nm)为模板,通过垂直沉积过程组装在石墨纸上,然后以聚苯乙烯球模板电极作为工作电极、SCE为参比电极、铂片为对电极,将电极放入含有电解液的电化学池中。电解液由 1mol/L 硫酸氧钒(VOSO_4)水溶液和质量分数 50% 的乙醇组成,调节电解液 $\text{pH}=1.5$,在电流密度为 3mA/cm^2 条件下沉积 1800s ,然后将样品在甲苯中沉浸 12h 去除聚苯乙烯球模板,最后进行退火处理得到 V_2O_5 纳米球阵列。应用结果表明:放电率为 0.5C 时, V_2O_5 纳米球阵列的电容量为 293mAh/g ;放电率为 5C 时,经过500次循环其电容量为 202mAh/g 且稳定性良好, V_2O_5 纳米球阵列的空心球结构可以使电子、活性物质与电解液充分接触。

Park等^[16]采用水热合成法制备了生长在氧化锡锑(ATO)钛箔上的 VO_2 纳米片阵列。制备过程如下:首先将 4mmol NH_4VO_3 和 8mmol 草酸二水合物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 100mL 去离子水中,搅拌均匀后将溶液放入含有三氧化二砷导电玻璃的反应釜(体积 250mL)中,于 250°C 水热反应 12h ,得到 VO_2 纳米片阵列。应用结果表明: VO_2 纳米片阵列具有可逆电容量高和结构稳定的特点,电流密度为 100mA/g 时,其可逆电容量为 350mAh/g ;电

流密度为 2000mA/g 时,其可逆电容量为 196mAh/g。

Qin 等^[19]以 V_2O_5 粉末为钒源,通过一步水热合成法制备了无模版的 V_2O_5 纳米片阵列。制备过程如下:取 0.5g V_2O_5 粉末加入 20mL 去离子水中,磁力搅拌 5min 形成黄色溶液,向溶液中加入 10mL 乙二醇,然后将溶液转移至反应釜,于 180℃ 分别水热反应 2h、6h、12h、18h、24h、48h,反应结束后于 400℃ 热处理 1h,得到 V_2O_5 纳米片阵列,将水热反应 12h 制备的 V_2O_5 纳米片阵列用于锂离子电池。应用结果表明:电流密度为 100mA/g 时, V_2O_5 纳米片阵列的初始电容量为 142mAh/g,经过 100 次循环后其电容量无衰减;电流密度为 1000mA/g 时,其电容量达到 130mAh/g。

2.2 在钠离子电池中的应用

Wang 等^[18]采用水热合成法制备了生长在 Ti 基底上的 VO_2 纳米片阵列。制备过程如下:取 4mmol NH_4VO_3 和 4.8mmol $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 80mL 去离子水中,完全溶解后得到黄色溶液,将溶液置于体积 100mL 的反应釜中,于 180℃ 分别水热反应 40min、2h 和 12h,得到 VO_2 纳米线阵列、 VO_2 纳米棒阵列和 VO_2 纳米片阵列。将 VO_2 纳米片阵列用于钠离子电池,应用结果表明 VO_2 纳米片阵列性能优异,经过 200 次循环后其电容量仍达到 160mAh/g,电流密度为 1A/g 时,表现出快速充放电能力。

Chao 等^[17]以 V_2O_5 粉末为钒源,采用溶剂热法制备了 VO_2 纳米片阵列。制备过程如下:将 1.2g V_2O_5 粉末和 1.8g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 粉末加入 40mL 去离子水中,于 75℃ 形成深蓝色溶液。取 5mL 上述溶液与 1mL 过氧化氢混合后加入到 20mL 乙醇中搅拌 20min,将混合均匀的溶液放入含有泡沫石墨(规格 2cm×5cm)的体积为 30mL 的反应釜中,于 180℃ 水热反应 3h,最后用电泳法在 VO_2 纳米片阵列上沉积碳量子点。将制备的 VO_2 纳米片阵列作为钠离子电池的阴极材料,应用结果表明 VO_2 纳米片阵列表现出优异的性能,电流密度为 100mA/g 时,其电容量达到 306mAh/g;电流密度为 18A/g 时,经过 1500 次循环后电容量仍达到 110mAh/g。

3 结语

钒因为资源丰富、成本低廉以及氧化物具有多样性等特点,受到广泛关注。钒氧化物纳米阵列的主要优势在于将氧化钒与基底结合后形成了独特的

结构,这种独特的结构增强了材料的稳定性、改善了钒电极易衰减的缺点,增大了电极与电子的接触面积以及电极与溶液的接触面积,这些优点使钒氧化物纳米片(球)阵列在锂离子电池和钠离子电池中具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] Mai L, Dong F, Xu X, et al. Cucumber-like V_2O_5 /poly(3,4-ethylenedioxythiophene) & MnO_2 nanowires with enhanced electrochemical cyclability[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(2): 740-745.
- [2] Yu R, Zhang C, Meng Q, et al. Facile synthesis of hierarchical networks composed of highly interconnected V_2O_5 nanosheets assembled on carbon nanotubes and their superior lithium storage properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 12394-12399.
- [3] Zhang Y, Wang Y, Xiong Z, et al. V_2O_5 nanowire composite paper as a high-performance lithium-ion battery cathode[J]. *ACS Omega*, 2017, 2: 793-799.
- [4] Liu H, Gao Y, Zhou J, et al. Growth of oriented vanadium pentoxide nanostructures on transparent conducting substrates and their applications in photocatalysis[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 214: 79-85.
- [5] Nethravathi C, Rajamathi C R, Rajamathi M, et al. N-doped graphene- VO_2 (B) nanosheet-built 3D flower hybrid for lithium ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 2708-2714.
- [6] González Z, Álvarez P, Blanco C, et al. The influence of carbon nanotubes characteristics in their performance as positive electrodes in vanadium redox flow batteries[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2015, 9: 105-110.
- [7] Sathya M, Prakash A S, Ramesha K, et al. V_2O_5 -anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(40): 16291-16299.
- [8] Kurttepli M, Deng S, Mattelaer F, et al. Heterogeneous TiO_2/V_2O_5 /carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 8055-8064.
- [9] Balasubramanian S, Purushothaman K K. Carbon coated flowery V_2O_5 nanostructure as novel electrode material for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 285-291.
- [10] Hu X, Yan Z, Li Q, et al. Graphene/vanadium oxide hybrid electrodes for electrochemical capacitor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 461: 105-112.
- [11] Choudhury A, Bonso J S, Wunch M, et al. In-situ synthesis of vanadium pentoxide nanofibre/exfoliated graphene nanohybrid and its supercapacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 283-290.

(下转第 39 页)