

# 空心蒲公英结构羟基氧化钒的制备及电化学性能研究

赵磊<sup>1</sup>, 杨娜娜<sup>1</sup>, 刘浩锐<sup>1</sup>, 贺立群<sup>1</sup>, 刘卯成<sup>2</sup>

(1. 陇东学院 机械工程学院, 甘肃 庆阳 745000; 2. 兰州理工大学 甘肃有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 采用简单水热法成功制备空心蒲公英结构的羟基氧化钒(VOOH), 探讨VOOH空心蒲公英结构的形成机制。利用场发射扫描电镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)表征所制备样品的微观形貌和晶体结构, 考察热处理对VOOH的结构和性能的影响。结果表明热处理后VOOH有如下变化: 微观形貌基本不变, 但蒲公英球和纳米片的壁厚变小; VOOH的结晶度提高, 有少量的VOOH晶体结构变为 $V_2O_3$ 晶体结构。将热处理后VOOH作为电极材料, 采用循环伏安法和恒流充放电法测试其电化学性能, 结果表明热处理后VOOH具有比较优异的电化学性能(0.625 A/g 电流密度下比容量为157.5 F/g), 这预示着将其作为超级电容器正极材料可能具有一定的应用前景。

**关键词:** 电化学性能; 超级电容器; 电极材料; 羟基氧化钒; 热处理; 水热法

**doi:** 10.14106/j.cnki.1001-2028.2018.10.007

中图分类号: TB321; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028(2018)10-0037-05

## Preparation and electrochemical performance of VOOH hollow “dandelions”

ZHAO Lei<sup>1</sup>, YANG Nana<sup>1</sup>, LIU Haorui<sup>1</sup>, HE Liqun<sup>1</sup>, LIU Maocheng<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, Gansu Province, China; 2. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Hydroxyl oxidize vanadium (VOOH) with hollow dandelion structure was successfully synthesized by a facile hydrothermal method. The formation mechanism was explored. The morphology and crystal structure of the prepared VOOH were characterized by field emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effect of heat treatment on the structure and performance of the VOOH were investigated. After heat treatment, the microstructure of the VOOH almost remain unchanged. However, the wall thicknesses of the dandelion pellets and nanoplates were decreased. Meanwhile, a small portion of the VOOH was transformed into  $V_2O_3$  with improved crystallinity. The electrochemical performances of the heat treated sample were investigated by cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge tests. The results show that the heat-treated VOOH has excellent electrochemical performance with the specific capacitance of 157.5 F/g at current density of 0.625 A/g, which envisions possible applications of the materials as the anode of supercapacitor.

**Key words:** electrochemical performance; supercapacitor; electrode material; hydroxyl oxidize vanadium; heat treatment; hydrothermal method

近年来, 材料和化学领域的研究工作者对具有高比表面积和新性能的自组装介孔、微孔材料开展了广泛而深入的研究, 其中对半导体材料<sup>[1-5]</sup>、聚合物材料<sup>[6-7]</sup>、有机无机材料<sup>[8]</sup>和生物材料<sup>[9]</sup>的微观结构控制方面的研究取得显著进步。由于钒元素存在多个氧化态, 且钒氧化物具有独特的电子和光

学性能, 因此对其开展研究具有广阔的前景<sup>[10]</sup>。曾有文章报道, 采用反胶束过渡法、溶胶凝胶法、水热法和电化学沉积法成功制备具有纳米管状、纳米线状、纳米纤维状、纳米带状、纳米棒状和介孔结构的四价和五价钒氧化物<sup>[11-16]</sup>。研究者们发现四价和五价钒氧化物在传感器<sup>[17]</sup>、光转换设备<sup>[18]</sup>、电

基金项目: 国家自然科学基金(21403099); 庆阳市科技支撑项目(KZ2015-17); 陇东学院青年科技创新项目(XYZK1608)

收稿日期: 2018-07-01 通讯作者: 赵磊

作者简介: 赵磊(1987-), 男, 甘肃庆阳人, 讲师, 硕士, 从事新型能源材料研究。

催化和锂离子电池电极<sup>[19]</sup>等领域有潜在的应用价值。然而关于三价钒氧化物各种纳米结构的合成和性能研究鲜见报道<sup>[18]</sup>。因此,选用一种简单通用的方法合成具有片状和空心结构的纳米级三价钒氧化物和研究其作为超级电容器电极材料的电化学性能存在一定的研究价值。

本文采用简单水热法一步合成具有空心蒲公英结构的羟基氧化钒(VOOH),探讨空心蒲公英结构的形成机理,考察热处理对VOOH晶体结构和微观结构的影响。为了进一步研究空心蒲公英结构VOOH的独特新性能,将其作为超级电容器电极材料测试电化学性能和分析储能机理。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

D8Advance型X射线粉末衍射仪(XRD,德国布鲁克公司);JSE-6701F型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM,日本JEOL公司);CHI660C型电化学工作站(中国上海辰化仪器有限公司)。

合成VOOH所用的试剂(苯胺、偏钒酸铵、硫化氢、水合肼、硫酸)购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;制备电极所用的分散剂乙炔黑(纯度:电池级)、导电剂石墨(纯度:电池级)、粘结剂聚四氟乙烯(PTFE,纯度:电池级)和电解液(KOH水溶液,浓度为2 mol/L)分别购自山西卡本贸易有限公司、自贡阿泰克特种石墨有限公司、上海齐耐润工贸有限公司和天津市巴斯夫化工有限公司。

### 1.2 空心蒲公英结构VOOH的制备

把1.5 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和质量分数8%的5.1 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液加入到含有40 mL蒸馏水的瓶子中,将上述瓶子置于40 °C的水浴环境中强烈搅拌60 min获得 $\text{NH}_4\text{VS}_3$ 悬浮液;将45 mL上述 $\text{NH}_4\text{VS}_3$ 悬浮液与质量分数85%的0.5 mL  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合于50 mL的聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,搅拌5 min后密封置于220 °C烘箱中保持12 h;从烘箱中取出反应釜冷却至室温并用离心法收集反应产物,然后用去离子水和乙醇各洗三次反应产物后置于培养皿中,最后将培养皿在60 °C的真空干燥箱中干燥得空心蒲公英结构VOOH<sup>[20]</sup>。

为了研究热处理对VOOH的结构和性能的影响,将上述制备的空心蒲公英结构的VOOH置于400 °C的马弗炉中,保温4 h后缓慢冷却至室温即得热处理后的VOOH。

### 1.3 样品结构的表征

将样品轻轻研磨成粉末铺在有凹槽的玻璃板进行XRD测试,XRD测试的工作电压为35 kV、工作电流为30 mA、扫描步长为0.02°/s、扫描范围为10°~70°;将少量的粉末样品加入到5 mL乙醇溶液中超声分散,分散均匀后滴在铜柱上进行喷金,喷金完成后用扫描电子显微镜观察样品表面形貌,其中扫描电子显微镜的工作电压是3 kV、工作距离为5 mm。

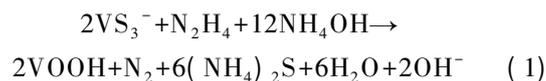
### 1.4 材料的电化学性能表征

将热处理后的VOOH粉末与乙炔黑、石墨、PTFE以质量比8:0.75:0.75:0.5混合,将混合后的样品滴加几滴乙醇再混合,混合均匀后涂于泡沫镍上。将涂有样品的泡沫镍片在80 °C烘箱中干燥10 min后,再在10 MPa压力下将此泡沫镍片压成薄片,最后在80 °C烘箱中干燥12 h制成尺寸为1.0 cm×1.0 cm的电极<sup>[21]</sup>。以饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极,VOOH电极作为工作电极构成的三电极体系在2 mol/L的KOH电解液中测试VOOH的电化学性能。循环伏安测试的电压范围为-0.4~0.8 V,扫描速率为0.5 mV/s。恒电流充放电测试的电压范围为-0.2~0.8 V,测试温度为室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空心蒲公英结构VOOH形成机制及形貌分析

VOOH的空心蒲公英结构由空心球和纳米片两个基本结构组成,其具体的形成过程包括两步:(1)反应生成的VOOH分子在 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 界面聚集形成空心球结构;(2)当VOOH空心球结构形成后,继续水热反应,VOOH分子在空心球上原位聚集形成纳米片,最终形成纳米片垂直插在空心球上的空心蒲公英结构。VOOH和 $\text{N}_2$ 由化学反应式(1)得到:



式中: $\text{VS}_3^-$ 作为氧化剂; $\text{N}_2\text{H}_4$ 作为还原剂。

图1是简单水热法合成的空心蒲公英结构VOOH的SEM照片,其中图1(a)为未热处理的VOOH的SEM照片,图1(b)为热处理后的VOOH SEM照片。从图1(a)中可以看出样品的微观结构主要是1 μm左右的空心蒲公英结构。蒲公英结构的外表面密集排列着厚度为30~35 nm的纳米片,其壁厚约为220 nm。图1(b)显示热处理后的

VOOH 的微观结构与未处理的基本相同, 但空心蒲公英结构的尺寸略有变化, 壁厚减小到 200 nm 左右, 纳米片厚度增加到 40~45 nm。这主要是因为高温氛围分子容易扩散, 且扩散以减小体系能量为导向, 而纳米片变厚, 空心蒲公英结构壁厚变小可以降低表面能<sup>[22]</sup>。

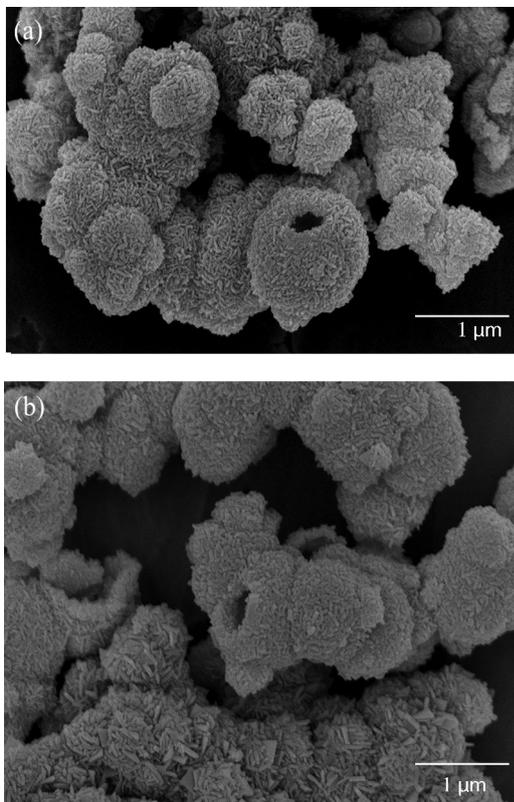


图 1 空心蒲公英结构 VOOH 的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of VOOH hollow "dandelions"

### 2.2 空心蒲公英结构 VOOH 的晶体结构分析

图 2 为中空蒲公英结构 VOOH 热处理前后的 XRD 谱。比较热处理前后样品的 XRD 谱, 发现未处理样品的 XRD 谱在  $2\theta$  为  $13.949^\circ$ ,  $27.086^\circ$ ,  $36.481^\circ$ ,  $38.562^\circ$ ,  $42.801^\circ$ ,  $47.245^\circ$ ,  $49.617^\circ$ ,  $52.767^\circ$ ,  $57.869^\circ$ ,  $61.309^\circ$ ,  $64.534^\circ$ ,  $68.558^\circ$  处有明显的衍射峰, 这与 JCPDS 标准卡片中正交晶系的 FeOOH 衍射峰非常相似, 因此认为未处理样品晶体结构为正交晶系的 VOOH<sup>[20]</sup>。热处理后的样品除具有 VOOH 的特征峰以外, 在  $33.152^\circ$ ,  $35.611^\circ$ ,  $57.589^\circ$  处有三氧化二钒( $V_2O_5$ ) 的特征衍射峰, 且所有衍射峰更加尖锐, 峰强度更大。这预示着热处理后样品的结晶性变好, 且有少量 VOOH 脱水变为  $V_2O_5$  (具体如反应式(2))。由于热处理后

样品中  $V_2O_5$  含量较少, 本文仍然将此样品标定为热处理后 VOOH。

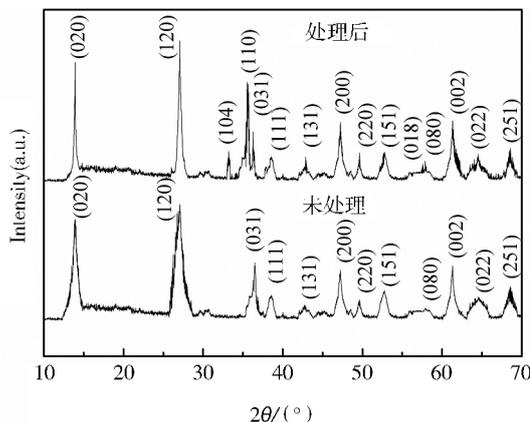
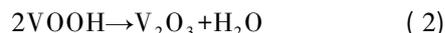


图 2 热处理前后 VOOH 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of VOOH hollow "dandelions" before and after heat treatment

### 2.3 空心蒲公英结构 VOOH 的电化学性能分析

图 3 是热处理后 VOOH 电极材料在 5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线。为了确定工作电位区间和充分活化电极材料, 此测试选用  $-0.4 \sim 0.8$  V 电位区间测试样品的循环伏安性能。图 3 中发现在 0.42 和 0.46 V 电位处有明显的还原峰和氧化峰, 且电化学极化较小, 表明所制备电极材料虽然具有电化学赝电容性能, 但电化学可逆性较好<sup>[23]</sup>。氧化还原峰对应的电化学反应式如式(3):

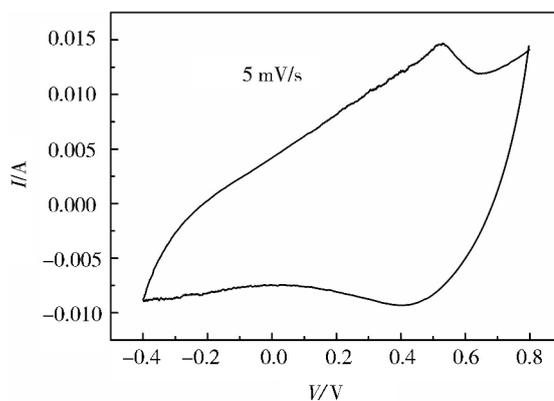
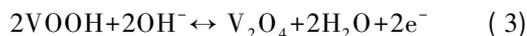


图 3 热处理后 VOOH 在 5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线  
Fig. 3 Cyclic voltammetry curve of VOOH after heat treatment at 5 mV/s scan rate

图 4 为热处理后 VOOH 电极材料在 0.625 A/g 电流密度下恒流充放电曲线。由于从图 3 曲线中发现在 -0.2 V 电位以下, 电极材料的电化学活性较小, 因此将其恒流充电的电位区间设为 -0.2 ~ 0.8 V。图 4 曲线形状呈规则的对称倒三角形, 且没有明显充放电反应平台, 表明此电极材料具有很好可逆性的电化学赝电容性能。通过公式 (1) 计算热处理后 VOOH 电极材料的比容量为 157.5 F/g。

$$C = I \times \Delta t / \Delta V \quad (1)$$

式中:  $C$  为比容量, 单位 F/g;  $I$  为电流密度, 单位 A/g;  $\Delta t$  为放电时间, 单位 s;  $\Delta V$  为电压差, 单位 V。

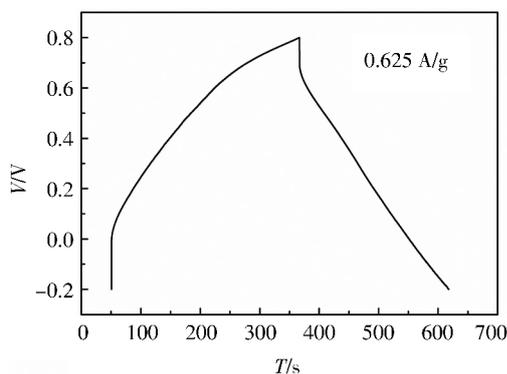


图 4 热处理后 VOOH 在 0.625 A/g 电流密度下恒流充放电曲线

Fig. 4 Galvanostatic charge-discharge curve of VOOH after heat treatment at 0.625 A/g current density

### 3 结论

本文采用简单水热法合成具有中空蒲公英结构的 VOOH, 研究热处理对其微观形貌和晶体结构的影响, 以及热处理后 VOOH 作为电极材料的电化学性能。得到如下结论:

(1) 采用简单水热法成功制备了中空蒲公英结构的 VOOH, 其蒲公英球直径约 1  $\mu\text{m}$ , 壁厚为 220 nm 左右, 外表面密集排列的纳米片厚度为 30~35 nm。热处理后 VOOH 的微观形貌基本不变, 但蒲公英球和纳米片的壁厚变小。热处理可以提高样品的结晶度, 使少量的 VOOH 晶体结构变为  $\text{V}_2\text{O}_3$  晶体结构。

(2) 热处理后 VOOH 呈现典型的赝电容行为, 具有很好的电化学可逆性, 在 0.625 A/g 的电流密

度下比容量为 157.5 F/g。

### 参考文献:

- [1] YUAN J, LAUBEMDS K, ZHANG Q, et al. Self-assembly of microporous manganese oxide octahedral molecular sieve hexagonal flakes into mesoporous hollow nanospheres [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(17): 4966-4967.
- [2] YADA M, TANIGUCHI C, TORIKAI T, et al. Hierarchical two- and three-dimensional microstructures composed of rare-earth compound nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2010, 16(16): 1448-1453.
- [3] FAN H, YANG K, BOYE D M, et al. Self-assembly and integration of ordered, robust, three-dimensional gold nanocrystal/silica arrays [J]. *Science*, 2004, 304(5670): 567-571.
- [4] SUN X, GAO J P, WANG Z Y. Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: a photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26): 8130-8131.
- [5] HU J S, REN L L, GUO Y G, et al. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(8): 1295-1299.
- [6] JENEKHE S A, CHEN X L. Self-assembled aggregates of rod-coil block copolymers and their solubilization and encapsulation of fullerenes [J]. *Science*, 1998, 279(5358): 1903-1907.
- [7] IKKALA O, TEN B G. Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules [J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2407-2409.
- [8] DU J, CHEN Y. Organic-inorganic hybrid nanoparticles with a complex hollow structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(38): 5084-5087.
- [9] SHENTON W, PUM D, SLEYTR U B, et al. Synthesis of cadmium sulphide superlattices using self-assembled bacterial S-layers [J]. *Nature*, 1997, 389(6651): 585-587.
- [10] LIU B, ZENG H C. Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of "dandelions" [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(26): 8124-8125.
- [11] CAO A M, HU J S, LIANG H P, et al. Self-assembled vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(28): 4391-4395.

- [12] GUITON B S , GU Q , PRIETN A L , et al. Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections [J]. *J Am Chem Soc* , 2005 , 127( 2) : 498-499.
- [13] MUHR H J , KRUMEICH F , SCHOENHOLZER U P , et al. Vanadium oxide nanotubes—a new flexible vanadate nanophase [J]. *Adv Mater* , 2000 , 12( 3) : 231-234.
- [14] PINNA N , WILD U , URBAN J , et al. Divanadium pentoxide nanorods [J]. *Adv Mater* , 2003 , 15( 4) : 329-331.
- [15] TAKAHASHI K , LIMMER S J , WANG Y , et al. Synthesis and electrochemical properties of single-crystal  $V_2O_5$  nanorod arrays by template - based electrodeposition [J]. *J Phys Chem B* , 2004 , 108( 28) : 9795-9800.
- [16] PINNA N , WILLINGER M , WEISS K , et al. Local structure of nanoscopic materials:  $V_2O_5$  nanorods and nanowires [J]. *Nano Letter* , 2003 , 3( 8) : 1131-1134.
- [17] FEI H L , ZHOU H J , WANG J G , et al. Synthesis of hollow  $V_2O_5$  microspheres and application to photocatalysis [J]. *Solid State Sci* , 2008 , 10( 10) : 1276-1284.
- [18] PINNA N , ANTONIETTI M , NIEDERBERGER M. A novel nonaqueous route to  $V_2O_3$  and  $Nb_2O_5$  nanocrystals [J]. *Colloids Surf A* , 2004 , 250( 1/2/3) : 211-213.
- [19] HAVECKER M , PINNA N , WEI K , et al. Synthesis and functional verification of the unsupported active phase of  $V_xO_y$  catalysts for partial oxidation of *n*-butane [J]. *J Catal* , 2005 , 236( 2) : 221-232.
- [20] WU C Z , XIE Y , LEI L Y , et al. Synthesis of new-phased VOOH hollow “ dandelions ” and their application in lithium - ion batteries [J]. *Adv Mater* , 2010 , 18( 13) : 1727-1732.
- [21] 弥宁, 赵磊, 刘卯成. NiO 电极材料的溶胶凝胶法合成及其超级电容的性能 [J]. *材料研究学报* , 2017 , 31( 9) : 714-720.
- [22] LOU X W , DENG D , LEE J Y , et al. Self-supported formation of needlelike  $Co_3O_4$  nanotubes and their application as lithium - ion battery electrodes [J]. *Adv Mater* , 2008 , 20( 2) : 258-262.
- [23] 刘学, 刘昉. 球形活性炭电极材料的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. *电子元件与材料* , 2018 , 37( 5) : 52-56.