

超级电容器用 V_2O_5 的制备及性能

张勇¹, 王鸿旻², 王力臻¹, 张爱勤¹, 李晓峰¹, 冯辉¹

(1. 郑州轻工业学院河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002;

2. 中国烟草总公司职工进修学院, 河南 郑州 450008)

摘要:以晶态 V_2O_5 ($c-V_2O_5$) 为原料, 采用 $H_2O_2-c-V_2O_5$ -溶胶-凝胶法制备了超级电容器用非晶态 V_2O_5 ($a-V_2O_5$) 正极材料。研究了 H_2O_2 与 $c-V_2O_5$ 的浓度比、搅拌时间、陈化时间、水基电解液种类及浓度、 Cu^{2+} 掺杂等因素对材料结构和电容性能的影响。产物为无定型、纳米级粉体。 $c-V_2O_5$ 与 H_2O_2 的浓度比为 0.04 g/mL, 搅拌时间 12 h, 陈化时间 4 d, 电解液为 KOH 且浓度为 1 mol/L 时, $a-V_2O_5$ 电极比电容最优, 在 30 mA/g 电流密度下首次放电比电容为 55.2 F/g。 Cu^{2+} 掺杂在很大程度上可以提高 $a-V_2O_5$ 的比电容, 当 Cu^{2+} 质量分数为 0.5% 时放电比电容高达 111.4 F/g。

关键词: 超级电容器; V_2O_5 ; $H_2O_2-c-V_2O_5$ -溶胶-凝胶法; 掺杂

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0041-03

Preparation of V_2O_5 for supercapacitor

ZHANG Yong¹, WANG Hong-min², WANG Li-zhen¹, ZHANG Ai-qin¹, LI Xiao-feng¹, FENG Hui¹

(1. Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry,

Zhengzhou 450002, China; 2. Staff Continuous Education Institute, China National Tobacco Corp.,

Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Using crystalline V_2O_5 ($c-V_2O_5$) powders as raw materials, amorphous V_2O_5 ($a-V_2O_5$) is prepared by $H_2O_2-c-V_2O_5$ -sol-gel technique. The effects of the concentration ratio of $H_2O_2/c-V_2O_5$, stirring time, aging time, the kinds of aqueous electrolyte, Cu^{2+} doping on the structure and electrochemical properties of $a-V_2O_5$ are analyzed. The results of XRD and electrochemical tests show that the material has amorphous structure with nano-sized particles, and the optimal conditions are as follows: 0.04 g/mL as the concentration ratio of $H_2O_2/c-V_2O_5$, 12 hours of stirring, 4 days of aging, and 1 mol/L of KOH concentration in solution. Under above conditions the product has excellent electrochemical performance, with charge-discharge at 30 mA/g its initial specific capacitance can be 55.2 F/g. Constant current charge-discharge measurements show that the specific capacitance of $a-V_2O_5$ electrode can reach 111.4 F/g when 0.5% Cu^{2+} added into $a-V_2O_5$.

Key words: supercapacitor; V_2O_5 ; $H_2O_2-c-V_2O_5$ -sol-gel method; doping

超级电容器的电极材料主要有炭材料、导电聚合物材料和金属氧化物材料 3 种类型^[1-3]。炭材料电容器成本低, 但内阻较大、自放电现象严重, 导电聚合物存在循环寿命较差的问题。近年来氧化钒、氧化镍、二氧化锰、 V_2O_5 等金属氧化物基超级电容器引起了极大兴趣^[4], 其中 V_2O_5 资源丰富、比容量大、工作电压高、安全性好、价格便宜等, 成为近年来锂离子电池正极材料的研究热点^[5-6]。已有用 V_2O_5 替代氧化钒作为电极材料, 在有机体系中组装成超级电容器的报道^[7-8], 但在水体系中采用 V_2O_5 作为超级电容器电化学活性物质的研究才刚刚兴

起。笔者制备了超级电容器用 $a-V_2O_5$ 正极材料, 研究了工艺参数对材料结构和电容性能的影响。

1 实验部分

1.1 $a-V_2O_5$ 的制备

$a-V_2O_5$ 的制备是采用 $H_2O_2-c-V_2O_5$ -溶胶-凝胶法: 取适量的冰块制成冰水混合物, 保持温度为 0℃。在磁力搅拌器上, 向冰水浴盛有 30% (质量分数) 的 H_2O_2 中缓慢加入一定量的 $c-V_2O_5$ 粉末, 不停搅拌直至无沉淀。在室温下将过氧钒酸溶液静置一定时间形成红棕色的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 水凝胶。将

收稿日期: 2009-12-25

基金项目: 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(豫教高[2009]844号); 郑州市科技攻关项目(0910SGYG23259); 郑州市金水区科技攻关项目(金科字[2009]35号(35))

作者简介: 张勇(1976-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为化学电源及电极材料, 0371-63556510, zy@zzuli.edu.cn。

水凝胶在 95℃ 的水浴锅中加热除去水分。然后放入烘箱中于 100℃ 下干燥 24 h, 研磨后获得 a-V₂O₅ 粉末。Cu²⁺ 的掺杂改性是在 a-V₂O₅ 的制备过程中加入 Cu(NO₃)₂·3H₂O (使 Cu²⁺ 质量分数为 0.5%), 其余步骤完全相同。采用德国布鲁克公司的 D8-advance 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对粉末样品进行测试。

1.2 电极及电容器的制备及测试

将制得的 a-V₂O₅ 样品与导电炭黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按一定的质量比均匀混合, 同时加入少量无水乙醇进行分散, 在 65℃ 水浴中加热破乳一定时间, 然后涂在泡沫镍集流体上, 最后放在烘箱中于 100℃ 下干燥 24 h。在 20 MPa 压力下用手动油压机压片, 制成 20 mm × 20 mm 的极片。

电极在电解液中浸渍 1 h 使其充分润湿, 然后与聚丙烯隔膜及对电极 (与工作电极相同) 组装, 以 Hg/HgO 电极作参比电极, 组成三电极体系。在 Neware 5V/10 mA 电池测试仪上对电容器进行充放电实验。在 CHI660C 电化学工作站上对样品电极进行交流阻抗的研究, 测试频率范围为 0.1 ~ 100 kHz, 交流信号的振幅为 5 mV。电容器的平均比电容由式 $C = (2 \times I \times t) / (w \times \Delta E)$ 计算^[9]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图, 2 种材料 XRD 图的主要差别在于峰的强度: c-V₂O₅ 样品的峰强且尖锐, 在 2θ 为 20.4°、26.2°、31.1°、51.4° 处有特征衍射峰, 与 V₂O₅ 标准图谱 (PDF#41-1426) 的强特征谱线相符, 而 a-V₂O₅ 样品的 XRD 峰相对较弱而宽, 为典型的无定型结构, 这与文献中报道的结果一致^[10]。无定型结构有利于质子快速嵌入和脱嵌, 而不会引起电极材料结构的严重形变, 因此比较适合作超级电容器的电极材料^[7]。

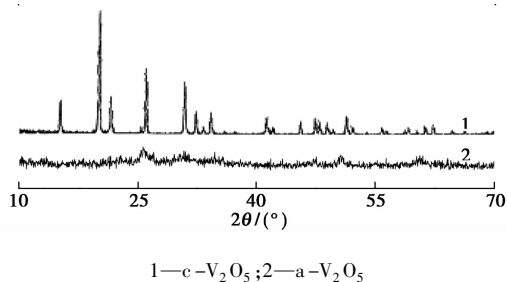


图 1 c-V₂O₅ 和 a-V₂O₅ 的 XRD 图

2.2 电解液种类及浓度对电容性能的影响

图 2 是 a-V₂O₅ 电极的恒流充放电曲线。由

图 2(a) 看出, a-V₂O₅ 电极在 KOH、KCl 及 NaNO₃ 溶液中的充放电曲线均在 1.27、0.59、0.65 V 左右出现了类似二次电池的“平台”, 这种“平台”的出现有利于电容器在相同电流下充电更长的时间, 从而增大电容器的容量。其中 a-V₂O₅ 电极在 1 mol/L KOH 电解液中的比电容最大, 其次是 KCl 溶液, 在 NaNO₃ 溶液中的比电容最小。这既是因为中性盐溶液中能自由活动的电解质离子比 KOH 溶液的小, 也由于 OH⁻ 比 NO₃⁻ 的溶剂化离子小, 使材料中微孔得到更充分的利用。图 2(b) 表明 a-V₂O₅ 电极比电容随着 KOH 溶液浓度增加而减小, 且比电容减小的趋势在增加。这是因为当 KOH 溶液浓度较高时, 再增大其浓度, 由于空间效应和同种离子间的静电排斥作用致使吸附在电极表面的离子数目减少; 此外, 过高的浓度可引起溶液电导率的下降。因此选择 1 mol/L 的 KOH 为电解液。

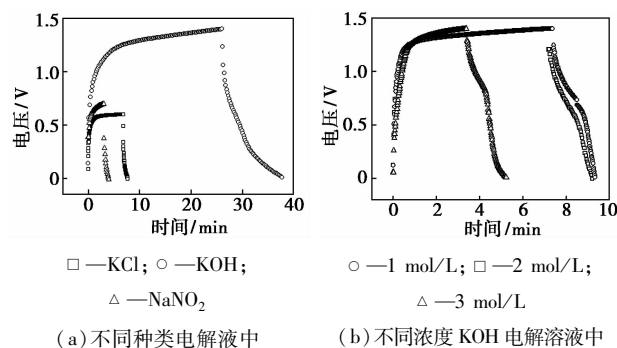


图 2 a-V₂O₅ 电极在不同电解液中的恒电流充放电曲线

2.3 H₂O₂ 与 c-V₂O₅ 的浓度比对电容性能的影响

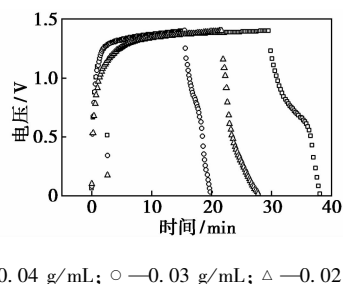


图 3 a-V₂O₅ 电极在不同 c-V₂O₅/H₂O₂ 浓度比下的恒流充放电曲线

图 3 是 a-V₂O₅ 电极的恒电流充放电曲线。在 30 mA/g 电流密度下, c-V₂O₅/H₂O₂ 浓度比为 0.04、0.03、0.02 g/mL 时, a-V₂O₅ 电极的放电曲线均在 0.7 V 左右都出现了拐点, 说明三者都发生了法拉第反应, 其放电比电容分别为 49.9、16.7、39.0 F/g。这是由于 H₂O₂-c-V₂O₅-溶胶-凝胶法制备

$a-V_2O_5$ 凝胶的过程包括 $c-V_2O_5$ 与 H_2O_2 反应先生成过氧钒酸(HVO_4),再由 HVO_4 缓慢分解释放 O_2 而形成 $a-V_2O_5 \cdot H_2O$ 凝胶。若 $c-V_2O_5/H_2O_2$ 浓度之比太小,则无法形成 $a-V_2O_5 \cdot H_2O$ 凝胶。

2.4 搅拌时间对电容性能的影响

图4为 $a-V_2O_5$ 电极在不同搅拌时间下的循环曲线。搅拌时间为4、8、12 h的首次放电比电容分别为39.0、41.2、43.8 F/g,其中搅拌时间为12 h的 $a-V_2O_5$ 电极经过1000次充放电循环后容量仍保持在20.3 F/g,容量每次衰减仅为0.02%,说明它具有较好的循环特性。这是因为 $H_2O_2-c-V_2O_5$ -溶胶-凝胶是急速冷却过程,所以冷却速度是一个重要参数,在搅拌时间越长且搅拌速度越快时,则冷却速度越大。使 $a-V_2O_5$ 颗粒的成核速度大于成长速度,较易生成细小颗粒,从而增大比表面积,提高电容器放电容量。

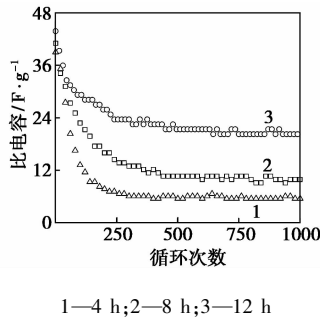


图4 $a-V_2O_5$ 电极在不同搅拌时间下的循环曲线

2.5 陈化时间对电容性能的影响

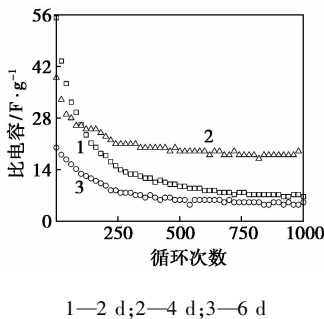


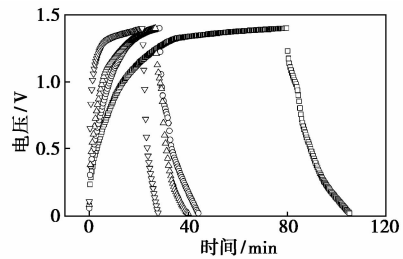
图5 $a-V_2O_5$ 电极在不同陈化时间下的循环曲线

图5为 $a-V_2O_5$ 电极在不同陈化时间下的循环曲线。陈化时间为2、4、6 d的放电比电容分别为55.2、39.0、20.0 F/g,其中陈化时间为4 d的 $a-V_2O_5$ 具有较好的循环特性。陈化时间过短,熟化过程不足,颗粒极小,活性非常大,故首次放电比电容大,但在循环过程中易形成大的团聚颗粒,减小了颗

粒电解液的接触面积,不利于循环性能的提高。而太长的陈化时间则容易导致晶粒长大,不利于电容器容量的提高。故4 d为最好的溶胶陈化时间。

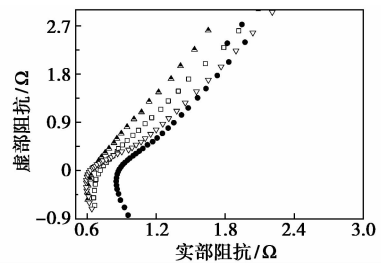
2.6 Cu^{2+} 掺杂对电容性能的影响

图6为 Cu^{2+} 掺杂 $a-V_2O_5$ 电极的充放电曲线。同时掺杂、1 h后掺杂、11 h后掺杂、未掺杂的 $a-V_2O_5$ 电极首次放电比电容分别为111.4、74.7、62.6、39.0 F/g,同时掺杂时制备的 $a-V_2O_5$ 电极比电容最大。图7是 Cu^{2+} 掺杂 $a-V_2O_5$ 电极的交流阻抗谱图。不同时间 Cu^{2+} 掺杂样品的阻抗谱均由一个半圆和一条直线组成,直线的斜率越接近 90° ,表明材料的电容特征越好^[11]。其中同时掺杂 Cu^{2+} 电极的电阻最小,这有利于克服充放电过程中的动力学限制,使电容器的内阻减小、比容量提高,这与图6结果一致。



▽—未掺杂;○—1 h后掺杂;△—11 h后掺杂;□—同时掺杂

图6 Cu^{2+} 掺杂 $a-V_2O_5$ 的恒电流充放电曲线



●—未掺杂;□—1 h后掺杂;▽—11 h后掺杂;▲—同时掺杂

图7 Cu^{2+} 掺杂 $a-V_2O_5$ 的交流阻抗谱图

3 结语

以 $c-V_2O_5$ 为原料,采用 $H_2O_2-c-V_2O_5$ -溶胶-凝胶法制备了超级电容器用 $a-V_2O_5$ 正极材料,该材料为无定型、纳米级粉体。 $a-V_2O_5$ 正极材料及水基电容器的最佳制备工艺是: $c-V_2O_5$ 与 H_2O_2 的固液比为0.04 g/mL、搅拌时间12 h、陈化时间6 d、电解液为KOH且浓度为1 mol/L。该条件下在30 mA/g 电流密度下首次放电比电容为55.2 F/g, (下转第45页)

0.2 mol 乙醇胺。加完后反应 48 h。用红外光谱仪确定 C=C 转化率大于 95% 时,认为反应基本完成。真空除去二氯甲烷,得浅黄色透明液体,记为 N-TP。

1.2.2 叔胺型聚氨酯丙烯酸酯的合成

将合成的 0.2 mol N-TP 中间体、0.1 mol IPDI

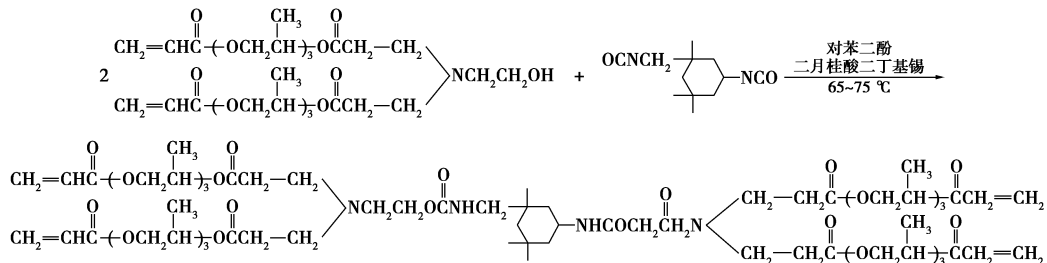


图 1 合成产物 APUA 的反应式

1.3 合成产物的紫外光固化性能

将合成产物按表 1 配制紫外光固化体系。将不同配方的体系涂布在压好的溴化钾片上,用红外光谱法测定固化前后 C=C 的面积(1 648 ~ 1 589 cm^{-1}),计算 C=C 双键转化率。

表 1 光固化体系组成 质量分数/%

配方编号	1	2	3	4	5	6
APUA	0	10	20	30	40	50
环氧丙烯酸酯	50	40	30	20	10	0

注:所有配方均另含 TPGDA(质量分数,下同)25%、IBOA 20%、二苯甲酮 5%。

(上接第 43 页)

1 000 次充放电循环后仍保持在 18.1 F/g,容量每次衰减仅为 0.02%。Cu²⁺ 掺杂在很大程度上可以提高 a-V₂O₅ 的比电容,当 Cu²⁺ 质量分数为 0.5% 时放电比电容高达 111.4 F/g。

参考文献

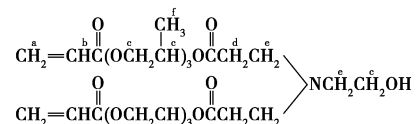
- [1] Lee Y J, Jung J C, Yi J, *et al.* Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double-layer capacitor[J]. *Curr Appl Phys*, 2010, 10(2): 682-686.
- [2] 冉奋,王翎任,范雄峰,等.二次颗粒结构聚苯胺的制备及其超级电容性能[J]. *现代化工*, 2009, 29(9): 54-56.
- [3] Hsieh Y-C, Lee K-T, Lin Y-P, *et al.* Investigation on capacity fading of aqueous MnO₂·nH₂O electrochemical capacitor[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 660-664.
- [4] Oke S, Yamamoto M, Shinohara K, *et al.* Specific capacitance of electrochemical capacitor using RuO₂ loading arc-soot/activated carbon composite electrode[J]. *Chem Eng J*, 2009, 146(3): 434-438.
- [5] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium

和 0.1 g 对苯二酚、0.05 g 二月桂酸二丁基锡加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,在 65~75℃ 的条件下反应 4 h,用红外光谱仪分析 2 235 cm^{-1} 的-NCO 特征吸收峰,直至该吸收峰彻底消失,停止反应。得无色黏稠聚合物,产物记为 APUA。合成路径如图 1。

2 结果与讨论

2.1 中间体及产物的结构表征

乙醇胺和 TPGDA 经 Micheal 加成后的产物如下:



用红外光谱对 Micheal 加成反应进行跟踪分析,结果和液相色谱仪分析结果基本相符。液相色谱分析表明,当 n(乙醇胺):n(TPGDA) 为 1:2 时,

ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(4): 939-954.

- [6] Zhang Y, Hu X G, Liu Y W, *et al.* Electrochemical properties of vanadium pentoxide xerogel films[J]. *J Cent South Univ T*, 2005, 12(5): 561-566.
- [7] Kudo T, Ikeda Y, Watanabe T, *et al.* Amorphous V₂O₅/carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152/153: 833-841.
- [8] Kim I H, Kim J H, Cho B W, *et al.* Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide on carbon nanotube film substrate for pseudocapacitor applications[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(6): A989-A996.
- [9] Yamazaki S, Obata K, Okuhama Y, *et al.* Application of activated carbon/DNA composite electrodes to aqueous electric double layer capacitors[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(6): 1753-1756.
- [10] Asim N, Radiman S, Yarmo M A, *et al.* Vanadium pentoxide: Synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V₂O₅ using CTAB micelle solution[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2009, 120(3): 397-401.
- [11] Zhang Y, Liu Y W, Cheng Y S, *et al.* Electrochemical impedance spectra of V₂O₅ xerogel films with intercalation of lithium ion[J]. *J Cent South Univ T*, 2005, 12(3): 309-314. ■