

# Preparation of Laminated Assembled Nickel Vanadate Tetragonal Prisms and Their Electrochemical Property

Guangtao Zan, Zhenlei Zhang\*, Qingsheng Wu\*

School of Materials Science and Engineering, School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

Email: \*zzwy2009@hotmail.com; \*qswu@tongji.edu.cn

Received: Aug. 15<sup>th</sup>, 2019; accepted: Aug. 28<sup>th</sup>, 2019; published: Sep. 5<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

In recent years, nickel vanadate as a binary metal oxide energy storage material draws wide concern, but its 1D structure is still difficult to obtain. Herein, a prismatic nickel vanadate material assembled by chamfered tetragonum has been prepared for the first time by hydrothermal method controlled by surfactant. The bottom length of the nanoprism is about 500 nm, its height is ~5  $\mu\text{m}$ , and the side has ladder-like rough structures. The unique 1D prismatic structure has higher conductivity, and may expose more highly active surfaces and defect reaction sites, thus greatly improving electrochemical performance. Electrochemical tests show that nickel vanadate has a very high specific capacity of 898 F/g. Notably, even at a very high current density of 50 A/g, its specific capacitance can still maintain high value, demonstrating excellent rate capability. This new nickel vanadate prism material has a broad application prospect in the field of energy storage.

## Keywords

Hydrothermal Method, Nickel Vanadate, Tetragonal Prism, Supercapacitor

# 叠层组装的钒酸镍纳米四棱柱的制备及其电化学性能研究

咎广涛, 张震雷\*, 吴庆生\*

同济大学材料科学与工程学院, 化学科学与工程学院, 上海

Email: \*zzwy2009@hotmail.com; \*qswu@tongji.edu.cn

收稿日期: 2019年8月15日; 录用日期: 2019年8月28日; 发布日期: 2019年9月5日

\*通讯作者。

## 摘要

近年来, 钒酸镍作为一种二元金属氧化物储能材料得到广泛关注, 但是它的一维结构仍难以得到。本工作通过表面活性剂诱导控制的水热法, 在国际上首次制备出一种磨角四方片叠层组装的一维棱柱状钒酸镍纳米材料。该纳米棱柱底的边长约为500 nm, 长度约5  $\mu\text{m}$ , 侧面呈现出阶梯状的粗糙结构。这种独特的一维棱柱结构具有更高的电导性, 暴露更多的高活性表面和缺陷反应位点, 从而大大提高电化学性能。电化学测试表明, 钒酸镍具有898 F/g的超高比容量值, 尤其值得注意的是它优异的倍率性能, 即使在50 A/g的极大电流密度下, 它的比容量仍然有65%的高保持率。这种新型的钒酸镍四棱柱材料在储能领域具有广阔的应用前景。

## 关键词

水热法, 钒酸镍, 四棱柱, 超级电容器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 由于化石燃料的过度消耗和随之而来的环境问题, 设计和发展新型储能装置成为研究的热点和前沿[1] [2]。在各种储能装置中, 超级电容器以其高功率密度、快速充放电能力和优异的循环稳定性得到广泛关注[3] [4]。当前, 超级电容器器件还存在着能量密度不足的问题, 影响了它的进一步应用。若要提高它的能量密度, 电极材料是极其关键的。在超级电容器的各种正极材料中, 镍基材料由于比容量高、倍率性好得到了广泛研究, 如氢氧化镍、氧化镍等。而最近的研究表明钒酸镍等二元金属氧化物被应用于超级电容器材料中具有更加优异的电化学性能, 如高的比容量、优秀的倍率性及循环稳定性[5] [6]。

材料的电化学性能与其结构密切相关, 因此各种不同形貌和结构的钒酸镍材料被制备出来并进行了电化学性能测试。氢氧化镍、氧化镍等镍基材料已经有大量丰富的纳米结构被报道, 如纳米盒子、纳米片、纳米棒、纳米线、纳米球、纳米花等[7]。相比之下, 钒酸镍纳米材料还研究的较少, 只有纳米粒子、纳米球、无规片层结构等被制备出来[8] [9] [10] [11] [12]。迄今为止, 尚无一维四棱柱结构钒酸镍被报道。在电化学反应中, 它的一维结构可以为电子的快速传输提供通道, 而且其较小的直径可能暴露更多的表面原子并且缩短离子在反应过程中的扩散距离, 从而赋予材料更好的电子传导和离子扩散能力, 因此该结构的制备对获得优异的储能材料具有重要意义。

本工作通过聚乙二醇的调控作用, 首次制得一种结构新颖储能性能优异的一维磨角四角片叠层组装的钒酸镍四棱柱纳米材料。这种独特的一维棱柱结构由于具有多种有益电化学的结构特征, 包括一维高导电结构, 粗糙的高活性表面和产生更多反应位点的低结晶等, 表现出优异的电化学性能, 在储能领域具有广阔的应用前景。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 试剂

硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 聚乙二醇(PEG10000), 乙醇, 氢氧化钾(KOH)都是从国

药集团上海化学试剂公司获得。聚四氟乙烯(PTFE)乳液和乙炔黑均是从上海阿拉丁试剂有限公司购买。泡沫镍购自河南郑州鹏翔运达有限公司。所有试剂都是分析纯,无其他处理直接使用。

## 2.2. 材料的制备

将 0.218 g 硝酸镍, 0.046 g 五氧化二钒和 0.4 g 聚乙二醇依次加入到 25 mL 去离子水中, 并混合搅拌均匀形成透明溶液。将上述溶液装入 45 mL 的水热釜中, 在 200°C 烘箱中反应 12 h。反应结束后, 让反应釜自然冷却至室温, 然后离心收集产物。将离心产物用水和乙醇清洗三次后, 在 60°C 烘箱中过夜干燥。

## 2.3. 材料的表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi, S-4800)进行纳米材料的形貌分析。采用 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Focus)分析材料的晶体结构和组成。使用电化学工作站(CHI660E)对材料的电化学性能进行测试。

## 2.4. 电化学测试

电极制备: 首先将泡沫镍裁剪为  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  的尺寸, 分别用丙酮、稀盐酸、去离子水、乙醇清洗, 随后置于真空干燥箱中低温烘干, 密封保存待用。然后进行电极的制备工作, 将样品、乙炔黑、PTFE 按照 8:1:1 的比例分散在一定的乙醇中, 超声 60 min 使它们形成分散的分散液。随后将上述分散液在 80°C 烘箱中加热, 除去部分乙醇得到粘稠的浆料。然后将所得浆料均匀涂抹于预处理过的泡沫镍表面并在 80°C 烘箱中干燥, 涂抹面积为  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。将涂样干燥后的泡沫镍在压片机上使用 10 MPa 压强进行压片, 并进一步干燥一段时间, 使用差减法得到泡沫镍上负载样品的质量。随后, 将电极片在 6 M KOH 电解液中浸泡 12 h 待测。

电化学性能测试: 在三电极体系中, 以制备的样品为工作电极, 铂片( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )为对电极, 银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极, 在 6 mol/L KOH 电解液中进行电化学测试。材料的比容量根据恒流充放电测试结果, 采用公式  $C = It/(m\Delta E)$  进行计算, 其中  $C$  为比容量,  $I$  为电流密度,  $t$  为放电时间,  $m$  为有效负载质量,  $\Delta E$  为放电电压。

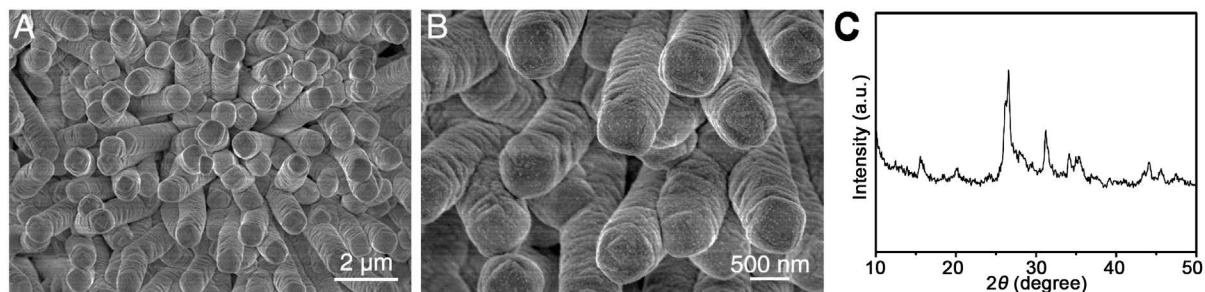
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 材料的结构与形貌

在水热反应过程中, 五氧化二钒在高温高压条件下水解产生钒酸根, 并与镍离子反应产生钒酸镍晶体。在晶体生长过程中, 聚乙二醇对晶体取向和形貌具有重要的调控作用, 并最终得到独特的钒酸镍棱柱纳米材料。图 1(A)和图 1(B)是所得产物的 SEM 图像, 可见所得钒酸镍晶体是均一的一维棱柱状组装结构。高倍下的 SEM 图显示这种棱柱的底类似磨角四方片, 其尺寸约为 500 nm; 它的侧面呈现出阶梯状的粗糙结构, 可能是磨角四方片叠层组装过程中未能完全契合造成的, 侧面长度约为 5  $\mu\text{m}$ 。通过分离并观察不同反应时间的产物, 发现随着反应时间延长, 产物的磨角四方片尺寸基本不变, 而棱柱长度不断增长, 也证明了上述的叠层组装过程。在电化学反应过程中, 它的一维结构为电子的快速传输提供了通路, 而粗糙的阶梯状叠层具有更多的孔隙和缺陷, 不仅有利于离子的传输, 而且可能暴露出更多的高活性反应位点, 因而该结构可同时提高电子和离子的传输和扩散, 可能产生优异的电化学储能效果。迄今为止, 这种磨角四方片叠层纳米柱的一维钒酸镍在国际上仍尚未被其他人所制备出来, 因此该结构独一无二。

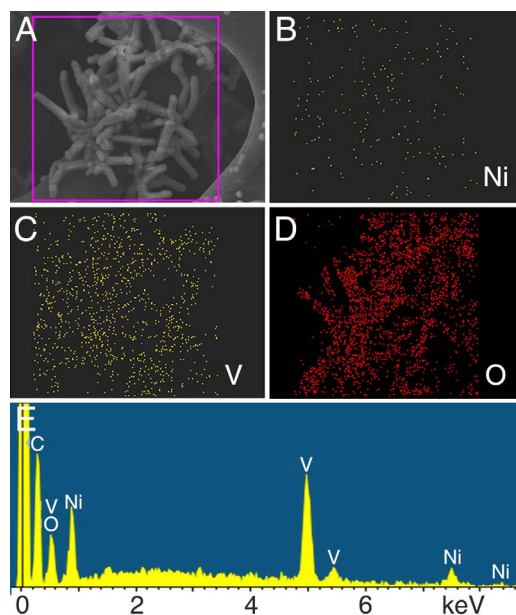
所得产物的 XRD 图谱如图 1(C)所示。样品的主要峰都能与  $\text{NiV}_3\text{O}_8$  (JCPDS, No.22-0455)对应, 表明

钒酸镍的成功制备。同时样品的 XRD 峰出现了一定的宽化而且峰的强度相对较弱, 说明产物的较弱的结晶度, 这也与 SEM 观察到的粗糙结果相一致。这样的晶体结构可能产生更多的缺陷, 既利于离子的扩散, 也可能产生更多的反应活性位点, 它们都有利于电化学性能的提升。



**Figure 1.** The ((A) and (B)) SEM images and (C) XRD pattern of the as-prepared sample  
**图 1.** 所制备样品((A) and (B))在不同倍数下的 SEM 图和(C) XRD 图谱

图 2 是所制备产物的元素分布及含量。结果表明, 产物中含有碳、镍、钒、氧四种元素(碳元素来自测试导电胶基底), 而且产物中的镍、钒、氧三种元素均匀的分布在棱柱结构上。EDS 测试与 XRD 结果一致, 表明所得产物为钒酸镍。

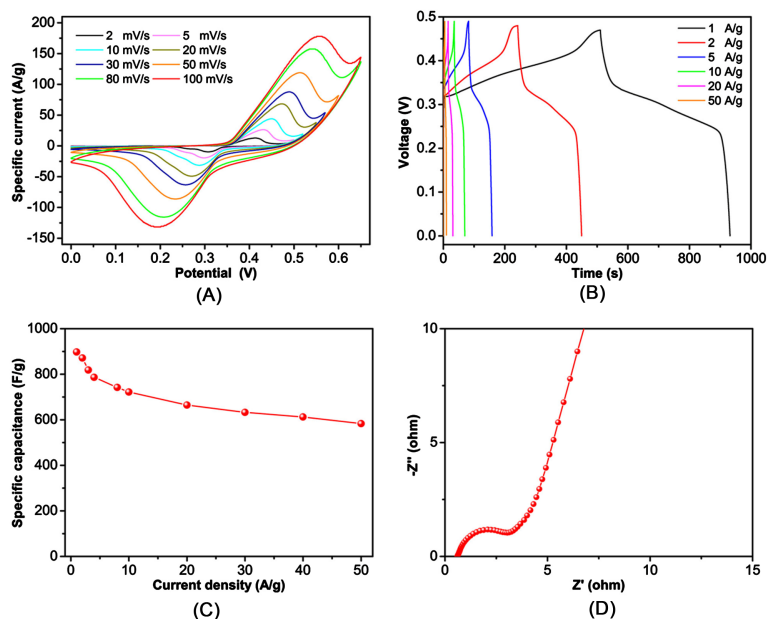


**Figure 2.** ((A)-(D)) The elemental mapping images and (E) EDS spectrum of the as-prepared sample  
**图 2.** 所制备样品的((A)-(D))元素分布图和(E) EDS 图谱

### 3.2. 材料的电化学性能

得益于上述独特的纳米组装结构, 所制得的钒酸镍纳米四棱柱材料表现出优异的电化学性能(图 3)。不同扫描速率下的循环伏安曲线都显示出一对明显的氧化还原峰, 这对氧化还原峰对应于  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  之间的转换反应, 表明钒酸镍的储能反应主要依赖于法拉第反应。循环伏安曲线表现出具有较好的对称性, 说明材料的电化学反应过程具有较好的可逆性。另外, 不同扫速下的循环伏安曲线都具有高度相似的形状, 这表明钒酸镍电极材料具有良好的倍率性能。





**Figure 3.** The electrochemical performance of the as-prepared sample. (A) Cyclic voltammetry curves at different scan rates; (B) Constant current charge and discharge curves at different current densities; (C) Specific capacitance at different current densities; (D) Nyquist impedance curve

**图 3.** 所制备样品的电化学性能。(A) 不同扫描速度下的循环伏安曲线；(B) 不同电流密度下的恒流充放电曲线；(C) 不同电流密度下材料的比容量；(D) 交流阻抗谱图

钒酸镍的不同电流密度下的恒流充放电曲线展示在图 3(B)中，它可以在 1~50 A/g 的电流密度之间进行稳定的充放电测试，并且它具有 0~0.5 V 的大充放电窗口。充放电曲线在 0.25~0.45 V 之间具有明显的充放电平台，平台的位置与 CV 曲线的峰位置基本吻合，说明材料在此电压窗口内进行法拉第反应以储存能量。此外，充放电曲线展现出很好的对称性，说明氧化还原反应是高度可逆的。根据恒流充放电曲线可以计算得到钒酸镍材料的比容量，其结果展示在图 3(C)中。由图可知，在 1 A/g 的电流密度下，材料展现出高达 898 F/g 的最大比容量。随着电流密度的增大，比容量降低的速度愈加缓慢，因此在极高的电流密度下仍然保留了极大的比容量。即使在 50 A/g 的大电流密度下，仍然具有 584 F/g 的比容量，即当电流密度增大 50 倍时，比容量仍保留了初始容量的 65%，表明其及其优异的倍率性能。

钒酸镍的交流阻抗谱展示在图 3(D)中，由它可以得知材料的电化学反应动力学。它的交流阻抗谱由高频区的半圆弧以及中频和低频区的线性部分构成。在高频区，谱图与 X 轴的交点代表由电解液电阻、电极材料自身电阻和接触电阻构成的等效串联电阻，它的数值仅为 0.6  $\Omega$ 。半圆弧的直径反映了电极/电解液界面处氧化还原反应的电荷转移电阻，它的数值也很小，约 3.5  $\Omega$ 。上述的两个电阻数值都很小，说明材料的电荷转移过程可以快速进行，从而实现优异的倍率性能，这与它的一维组装结构是密不可分的。

#### 4. 结论

本工作首次制备出一种结构均一、形貌新颖的磨角四方片叠层组装的棱柱状钒酸镍材料。这种独特的一维棱柱结构具有多种有利于电化学反应的结构特征，包括一维高导电结构，粗糙的高活性表面和产生更多反应位点的低结晶等。得益于上述结构特征，钒酸镍表现出极大比容量，在 1 A/g 的电流密度下，它具有 898 F/g 的极高比容量值。尤其值得一提的是它优异的倍率性能，在 50 A/g 的高电流密度下，它的比容量仍然可以保持最大容量的 65%。综上所述，钒酸镍四棱柱材料是一种具有广阔应用前景的超级电容器材料。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金(项目编号: 51771138, 21671132)和污染控制与资源化研究国家重点实验室(项目编号: B20180306)对本文的资助。

## 参考文献

- [1] Zan, G. and Wu, Q. (2016) Biomimetic and Bioinspired Synthesis of Nanomaterials/Nanostructures. *Advanced Materials*, **28**, 2099-2147. <https://doi.org/10.1002/adma.201503215>
- [2] Chu, S., Cui, Y. and Liu, N. (2017) The Path towards Sustainable Energy. *Nature Materials*, **16**, 16-22. <https://doi.org/10.1038/nmat4834>
- [3] Song, F., Zan, G., Chen, Y., *et al.* (2018) *In Situ* Transformation of Iron-Group Ternary Metal Oxides Nanocubes from Co/Ni-PBA for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **741**, 633-641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.048>
- [4] Qu, Y., Zan, G., Wang, J., *et al.* (2016) Preparation of Eggplant-Derived Macroporous Carbon Tubes and Composites of EDMCT/Co(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub> Nano-Cone-Arrays for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 4296-4304. <https://doi.org/10.1039/C5TA09948J>
- [5] Wang, T., Chen, H.C., Yu, F., *et al.* (2019) Boosting the Cycling Stability of Transition Metal Compounds-Based Supercapacitors. *Energy Storage Materials*, **16**, 545-573. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>
- [6] Wang, Y., Song, Y. and Xia, Y. (2016) Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5925-5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>
- [7] Zhang, L., Shi, D., Liu, T., *et al.* (2019) Nickel-Based Materials for Supercapacitors. *Materials Today*, **25**, 35-65. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.11.002>
- [8] Zhao, S.L., Tao, K.Y. and Gong, Y. (2019) Co-Incorporated NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ni(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Nanoflake Arrays Grown on Nickel Foam as a High-Performance Supercapacitor Electrode. *Dalton Transactions*, **48**, 5315-5326. <https://doi.org/10.1039/C9DT00113A>
- [9] Sekhar, S.C., Nagaraju, G., Ramulu, B., *et al.* (2019) Designing Chain-Like Nickel Pyro-Vanadate Porous Spheres as an Advanced Electrode Material for Supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**, 1087-1096. <https://doi.org/10.1039/C9QI00137A>
- [10] Vishnukumar, P., Saravanakumar, B., Ravi, G., *et al.* (2018) Synthesis and Characterization of NiO/Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Nanocomposite for Supercapacitor Applications. *Materials Letters*, **219**, 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.084>
- [11] Kumar, R., Bhuvana, T., Rai, P., *et al.* (2018) Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Detection Using 3-D Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Nanosheet Arrays Directly Grown on Ni Foam. *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, B1-B8. <https://doi.org/10.1149/2.0201802jes>
- [12] Zhang, W.B., Kong, L.B., Ma, X.J., *et al.* (2014) Nickel Vanadate and Nickel Oxide Nanohybridon Nickel Foam as Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors. *RSC Advances*, **4**, 41772-41777. <https://doi.org/10.1039/C4RA05486E>

**Hans** 汉斯

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;  
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)