doi:10.6043/j.issn.0438-0479. 201611063

超级电容器用钒基纳米电极材料的

研究进展

魏 闯，杨 照，谢 兵，李鸿乂[[1]](#footnote-2)\*

（重庆大学材料科学与工程学院，重庆 400044）

**摘要：**超级电容器因其优越的性能成为了近年的研究热点。电极材料是决定超级电容器电化学性能的关键，研究者们对各种超级电容器电极材料进行了广泛的研究。钒元素具有可变价态，使得钒基化合物具有理论比容量高、电化学可逆性良好等优点，是一类极具潜力的超级电容器电极材料。为了提升钒基电极材料的电化学性能，研究者们将其制备为纳米结构，或进一步与其他材料复合制备纳米复合材料。本文归纳总结了近年来国内外对零维、一维、二维、三维钒基纳米材料作为超级电容器电极材料的研究进展，以期为超级电容器用钒基纳米材料的发展提供参考。

**关键词：**钒；纳米材料；超级电容器

**中图分类号：**O614 **文献标志码：**A

近年来超级电容器受到国内外学者的广泛关注。与传统电容器、二次电池和燃料电池等相比，超级电容器具有以下优势[1-6]：1）功率密度高，是常规二次电池的数十倍；2）使用寿命长，能达到10万次以上；3）充放电速度快，一般充电只需几十秒到几分钟就可完成；4）使用温度范围广（-40~60℃）。因此，超级电容器是一种极具潜力的新型储能元件。超级电容器主要由电极材料、电解液、集流体等组成[4]。电极材料是其中的关键部分，决定了超级电容器储能性能的优劣。当前，超级电容器电极材料主要有碳基电极材料、导电聚合物电极材料以及过渡族金属化合物电极材料。理想的超级电容器电极材料应具有良好的导电性、大的比表面积、适宜的孔径大小和孔隙分布、良好的电化学和机械性能等。目前商品化的超级电容器电极材料均为碳基电极材料（一般不超过140 F/g），但其双电层储能机制限制了其比电容的提高。导电聚合物电极材料虽然能够通过法拉第赝电容机制实现电荷存储，但由于其在循环充放电过程中易发生降解而导致循环稳定性较差，限制了其发展与应用。过渡族金属化合物具有良好的电导率，具有两种及以上的可变价态，理论比容量高，是一类具有优异电化学性能的电极材料。

研究较多的过渡族金属化合物有氧化钌、氧化镍、氧化钴、二氧化锰、钒化合物等[7]。氧化钌是最早发现并研究较多的金属氧化物电极材料，其导电率高，化学性能稳定，理论比容量和能量密度都比较高，是一种理想的电极材料。但是钌在地壳中含量低，价格贵，毒性强，实际应用受限[8]。因此，很多研究者都在不断寻求价格更低廉的金属氧化物来替代氧化钌。氧化镍和氧化钴比容量可达200-300 F/g，当其电位窗口只有0.5V左右，相对较窄，能量密度低[9, 10]。二氧化锰价格相对便宜，资源丰富，对环境友善，被广泛应用于电极材料；但是二氧化锰导电性不高，纯的二氧化锰做电极材料时只有表面很薄一层参与法拉第过程，并且充放电过程中易溶解，实际得到的比容量低[11]。钒的储量丰富，总蕴藏量约为6300万吨[12, 13]，价格相对于Ru、等过渡族金属更为便宜。且钒核外电子结构为3d34*s*2，是一种多价态的金属元素（如V(II)、V(III)、V(IV)、V(V)等），能够形成多种钒基化合物。多变价态以及配位多面体的存在使钒基化合物具有开放式的结构，便于离子或基团的嵌入和脱出[14]。钒基化合物已被广泛应用于超级电容器、锂离子电池等储能元件的电极材料中[15-20]。应用于超级电容器电极材料的钒基化合物主要包括钒氧化物（V2O5、V2O3、VO2、V6O13等）、氮化钒（VN）、钒硫化物（VS2、V3S4等）、磷酸氧钒（VOPO4）以及其他一些含钒的掺杂金属化合物[21]。虽然钒是人体必需的微量元素，但早期报道认为含高价态钒（+5价）的化合物对人或动物具有中等毒性。但然而，钒在人体内不易积累，一般只会发生急性中毒现象，如眼和呼吸道粘膜刺激症状等[22-24]。因此，钒基化合物超级电容器只要使用和处置得当，不会对人体健康或环境造成危害；只要超电容性能优异，仍旧具有广泛的应用前景。对高价态钒基化合物的使用过程会增加防护和处理成本。

除化学成分外，电极材料的微观形貌也决定着其超电容性能的优良。钒基化合物类电极材料通过在材料表面产生法拉第赝电容而实现电荷的存储，这便要求电极材料具有比表面积大、导电性良好、微观形貌稳定等特点，以便产生较高的实际比容量与较长的循环寿命。欲获得良好导电性，可通过调节材料化学成分而实现。欲获得高比表面积，通常可通过制备纳米材料实现；同时，构筑特殊形貌的纳米材料还可有效地释放电极材料反应过程所产生的内应力，增强材料的形貌稳定性、提高循环寿命。由此可见，对电极材料形貌与化学成分的设计和开发显得尤为重要。目前研究者们针对超级电容器用电极材料主要进行了以下两方面的研究：1）材料的纳米化，采用特定制备方法将材料制备为纳米形貌，具有纳米形貌的材料比表面积更大，具有更多的电化学活性位点、离子传输/扩散路径更短、电极/电解质界面间的内部电阻更低；2）材料的复合化，将不同化学成分或者不同形貌的材料进行复合，利用它们之间的协同效应，对各材料的缺点进行规避、优点加以利用，从而实现材料的优势互补，提高复合电极材料的性能。此外，可对电极材料同时进行纳米化和复合化，制备具有纳米形貌的复合电极材料。通过对材料纳米形貌的设计与开发、以及不同形貌/化学成分之间的复合，拓展了材料形貌与成分的多样性，对电极材料性能的开发提供了无限的可能。

根据材料纳米形貌维度的不同，可将纳米材料分为以下几类：1）零维纳米材料，如纳米球、纳米颗粒等；2）一维纳米材料，如纳米线、纳米管、纳米棒和纳米带等；3）二维纳米材料，如纳米膜或纳米薄片等；4）三维纳米材料，通常由低维纳米形貌（如二维、一维及零维）通过一定的方式构筑形成。本文按此分类，将分别分析与讨论近年来国内外针对超级电容器用钒基纳米电极材料形貌优化设计与制备方面的研究进展，同时将探讨这些优化后的形貌对其超电容性能的影响。

# 1 零维钒基纳米电极材料

零维纳米材料是指微观形貌的三个维度均在纳米尺度范围（1~100 nm）的材料。氮化钒（VN）本身具有优良的导电性（电导率1.6×106 Ω-1·m-1），将其制备为VN纳米颗粒后，其比表面积显著增加、表面氧化反应的敏感度也得以提升，因而其作为超级电容器电极材料时表现出较高的比容量。但是在大电流密度或者高扫描速度下其比容量会有大幅度的降低[25-27]。Choi等[28, 29]在无水三氯甲烷中经过两步VCl4的氨解反应得到了VN纳米颗粒，这是他们第一次在相对较低的温度（400℃）下合成的产物；在400℃温度下合成的VN纳米颗粒尺寸在6.33nm左右，比表面积达到38.8 m2/g；在扫速为2 mV/s时，比容量高达1340 F/g；在扫速为100 mV/s时，比容量也有554 F/g；值得注意的是，在扫描速度高达2 V/s的时候，VN纳米颗粒的比容量仍有190 F/g。

钒硫化物具有较高导电性和离子扩撒速率，成为一类较受关注的钒基材料，主要包括VS2，V2S4等。Diggikar等[30]通过原位聚合苯胺技术将前驱体苯胺、硝酸银、偏钒酸铵和硫脲（TU，硫源）等反应转化为硫化银钒（SVS）纳米晶粒固定在聚合苯胺（PANI）基质中，形成复合物。SVS纳米颗粒的尺寸均在在10~20nm，近似球形。SVS纳米颗粒的存在提高了PANI作为超级电容器电极材料的比容量，使其从128 F/g提高到了440 F/g（约4倍）。

# 2 一维钒基纳米电极材料

一维纳米材料是指微观形貌的两个维度均在纳米尺度范围（1~100 nm）的材料，比如纳米线、纳米纤维、纳米棒、纳米管以及纳米链等。由于其高长径比而在电化学能量储存与转换、催化、传感器、电子等多个领域具有广阔的应用前景[31-33]。

V2O5具有一种特殊的波形层状结构，利于充放电过程中离子的嵌入和脱出。但在离子嵌入或脱出时，容易破坏层状结构，影响其循环稳定性。因此，将V2O5制备为纳米材料以改善其结构稳定性。溶胶-凝胶法和水热法是制备纳米材料常用的方法。溶胶-凝胶方法主要基于分子前驱物的水解聚合反应，可以在较低的温度下制备出各种形态的材料，溶胶-凝胶常与其他方法相结合的手段。水热法是指在特定的密闭的反应器高压釜中，采用水溶液作为反应体系，通过对反应体系加热，创造一个高温、高压反应环境，使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶，从而进行纳米材料的制备[34]。Wang等[35]将V2O5与H2O2反应生成[VO(O2)2(OH2)]-前驱体，采用水热法在180℃下制备出V2O5纳米线，纳米线的直径约为50 nm，长度能达到几十个微米，比表面积为25.6 m2/g；在高达2 A/g电流密度下，此材料的比容量仍为351 F/g，显著高于市售体相V2O5的超电容性能。

除纳米线外，纳米带亦是常见的一维纳米材料。Li等[36]将溶胶-凝胶法和水热法联用，制备了超长的(NH4)2V6O16▪1.5H2O纳米带，该纳米带形貌均匀规整，宽度约为200~500 nm，厚度为50~100nm，而长度可以达到几十甚至几百个微米；将该材料应用到超级电容器中，比容量能达到220 F/g。

相比纳米带，纳米纤维的横向尺寸更小，其比表面积能进一步增加。纳米纤维由于静电纺丝技术的诞生而容易获得[37-39]。静电纺丝技术能有效制备高比表面积、多孔的聚合物、无机物以及聚合物/无机物等纳米纤维，而且该技术容易达到工业生产规模，能够控制产物的直径，形貌及组成等，是一种重的制备一维钒基纳米纤维的方法[37-39]。Wee等[40]采用静电纺丝技术制备了V2O5纳米纤维（VNF）；在KCl电解液中其最大比容量为190 F/g、能量密度为5 Wh/kg；而在含LiClO4电解液中，其比容量提高到250 F/g、能量密度为78 Wh/kg。张敏等[41]也利用快速有效的静电纺丝法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/乙酸镍-乙酰丙酮氧钒(C10H14O5V)复合纳米纤维，经高温焙烧后得到Ni3V2O8纳米纤维。Ni3V2O8纳米纤维由粒径为20~25nm的纳米粒子组成。电化学测试结果表明了其优异性能：在电流密度1A/g时比电容达到1152F/g，在扫描速度为5mV/s时更可高达到1345 F/g，经过2000次充放电测试(2A/g)后保持率为84.08%。该Ni3V2O8纳米纤维的一维多粒子独特结构缩短离子扩散距离且利于电子传递，从而显著增加了其比电容，同时显著提高了其循环稳定性。

纳米棒因其优异的电学性能、光学性能及力学性能等特性而引起了凝聚态物理、化学及材料科学家们的关注。Glushenkov等[42]在NH3气氛中利用程式升温还原（temperature-programmed reduction）V2O5纳米棒的方法，得到了多孔的VN纳米棒，孔径范围为15~150 nm。在电流密度为1 A/g时，其比容量能达最大比容量的80%，在各种电解液中均能显示出良好的倍率性能。

纳米管因具有显著的各向异性结构和固有的量子效应而表现出诸多优异的物化性能；同时，纳米管所特有的4 个不同的接触区域（内壁、外壁、纳米管端和管壁层间）为其形貌修饰和性能优化提供了可能[43]。Yang等[44]经过Ti-V合金（V占18 wt%）的自组织阳极氧化合成了高度有序的TiO2-V2O5纳米管阵列，每根纳米管的长度达4~5 μm，直径为150~160nm。纳米管中难溶解TiO2将易溶解的V2O5包裹以抑制阻止V2O5溶解，使V2O5充分发挥电化学价态转变作用而实现电荷存储，使得TiO2-V2O5纳米管的比容量（220 F/g）、能量密度（19.56 Wh/kg）及循环稳定性都优于纯TiO2纳米管。

Umeshbabu等[45]以CTAB为表面活性剂，利用水热法制备了一维的V2O5纳米链。CTAB能够起到控制晶体的生长和团聚，使得V2O5纳米链比团聚在一起的V2O5颗粒和商品化体相V2O5有更优越的电化学性能。V2O5纳米链是均匀有序且相互连通的，该V2O5纳米链的比表面积达68 m2/g，其超电容性能优良：在电流密度为0.5 A/g时比容量高达631 F/g、能量密度为87 Wh/kg，循环1200次后比容量还能保持初始容量的的75%。部分钒氧化物由于其导电性较弱而使得其比电容相对较低，通常通过将其与导电性高的碳材料或导电聚合物等复合形成复合材料以改善其超电容性能。Perera等[46]通过水热反应合成了V2O5纳米线（VNW）/碳纳米管（CNT）的复合材料，该VNW/CNT复合材料兼具较高的比表面积和优异的导电性能。当电流密度为0.25 A/g和10 A/g时，其比容量分别为440 F/g和200 F/g；在功率密度为75 W/kg时，其能量密度为16 Wh/kg；而当能量密度为5.5 Wh/kg时，其功率密度高达3750 W/kg。Reddy等[47]采用水热法将PEDOP纳米片附在V2O5纳米带表面，成功的制备出乙烯二氧噻吩（PEDOP）-V2O5混合材料，其电导率相对于原始的V2O5纳米带增强了4倍。该复合材料结合PEDOP的高导电率和V2O5纳米带的高比表面积等特性，使其比容量达到220 F/g，比原始V2O5和PEDOP分别高出83%和69%。在功率密度为3.8 kW/kg时，该复合材料的能量密度高达223 Wh/kg；循环5000次后仍能保持初始比容量的90%。

# 3 二维钒基纳米电极材料

二维纳米材料是指只有微观形貌的一个维度在纳米尺度范围（1~100 nm）的材料，主要包括纳米薄膜、纳米薄片或类石墨烯等。在超级电容器电极材料应用方面，由于二维纳米材料具有高比表面积、能减小离子扩散距离和有效地释放充放电过程产生的内应力等优点，使其预期超电容性能较高。

Rakhi等[48]利用水热法将V2O5粉末制备为VO2纳米片，将其用作超级电容器电极材料时比容量达405 F/g；功率密度在1.4 kW/kg时的能量密度高达46 Wh/kg。Zeng等[49]采用热分解和淬火技术以NH4VO3为原料制备了V6O13纳米片。V6O13含有V(V) 和 V(IV)，具有良好的金属导电性[50]，是一种优良的电极材料。该V6O13纳米片平均直径为2 μm、厚度约200 nm，这样的形貌非常利于电子或离子的嵌入和脱出。将其作为超级电容器电极材料时，当电流密度为50 mA/g和200 mA/g时，其比容量分别能达285 F/g和 215 F/g。在200 mA /g电流密度下循环300次后，其比容量还能保持在208 F/g，始终保持98%充放电效率。

VS2是一个典型的层状过渡族金属化合物材料。VS2晶体结构为两层硫原子层中间夹杂一层钒原子，层间有弱范德瓦尔斯力相互作用[51]。即，层状VS2具有类纳米管结构和类石墨烯结构[52-54]；可从VS2晶体表面剥离出二维纳米片，就像从石墨表面剥离出石墨烯一样[55]。理论研究表明从材料的电子态密度图看来单层的VS2是金属性的，在费米能级处有一个较高的峰值，这表明这种二维材料有较好的导电性[51]。Feng等[56]首次使用水热法制备VS2·NH3前驱体，在利用超声剥离技术将前驱体剥离为类石墨烯的超薄VS2纳米片。前驱体VS2·NH3纳米片厚度约为110 nm；经过超声剥离后所获纳米片的厚度不到 3 nm，约为4~5个VS2单层的厚度。以此类石墨烯的超薄VS2纳米片为电极材料的平板超级电容器展现出的比容量高达4760 μF/cm2，循环1000次后仍然具有较好稳定性。

磷酸氧钒(VOPO4)亦是具有层状结构的材料。VOPO4中(PO4)3-的存在增强了V-O键，使得其V4+/V5+氧化还原电对拥有比钒氧化物更高的电位差，这可增加超级电容器的电位窗口。但VOPO4的固有电阻率较大(~3.0×107 Ω/cm)、且体相VOPO4比表面积较小，因此VOPO4在赝电容超级电容器的中应用较少[57-59]。若能将体相VOPO4制备为超薄纳米片，便能极大地提高其比表面积，进而提升其超电容性能。Wu等[60]制备了超薄VOPO4纳米片，其厚度约4 nm、至多只有6个单原子层，宽度范围从400 nm到几个微米。以VOPO4纳米片为电极材料的超级电容器展现出较高氧化还原电位差（1.0 V）和较高面积比容量（8360.5 μF/cm2），同时具有较高能量密度1.7mWh/cm2和功率密度（5.2mW/cm2）。He等[61]通过组装技术将VOPO4·H2O纳米片和氧化石墨烯（GO）纳米片合成为VOPO4/GO层状复合材料，再通过在管式炉N2气氛中400℃焙烧3 h后得到VOPO4/RGO层状复合材料。当VOPO4与RGO的质量比为1时，该复合材料所能达到的比容量为378 F/g（扫描速度为5 mV/s），且其倍率性能较好。

Guo等[62]设计了一种串联氧化还原反应的方法将层状V2O5（LVO），导电聚合物（PEDOT）和层状MnO2（LMO）合成为三明治结构的二维LVO/PEDOT/LMO复合材料。其制备过程为：将LVO纳米片（厚度约为10.5 nm）浸泡在PEDOT溶液中，使PEDOT均匀地覆在LVO纳米片表面，形成LVO/PEDOT纳米片（厚度增至24.2 nm）；再将LVO/PEDOT纳米片放入KMnO4溶液中。随着还原反应的时间不同，LMO呈不同尺寸的纳米片附着在LVO/PEDOT纳米片表面，最终形成具有三明治结构的二维LVO/PEDOT/LMO复合纳米片。该材料的比表面积高达39.4 m2/g，孔径大小主要分布在1.5~30 nm。作为超级电容器电极材料时，其能量密度高达39.2 Wh/kg，且具有较好的循环稳定性（循环3000次后仍能保持初始容量的93%）。

# 4 三维钒基纳米电极材料

三维纳米材料是指微观形貌的三个维度均不在纳米尺度范围内，但其由低维纳米材料通过自组装、柯肯达尔效应、模板诱导等多种途径构筑形成的多等级结构。低维纳米材料由于具有较高表面能而易发生副反应，且作为电极材料在充放电过程中其振实密度会降低、电极制作过程中材料涂布时易脱落，影响了其实用化进程。鉴于此，三维纳米材料成为了新近的研究热点。这是因为三维纳米材料一方面可以保留基本单元（低维纳米材料）的特性，另一方面会产生耦合效应和协同效应等综合作用而增强超电容性能。三维钒基纳米电极材料不仅保持了钒基纳米材料的高容量、高倍率等优势，还一定程度地提高了电极材料的内应力释放和振实密度等[63-66]。

Shao等[67]采用一步水热法制备了三维VO2纳米电极材料，该三维纳米材料呈现为清晰的六角星形状，由六片厚度100~200 nm的纳米片簇组成，犹如一个个杨桃。其比表面积高达56 m2/g，用作超级电容器电极材料是展现出较高能量密度（19 Wh/kg，功率密度为3.4 kW/kg时）和优异的循环稳定性。

由纳米片组装的钒基纳米微球，结合了多孔结构和纳米片的优势，用作超级电容器电极材料时展示了较高的容量和良好的稳定性。本课题组[68]采用水热法合成了钒氧化物（主要成分是VO2和V6O13）纳米微球。该纳米微球是层次化结构的纳米微球，通过在先前形成的纳米带上二次生长出直径在100~500 nm范围的纳米片而形成。该三维纳米微球的比表面积为51 m2/g；孔径主要分布在3、6和15 nm左右，平均孔径为16 nm，属于介孔范围。将其作为超级电容器电极材料时，在电流密度为0.6 A/g时的比容量高达456 F/g；循环稳定性良好，循环2000次后仍然保持初始比容量的65 %。Yan等[69]通过水热法制备了非晶的钒酸铝纳米微球。这种纳米微球的基本单位也是纳米片，其比表面积达56.7 m2/g。用作超级电容器电极材料时，在1 A/g的电流密度下比容量可达497 F/g，循环10000次后仍能保持89%的比容量。将其组装为非对称型超级电容器，该电容器呈现出了较高的能量密度（37.2 Wh/kg，功率密度为1124.4 W/kg时）和功率密度（11 250 W/kg，能量密度为 25 Wh/kg时）。

纳米片除了可以构筑形成多孔微球外，还可形成空心微球。Huang等[70]利用溶胶-水热法合成了V6O13空心微球，该微球由许多花瓣状V6O13纳米片堆积形成，微球直径约3 μm。将其用作超级电容器电极材料，当扫速为5 mV/s时所获得的比容量为417 F/g，循环1000次后比容量仍有400 F/g。

Deng等[71]采用水热还原处理将杨桃状三维VO2纳米材料与二维纳米材料还原石墨烯（RG）复合，制备了三维RG/VO2复合纳米材料。杨桃状的VO2均匀的嵌入到RG纳米片形成的孔洞中，增加了电极材料和电解液之间的接触位点。三维RG/VO2复合纳米材料用作超级电容器电极材料时比容量为225 F/g，能量密度高达22 Wh/kg（功率密度为425 W/kg时）；其超电容性能相较杨桃状三维VO2纳米材料有显著提升。

胶束介导法是一种制备纳米复合材料的重要方法。其原理是通过选用适当的表面活性剂，让疏水性的基体材料分散在表面活性剂的疏水基团中，形成胶束，再让亲水性的离子在静电作用下吸附于胶束表面，最后通过焙烧等方法能够制备出形貌均一、结构稳定的复合材料[72]。本课题组[73]就采用胶束介导法原位合成了具有核壳结构的V2O3纳米片@C三维复合纳米材料。该复合材料中，活化碳颗粒被直径约500 nm、厚度为几纳米的V2O3纳米片高密度地包覆。每一片纳米片均垂直侧立地锚定在碳颗粒的表面，这样既增加了每一片V2O3纳米片的导电性从而增加材料的比电容，又由于V2O3纳米片与碳颗粒的共价固定作用而增加了材料的循环稳定性。该V2O3纳米片@C三维复合材料用作超级电容器电极材料时，当电流密度为0.05 A/g时比容量为205 F/g，远高于活化碳（67 F/g）和体相V2O3（159 F/g）的比容量；循环500次后比容量保持率为76%，循环稳定性良好。

Zhang等[74]合成了由VN纳米晶粒包覆的三维碳纳米管阵列，在扫描速度为20 mV/s时，该材料显示出的比容量为289 F/g。

三维网状结构的纳米材料不仅能够为电子的转移提供更多的通道，高度的孔隙连通性也增强了质量的传输。Qian等[75]合成了由聚吡咯（PPy）均匀包覆在V2O5纳米线表面形成的三维V2O5网状复合物；PPy在V2O5纳米线的表面形成了一层壳层，增强了纳米线的导电性并阻止了V2O5溶解，这种协同作用使得该复合材料在电流密度为0.5 A/g时比容量高达448 F/g，是体相V2O5的的3倍。静电雾化沉积技术是从静电喷涂技术发展而来，制备薄膜材料的重要技术。该技术是通过在喷嘴和基地之间加强静电场，使前驱体溶液雾化为几个微米的带点液滴，然后再沉积在热基片上形成薄膜[76]。与传统的化学气相沉积和物理气相沉积制备薄膜材料相比，静电雾化沉积技术更高效，更易控制，而且成本更低廉[77, 78]。Hu等[79]就利用静电雾化沉积技术制备了海绵状的VO2/TiO2薄膜材料，并以此制作无粘接剂的超级电容器电极。由于VO2/TiO2多孔网状结构的连通性以及VO2和TiO2的协同作用，该材料的比容量高达86.2 mF/cm2（~548 F/g），经过1000次循环后还能保持初始容量的84.3%。

现将零维到三维钒基纳米材料的形貌特征、组成成分及其超电容性能总结于表1。由该表可更加直观地看到，钒基材料的微观形貌显著地影响着其超电容性能。

表1.不同维度钒基材料的形貌组成及其电化学性能

Table 1The morphology, component and electrochemical performance of vanadium based materials with different dimensionality

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **维度** | **形貌特征** | **材料成分** | **超电容性能** |
| 零维 | 纳米颗粒[28, 29] | VN | 比容量：1340 F/g（2 mV/s） |
| 纳米颗粒[30] | SVS | 比容量：440 F/g |
| 一维 | 纳米线[35] | V2O5 | 比容量：351 F/g（2 A/g） |
| 纳米带[36] | (NH4)2V6O16▪1.5H2O | 比容量：220 F/g |
| 纳米纤维[40] | V2O5 | 比容量：250 F/g（ LiClO4电解液中）  能量密度：78 Wh/kg（LiClO4电解液中） |
| 纳米纤维[41] | Ni3V2O8 | 比容量：1345 F/g（5 mV/s）  循环稳定性：2000次后容量保持率为84.08% |
| 纳米管阵列[44] | TiO2-V2O5 | 比容量：220 F/g |
| 纳米链[45] | V2O5 | 比容量：631 F/g（0.5 A/g）  能量密度;87 Wh/kg  循环稳定性：1200次后容量保持率为75% |
| V2O5纳米线/碳纳米管混合[46] | V2O5-C | 比容量：440 F/g（0.25 A/g）  能量密度：16 Wh/kg（75 W/kg）  功率密度：3750 W/kg（5.5 Wh/kg） |
| 纳米带[47] | PEDOP-V2O5 | 比容量：220 F/g  能量密度：223 Wh/kg（3.8 kW/kg）  循环稳定性：5000次后容量保持率90% |
| 二维 | 纳米片[48] | VO2 | 比容量：405 F/g  能量密度：46 Wh/kg（1.4 kW/kg） |
| 纳米片[49] | V6O13 | 比容量：285 F/g（50 mA/g） |
| 纳米片[56] | VS2 | 比容量：4760 μF/cm2 |
| 纳米片[60] | VOPO4 | 比容量：8360.5 μF/cm2 |
| 纳米片层状[61] | VOPO4/GO | 比容量：378 F/g（5 mV/s） |
| 纳米片组成的三明治结构[62] | V2O5/导电聚合物/MnO2 | 能量密度：39.2 Wh/kg  循环稳定性：3000次后容量保持率为93% |
| 三维 | 杨桃状[67] | VO2 | 能量密度;19 Wh/kg（3.4 kW/kg） |
| 层次化结构纳米微球[68] | VO2和V6O13 | 456 F/g（0.6 A/g）  循环2000次后仍然保持初始比容量的65 % |
| 纳米微球[69] | 钒酸铝 | 比容量：497 F/g（1 A/g）  能量密度：37.2 Wh /kg（1124.4 W/kg）  功率密度：11 250 W/kg（25 Wh/kg）  循环稳定性：10000次后容量保持89% |
| 花瓣状V6O13纳米片堆积的空心微球[70] | V6O13 | 比容量：417 F/g（5 mV/s）  循环稳定性：1000次后比容量仍有400 F/g |
| 杨桃状VO2/片状RG混合[71] | VO2/RG | 比容量：225 F/g  能量密度：22 Wh/kg（425 W/kg） |
| 纳米片长在活性炭颗粒表面[73] | V2O3-C | 比容量：205 F/g（0.05 A/g）  循环稳定性：500次后容量保持率为76% |
| VN纳米晶粒包覆于三维碳纳米管阵列上[74] | VN-C | 比容量：289 F/g（20 mV/s） |
| 聚吡咯（PPy）均匀包覆在V2O5纳米线表面形成的三维网状复合物[75] | PPy- V2O5 | 比容量：448 F/g（0.5 A/g） |
| 海绵状[79] | VO2/TiO2 | 比容量：86.2 mF/cm2（~548 F/g）  循环稳定性：1000次后容量保持率为84.3% |

# 5 结论与展望

本文主要归纳总结了近年来国内外研究者对钒氧化物（V2O5、V2O3、VO2、V6O13等）、钒氮化物（VN）、钒硫化物（VS2等）、磷酸氧钒（VOPO4）等钒基纳米材料在纳米结构设计与制备方面的研究进展。可以看到，钒基纳米材料在超级电容器的应用有着突飞猛进的发展，凸显出了钒基材料在超级电容器电极材料方面的广阔应用前景。就钒基材料本身而言，由于钒元素的多变价特性，使得钒基材料作为超级电容器具有较高理论比电容。虽然部分钒基材料的导电性相对较差，充放电过程中易溶解，但可通过调节化学组成、与其它高导电性、难溶解的物质如碳材料和导电聚合物等复合形成复合材料而弥补该点不足，使得这些钒基材料仍然具有作为优良超级电容器电极材料的潜能。纵观各种纳米形貌，三维钒基纳米材料的超电容性能相对更加优异。这是由于三维纳米结构是由低维纳米形貌（零维、一维、二维）按照一定方式组合而成，不但拥有低维纳米材料的结构与性能优势，而且结构更加稳定，能够避免低维纳米材料所发生的易团聚、堆叠等现象，从而兼具高比表面积和高循环稳定性，使之成为理想的超级电容器电极材料。然而三维形貌的纳米材料比低维纳米材料更加难以设计和控制，制备流程也相对复杂，开发更加简便、更易调控的制备三维纳米材料的工艺，也是一个非常值得研究的方向。相信通过国内外学者的不断努力，未来会有以三维钒基纳米材料为电极材料的商品化超级电容器在人们的生产生活中发挥重要作用。

# 参考文献：

[1] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. Science, 2006, 313(5794): 1760-1763.

[2] FRITTS D H. An analysis of electrochemical capacitors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(6): 2233-2241.

[3] GOGOTSI Y. Materials science: Energy storage wrapped up[J]. nature, 2014, 509(7502): 568-570.

[4] HANUMANTHA P J, DATTA M K, KADAKIA K, et al. Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior[J]. Electrochimica Acta, 2016, 207(7 ): 37-47.

[5] SOLOVEICHIK G L. Electrochemistry: Metal-free energy storage[J]. nature, 2014, 505(7482): 163-165.

[6] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.

[7] 江奇, 瞿美臻, 张伯兰, et al. 电化学超级电容器电极材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 649-656.

[8] LOKHANDE C, DUBAL D, JOO O-S. Metal oxide thin film based supercapacitors[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 255-270.

[9] ZHENG M-B, CAO J-M, CHEN Y-P, et al. Preparation of porous nano-nickel oxide by fast precipitation and its capacitance characteristics[J]. 2006,

[10] LIN C, RITTER J A, POPOV B N. Characterization of sol‐gel‐derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(12): 4097-4103.

[11] 庄君霞. 过渡金属氧化物电极材料的制备及其超级电容性能的研究[D]兰州：兰州理工大学, 2014.

[12] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, (2): 58-61.

[13] 王发明, 李金鑫. 钒产业 2010 至 2015 年市场走势分析及预测[J]. 科技经济市场, 2012 (6): 24-26.

[14] MAI L, GUO W, HU B, et al. Fabrication and properties of VOx-based nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(2): 423-429.

[15] WEI Q, TAN S, LIU X, et al. Novel polygonal vanadium oxide nanoscrolls as stable cathode for lithium storage[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(12): 1773-1779.

[16] SUN R, WEI Q, LI Q, et al. Vanadium Sulfide on Reduced Graphene Oxide Layer as a Promising Anode for Sodium Ion Battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(37): 20902-20908.

[17] AN Q, WEI Q, ZHANG P, et al. Three‐Dimensional Interconnected Vanadium Pentoxide Nanonetwork Cathode for High-Rate Long-Life Lithium Batteries[J]. small, 2015, 11(22): 2654-2660.

[18] CHAO D, ZHU C, XIA X, et al. Graphene quantum dots coated VO2 arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries[J]. Nano Letters, 2014, 15(1): 565-573.

[19] CHAO D, XIA X, LIU J, et al. A V2O5/conductive-polymer core/shell nanobelt array on three-dimensional graphite foam: A high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(33): 5794-5800.

[20] MAI L, XU L, HAN C, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(11): 4750-4755.

[21] YAN Y, LI B, GUO W, et al. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329(10): 148-169.

[22] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 1996.

[23] 国活成. 人体必需微量元素钒的生理功能[J]. 护士进修杂志, 1991, 6(2): 9.

[24] 文香兰, 沈桂月. 钒毒性的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(10): 9-11.

[25] MOREL A, BORJON-PIRON Y, PORTO R L, et al. Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(6): A1077-A1082.

[26] HOU Z, GUO K, LI H, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of nanoflake VN for supercapacitors[J]. CrystEngComm, 2016, 18(17): 3040-3047.

[27] HANUMANTHA P J, DATTA M K, KADAKIA K S, et al. A simple low temperature synthesis of nanostructured vanadium nitride for supercapacitor applications[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(11): A2195-A2206.

[28] CHOI D, BLOMGREN G E, KUMTA P N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2006, 18(9): 1178-1182.

[29] CHOI D, KUMTA P N. Chemically Synthesized Nanostructured VN for Pseudocapacitor Application[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(8): A418-A422.

[30] DIGGIKAR R S, AMBEKAR J D, KULKARNI M V, et al. Nanocrystalline silver vanadium sulfide (SVS) anchored polyaniline (PANI): new nanocomposite system for supercapacitor[J]. New Journal of Chemistry, 2013, 37(10): 3236.

[31] BAO L, LI X. Towards textile energy storage from cotton T-shirts[J]. Advanced Materials, 2012, 24(24): 3246-3252.

[32] WU J, HUANG F, L X, et al. Improved visible-light photocatalysis of nano-Bi2Sn2O7 with dispersed s-bands[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3872-3876.

[33] RATINAC K R, YANG W, GOODING J J, et al. Graphene and related materials in electrochemical sensing[J]. Electroanalysis, 2011, 23(4): 803-826.

[34] 王念. 钒酸盐低维纳米材料的合成、结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.

[35] WANG N, ZHANG Y, HU T, et al. Facile hydrothermal synthesis of ultrahigh-aspect-ratio V2O5 nanowires for high-performance supercapacitors[J]. Current Applied Physics, 2015, 15(4): 493-498.

[36] LI H Y, WANG L, WEI C, et al. Synthesis of ultralong (NH4)2V6O16·1.5H2O nanobelts for application in supercapacitors[J]. Materials Technology, 2015, 30(2): A109-A114.

[37] DING Q, MIAO Y E, LIU T. Morphology and photocatalytic property of hierarchical polyimide/ZnO fibers prepared via a direct ion-exchange process[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(12): 5617-5622.

[38] WU J, WANG N, WANG L, et al. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(6): 3207-3212.

[39] DAI Y, LIU W, FORMO E, et al. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(3): 326-338.

[40] WEE G, SOH H Z, CHEAH Y L, et al. Synthesis and electrochemical properties of electrospun V2O5 nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(32): 6720.

[41] 张敏, 王庆. 静电纺丝法制备高性能Ni3V2O8纳米纤维超级电容器[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(3): 8-14.

[42] GLUSHENKOV A M, HULICOVA-JURCAKOVA D, LLEWELLYN D, et al. Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V2O5†[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 914-921.

[43] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[44] YANG Y, KIM D, YANG M, et al. Vertically aligned mixed V2O5-TiO2 nanotube arrays for supercapacitor applications[J]. Chem Commun (Camb), 2011, 47(27): 7746-7748.

[45] UMESHBABU E, RANGA RAO G. Vanadium pentoxide nanochains for high-performance electrochemical supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 472(3): 210-219.

[46] PERERA S D, PATEL B, NIJEM N, et al. Vanadium Oxide Nanowire-Carbon Nanotube Binder-Free Flexible Electrodes for Supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(5): 936-945.

[47] REDDY B N, MUKKABLA R, DEEPA M, et al. Dual purpose poly(3,4-ethylenedioxypyrrole) /vanadium pentoxide nanobelt hybrids in photoelectrochromic cells and supercapacitors[J]. RSC Advances, 2015, 5(40): 31422-31433.

[48] RAKHI R B, NAGARAJU D H, BEAUJUGE P, et al. Supercapacitors based on two dimensional VO2 nanosheet electrodes in organic gel electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2016, 220(10): 601-608.

[49] ZENG H M, ZHAO Y, HAO Y J, et al. Preparation and capacitive properties of sheet V6O13 for electrochemical supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1-2): 800-804.

[50] DERNIER P. Structural investigation of the metal-insulator transition in V6 O13[J]. Materials Research Bulletin, 1974, 9(7): 955-963.

[51] MULAZZI M, CHAINANI A, KATAYAMA N, et al. Absence of nesting in the charge-density-wave system 1 T-VS2 as seen by photoelectron spectroscopy[J]. Physical Review B, 2010, 82(7): 075130.

[52] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS2 transistors[J]. Nature nanotechnology, 2011, 6(3): 147-150.

[53] COLEMAN J N, LOTYA M, O’NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.

[54] KAPLAN-ASHIRI I, COHEN S R, GARTSMAN K, et al. On the mechanical behavior of WS2 nanotubes under axial tension and compression[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(3): 523-528.

[55] TANG Z, ZHUANG J, WANG X. Exfoliation of graphene from graphite and their self-assembly at the oil− water interface[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 9045-9049.

[56] FENG J, SUN X, WU C, et al. Metallic few-layered VS2 ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(44): 17832-17838.

[57] LUO Z, LIU E, HU T, et al. Effect of synthetic methods on electrochemical performances of VOPO4· 2H2O supercapacitor[J]. Ionics, 2015, 21(1): 289-294.

[58] LEE K H, LEE Y-W, LEE S W, et al. Ice-templated Self-assembly of VOPO4–Graphene Nanocomposites for Vertically Porous 3D Supercapacitor Electrodes[J]. Scientific Reports, 2015, 5(9): 1-10.

[59] WU C, LU X, PENG L, et al. Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors[J]. Nature Communications, 2013, 4(

[60] WU C, LU X, PENG L, et al. Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors[J]. Nature Communications, 2013, 4(11): 1-7.

[61] HE Y, YANG X, BAI Y, et al. Vanadyl phosphate/reduced graphene oxide nanosheet hybrid material and its capacitance[J]. Electrochimica Acta, 2015, 178(8): 312-320.

[62] GUO C X, YILMAZ G, CHEN S, et al. Hierarchical nanocomposite composed of layered V2O5/PEDOT/MnO2 nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 12(12): 76-87.

[63] ZHU J, CAO L, WU Y, et al. Building 3D structures of vanadium pentoxide nanosheets and application as electrodes in supercapacitors[J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5408-5413.

[64] TANG Y, RUI X, ZHANG Y, et al. Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure via an electrochemical process[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(1): 82-88.

[65] SARAVANAKUMAR B, PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. Interconnected V2O5 nanoporous network for high-performance supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4484-4490.

[66] 安琴友. V2O5电化学性能优化及新型钒酸盐正极材料探索[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.

[67] SHAO J, LI X, QU Q, et al. One-step hydrothermal synthesis of hexangular starfruit-like vanadium oxide for high power aqueous supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2012, 219(7): 253-257.

[68] LI H-Y, WEI C, WANG L, et al. Hierarchical vanadium oxide microspheres forming from hyperbranched nanoribbons as remarkably high performance electrode materials for supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(45): 22892-22901.

[69] YAN Y, XU H, GUO W, et al. Facile synthesis of amorphous aluminum vanadate hierarchical microspheres for supercapacitors[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016, 3(4): 791-797.

[70] HUANG Z, ZENG H, XUE L, et al. Synthesis of vanadium oxide, V6O13 hollow-flowers materials and their application in electrochemical supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(41): 10080-10085.

[71] DENG L, ZHANG G, KANG L, et al. Graphene/VO2 hybrid material for high performance electrochemical capacitor[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112(9 ): 448-457.

[72] 焦凯. 胶束介导法合成钒氧化物/碳复合材料的研究[D]: 重庆大学, 2015.

[73] LI H-Y, JIAO K, WANG L, et al. Micelle anchored in situ synthesis of V2O3 nanoflakes@C composites for supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(44): 18806-18815.

[74] ZHANG L, HOLT C M B, LUBER E J, et al. High Rate Electrochemical Capacitors from Three-Dimensional Arrays of Vanadium Nitride Functionalized Carbon Nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(49): 24381-24393.

[75] QIAN T, XU N, ZHOU J, et al. Interconnected three-dimensional V2O5/polypyrrole network nanostructures for high performance solid-state supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(2): 488-493.

[76] HUANG H, YAO X, WU X, et al. Ferroelectric PbTiO 3 thin films prepared by electrostatic spray deposition (ESD)[J]. Microelectronic engineering, 2003, 66(1): 688-694.

[77] CHOY K. Innovative and cost effective deposition of coatings using ESAVD method[J]. Surface engineering, 2000, 16(6): 465-468.

[78] HUANG H, YAO X, WU X, et al. Morphology control of ferroelectric lead titanate thin films prepared by electrostatic spray deposition[J]. Thin Solid Films, 2004, 458(1): 71-76.

[79] HU C, XU H, LIU X, et al. VO2/TiO2 Nanosponges as Binder-Free Electrodes for High-Performance Supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2015, 5(16012.

**Progress of Vanadium-based Materials as Electrode Materials for Supercapacitors**

WEI Chuang, YANG Zhao, XIE Bing, LI Hongyi\*

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract**: Recently, supercapacitors have attracted wide attention duo to their superior electrochemical performance. A variety of electrode materials as one of the critical parts of supercapacitors have been researched widely. Vanadium is a multivalent metal element, which provides the vanadium based materials with high theoretical capacity and excellent electrochemical reversibility. Therefore, vanadium based materials are promising electrode materials for commercial supercapacitors. Vanadium base materials are usually synthesized as nanostructures or composites to improve their electrochemical performance. In order to provide a reference to the development of vanadium based electrode materials for supercapacitors, our review summarized the domestic and overseas research progresses in preparation and performance of vanadium based nanomaterials from zero dimensional to three dimensional ones.

**Key words**: vanadium; nanomaterials; supercapacitors

1. **收稿日期：**2016-11-29 **录用日期：**2017-01-15

   **基金项目：**国家重点基础研究发展计划（973计划）项目（2013CB632604）；国家科技支撑计划课题（2015BAB19B02）；国家自然科学基金面上项目（51474041,51674051）；中央高校基本科研业务费（106112016CDJZR135505）

   \***通信作者：**hongyi.li@cqu.edu.cn [↑](#footnote-ref-2)