

电化学沉积制备 V_2O_5 薄膜电极的表面结构及储钠性能

李延伟^{1,2}, 李世玉¹, 谢志平¹, 姚金环¹, 姜吉琼¹, 张灵芝²

(¹广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

²中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 以含有 CTAB 的 V_2O_5 溶胶为电解液, 采用电沉积法在不锈钢基体上沉积 V_2O_5 薄膜前体, 经 300℃ 烧结处理后制备了无黏结剂和导电剂的 V_2O_5 纳米薄膜电极。XRD 测试表明该方法制备的 V_2O_5 薄膜是含水相的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 与未添加 CTAB 制备的薄膜相比, 其层间距明显变大。FESEM 和 AFM 测试发现 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有粗糙多孔的表面形貌; XPS 测试表明 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜中含有更多的低价钒离子 (V^{4+})。电化学测试发现该方法制备的 V_2O_5 薄膜具有优异的嵌/脱 Na^+ 循环稳定性; 与未添加 CTAB 制备的薄膜相比, CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有更好的电化学反应可逆性、更强 Na^+ 扩散性能和更高的储钠比容量, 是一种非常有应用前景的钠离子电池正极材料。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 制备; 电化学; 纳米材料

中图分类号: TB 43

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 11—4771—08

Surface morphology and sodium storage performance of V_2O_5 thin film electrode prepared by CTAB assisted electrodeposition

LI Yanwei^{1,2}, LI Shiyu¹, XIE Zhiping¹, YAO Jinhuan¹, JIANG Jiqiong¹, ZHANG Lingzhi²

(¹Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; ²Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: New V_2O_5 nanofilm electrodes without binder and conductive agents were fabricated by sintering the V_2O_5 film precursor at 300℃ on stainless steel substrates, which were coated from CTAB-containing V_2O_5 sol gel electrolyte by electrodeposition. X-Ray diffraction (XRD) indicated that V_2O_5 in the new V_2O_5 film was hydrated $V_2O_5 \cdot nH_2O$ and the film had larger interlamellar spacing than V_2O_5 film prepared without CTAB. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM) results showed that the new V_2O_5 film possessed a rough porous surface morphology. X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) results suggested that the new V_2O_5 film electrode contained more V^{4+} than the V_2O_5 film electrode prepared without CTAB. Electrochemical study demonstrated that the new V_2O_5 film electrode had excellent Na^+ insertion/extraction stability. Compared to the V_2O_5 film electrode prepared without CTAB, the new V_2O_5 film electrode exhibited better electrochemical reaction reversibility, enhanced Na^+ diffusion performance, and higher

2016-03-18 收到初稿, 2016-08-21 收到修改稿。

联系人: 姚金环。第一作者: 李延伟 (1979—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21263003, 51664012, 51464009); 广西自然科学基金项目 (2015GXNSFGA139006, 2014GXNSFBA118238); 中国科学院可再生能源重点实验室资助项目 (y507k61001)。

Received date: 2016-03-18.

Corresponding author: Prof. YAO Jinhuan, yaojinhuan@126.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21263003, 51664012, 51464009), the Natural Science Foundation of Guangxi (2015GXNSFGA139006, 2014GXNSFBA118238) and Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences (y507k61001).

sodium storage specific capacity, which could be a very promising cathode material for sodium ion batteries.

Key words: sodium ion batteries; cathode materials; preparation; electrochemistry; nanomaterials

引 言

开发高效便捷的储能技术对缓解能源危机、改善能源结构显得尤为重要^[1-3]。在众多的能量储蓄技术中,锂离子电池因其容量高、能量密度大、循环寿命长等优点被广泛应用于便携式电子器件中,同时作为动力电池和储能电源被逐步应用于混合动力车(HEV)和纯电动车(EV)等领域。然而地球上锂资源储量少,随着锂资源的大量消耗,金属锂的价格不断提高,导致锂离子电池的生产成本不断攀升^[4]。因此原料来源丰富、价格低廉的钠离子电池开始受到了人们的青睐^[5-6]。目前钠离子电池研发的关键是寻找适合 Na^+ 嵌入和脱出的电极材料。在众多的钠离子电池正极材料中,具有层状结构的 V_2O_5 以其原料来源广泛、价格相对低廉、容易制备、安全性好等优点,被认为是非常有应用前景的钠离子电池正极材料^[7-8]。但钠离子因半径较大在 V_2O_5 层间的嵌入和传输阻力大,反复嵌/脱过程中容易引起层状结构坍塌进而失去活性,导致 V_2O_5 实际嵌钠比容量低、倍率性能不佳、循环性能差,这极大地限制了 V_2O_5 作为钠离子电池正极材料的实际应用^[9]。纳米化是提高 V_2O_5 材料电化学性能的有效方法之一^[10-12], 纳米 V_2O_5 的制备方法主要有水热法、热分解法、模板法和静电纺丝法等^[13], 由于制备和处理方法复杂,成本较高,这些方法在工业中的广泛应用受到很大的限制。在先前的工作中,本课题组^[14] 采用非常简便的电沉积法制备了 V_2O_5 纳米薄膜电极材料,系统地研究了电沉积条件对薄膜沉积速度和结合力的影响,发现该薄膜电极具有较好的储钠活性。在此基础上,本文采用 CTAB 辅助电沉积法,在不锈钢基体上制备了不含黏结剂和导电剂的纳米 V_2O_5 薄膜电极,并研究了其微观结构和储钠性能。

1 实验部分

1.1 样品制备

称取 0.25 g 商业化 V_2O_5 粉末,加入 3.85 ml 去离子水和 1.15 ml H_2O_2 , 室温水浴搅拌 15 min 后,超声振荡 10 min 加入 20 ml 去离子水,继续超声振荡 60 min 得到砖红色 V_2O_5 凝胶。将制备好的 V_2O_5 凝胶稀释成溶胶并加入适量 CTAB, 最终得到 $C_V = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $M_{\text{CTAB}}:M_{\text{V}_2\text{O}_5} = 10\%$ 的溶胶电

液。以铂电极作阳极,不锈钢基体(sus.304, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ mm}$)作阴极,采用恒压(2.5 V)电沉积法在室温下电沉积 25 min,得到 V_2O_5 薄膜前体。将制备的 V_2O_5 薄膜前体自然干燥 24 h 后,在马弗炉中 300°C 烧结 1 h 得到 V_2O_5 薄膜电极(记为有 CTAB 辅助电沉积样品),电极上 V_2O_5 的载量约为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。为了对比,本文还采用相同的方法在未添加 CTAB 的凝胶溶液中制备了 V_2O_5 薄膜电极(记为无 CTAB 辅助电沉积样品)。

1.2 样品结构表征与电化学性能测试

采用 X'Pert³ Powder 型多功能 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司, Cu 靶, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 电压 40 kV, 电流 30 mA)分析 V_2O_5 薄膜的晶体结构,扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。采用 SDTQ 600 型热重分析仪(TGA, 美国 TA 公司)分析 V_2O_5 薄膜的热稳定性,测试温度范围为 $25 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试气氛为空气。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国热电公司)分析薄膜电极中的元素组成及 V 的价态。采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立)观察 V_2O_5 薄膜电极的表面形貌;采用 NT-MDT 型扫描探针显微镜(AFM, 俄罗斯 NT 公司)分析 V_2O_5 薄膜电极的立体形貌和表面粗糙度。采用 CHI660D 型电化学工作站(上海辰华公司)在三电极体系下对 V_2O_5 薄膜电极进行循环伏安(CV)和充放电测试,测试所用电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4/PC (碳酸丙烯酯)溶液,参比电极为 Ag/Ag^+ 电极,辅助电极为铂片电极,工作电极为制备的 V_2O_5 薄膜电极(面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, 厚度约为 750 nm)。CV 测试的电压扫描范围为 $-1.5 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+), 扫描速率分别为 5、10、20、25、30 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 充放电循环性能测试的电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 圈。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构与表面形貌分析

图 1(a)给出的是有无 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜电极的 XRD 谱图。从图中可以看出,两样品电极均在小角度($5^\circ \sim 10^\circ$)出现一个非常明显的宽衍射峰,该衍射峰对应的是水合 V_2O_5 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, JCPDS card No.40-1296)的(001)晶面衍射峰^[15];

没有 CTAB 辅助制备的 V_2O_5 薄膜在 20.39° 还出现一尖锐的衍射峰, 该衍射峰对应的是正交相的 V_2O_5 (JCPDS card No.41-1426) 的 (001) 晶面衍射峰^[16], 而 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜在该角度的衍射峰非常微弱。从以上分析可以看出, 没有 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜具有水合 V_2O_5 和正交相 V_2O_5 的混合相, 而有 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜主要是水合 V_2O_5 相。结合 XRD 图谱并利用 Scherrer 方程计算可知, 有无 CTAB 辅助电沉积样品中的水合 V_2O_5 层间距分别为 1.244 nm 和 1.118 nm。可见 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 样品具有更大的层间距, 较大的层间距有利于 Na^+ 在层间的嵌入和传输。图 1(b) 是有无 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜前体的 TGA 曲线。从图中可以看出 V_2O_5 薄膜前体的失重主要分为两个阶段。第 1 个失重阶段的温度范围为 $25 \sim 150^\circ C$, 这部分失重是由 V_2O_5 样品表面吸附水和弱

的结合水失去引起的; 第 2 个失重阶段的温度范围为 $150 \sim 350^\circ C$, 这部分失重主要是由 V_2O_5 薄膜的层间结晶水失去引起的^[17]。结合 TGA 曲线计算可知, 在 $300^\circ C$ 烧结后得到的有无 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜的化学式分别为 $V_2O_5 \cdot 0.39 H_2O$ 和 $V_2O_5 \cdot 0.23 H_2O$ 。较多的层间水含量导致了 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 样品具有更大的层间距。随着 TGA 测试温度的继续升高, V_2O_5 薄膜的质量均略有增加, 这是由于电沉积的 V_2O_5 薄膜前体中含有一定量的 V^{4+} , 高温下 V^{4+} 与氧结合引起质量的增加^[18]。从质量增加幅度看, CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜电极中含有更多的 V^{4+} , 这与下文的 XPS 测试结果相符。

为了定量分析薄膜电极中 V^{4+} 的含量, 对有无 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜电极进行了 XPS 测试。图 2 是 $V2p$ 的 XPS 谱图, 图中结合能为 $517.7 eV$

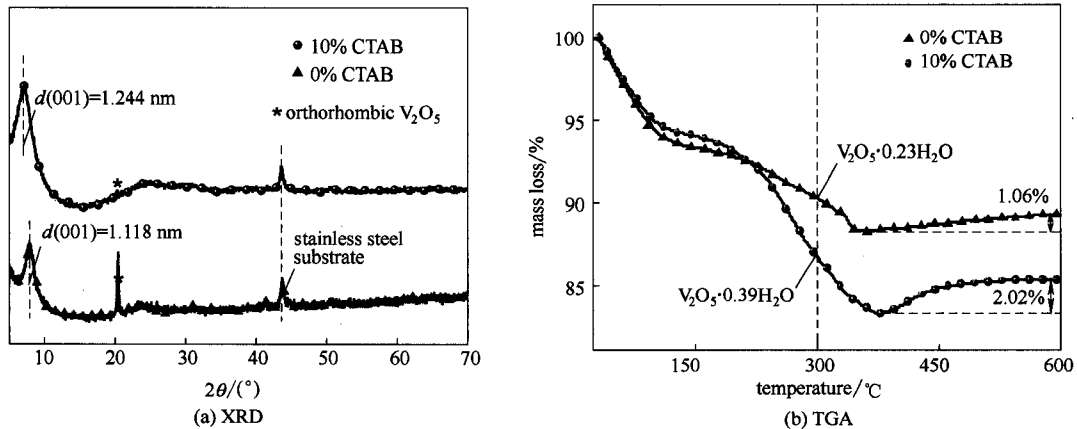


图 1 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极的 XRD 谱图和薄膜前体的 TGA 曲线

Fig.1 XRD patterns of V_2O_5 film electrodes (a) and TGA plots of V_2O_5 film precursors (b) prepared with and without assistant of CTAB

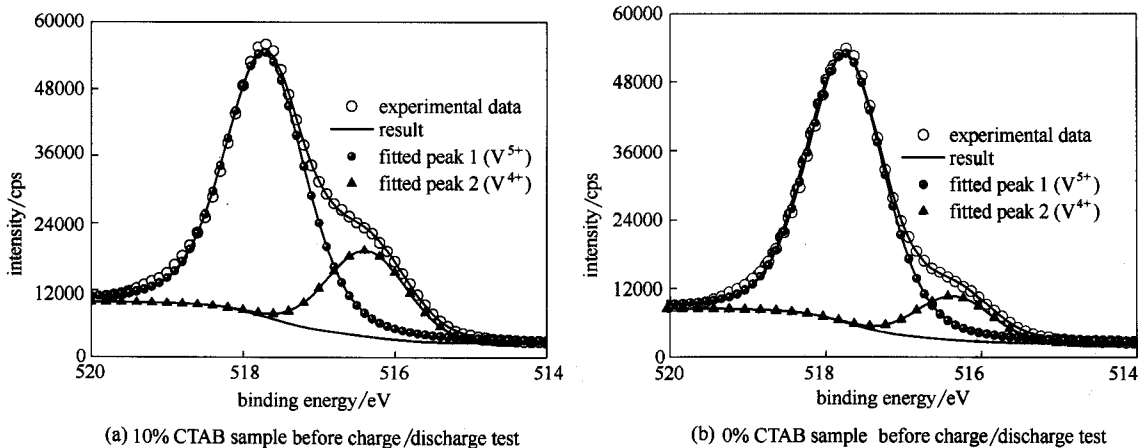


图 2 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极 $V2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of high-resolution scan on $V2p_{3/2}$ core peaks for V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB

和 516.4 eV 的峰分别对应的是 V^{5+} 和 V^{4+} [19], 计算可知有无 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜电极中 V^{4+} 的原子百分含量 [$V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$] 分别为 21.8% 和 12.3%, 这说明 CTAB 辅助电沉积有利于在 V_2O_5 薄膜中引入更多的 V^{4+} 。低价钒离子 (V^{4+}) 有利于提高 V_2O_5 的导电性, 与 V^{4+} 相伴产生的氧空位能够形成更加开放的有利于 Na^+ 快速扩散的框架结构, 这些因素都有利于提高 V_2O_5 薄膜的电化学性能[20-21]。

图 3 给出的是有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极的 FESEM 和 AFM 图。对比低倍率下的 FESEM 表面形貌图可以看出, CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有粗糙多孔的表面形貌[图 3(a)]; 而没有 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜表面较为平整, 但存在一定的裂纹[图 3(d)]。对比高倍率下 V_2O_5 薄膜的 FESEM 截面图可以看出, CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有相对致密的层状纳米微观结构[图 3(b)]; 而没有 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有大面积的相对较厚的层状微观结构[图 3(e)]。从薄膜的三维 AFM 表面形貌图[图 3(c)、(f)]可以更直观地看到两薄膜电极均具有粗糙多孔的表面形貌, 相对而言 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜[图 3(c)]的表面起伏程度更大, AFM 分析软件给出的有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜的表面粗糙度分别为 18.2 和 14.4。粗糙多孔的表面形貌将会增加薄膜电极的比表面

积, 有利于电解液向电极内部的渗透, 提高电极的电化学反应活性; 细致的层状纳米微观结构有利于减小 Na^+ 的扩散路径, 同时还能有效地释放充放电过程材料体积变化引起的应力, 改善电极的倍率性能和循环稳定性。

2.2 V_2O_5 薄膜电极的电化学性能

图 4(a)、(b) 分别是有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极不同扫描速度 (5、10、20、25、30 $mV \cdot s^{-1}$) 下的 CV 曲线。从图中可以看出随着扫描速度的增加, CV 曲线的氧化峰向高电位移动, 还原峰向低电位移动, 同时氧化、还原峰峰电流值随着扫描速度的增加而增大。CV 曲线上氧化峰峰电位 (V_O) 和还原峰峰电位 (V_R) 之差 ($V_O - V_R$) 反映材料的电化学反应可逆性, ($V_O - V_R$) 越大, 材料的电化学反应可逆性越差, 反之则电化学反应可逆性越好[22]。对比两个 V_2O_5 薄膜电极的氧化还原峰电位可以看出, CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极比没有 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极具有更好的电化学反应可逆性。图 4(c)、(d) 给出的是两样品峰电流 (i_p) 与扫描速度平方根 ($v^{1/2}$) 之间的关系曲线, 从图中可以看到两参数具有很好的线性关系, 这是典型的扩散控制过程。在半无限扩散控制下, 根据 Randles-Sevcik 方程, 可计算出 V_2O_5 薄膜电极中 Na^+ 的化学扩散系数[23-25]

$$i_p = (2.06 \times 10^5) n^{3/2} A D_{Na^+}^{1/2} C_{Na^+} v^{1/2} \quad (1)$$

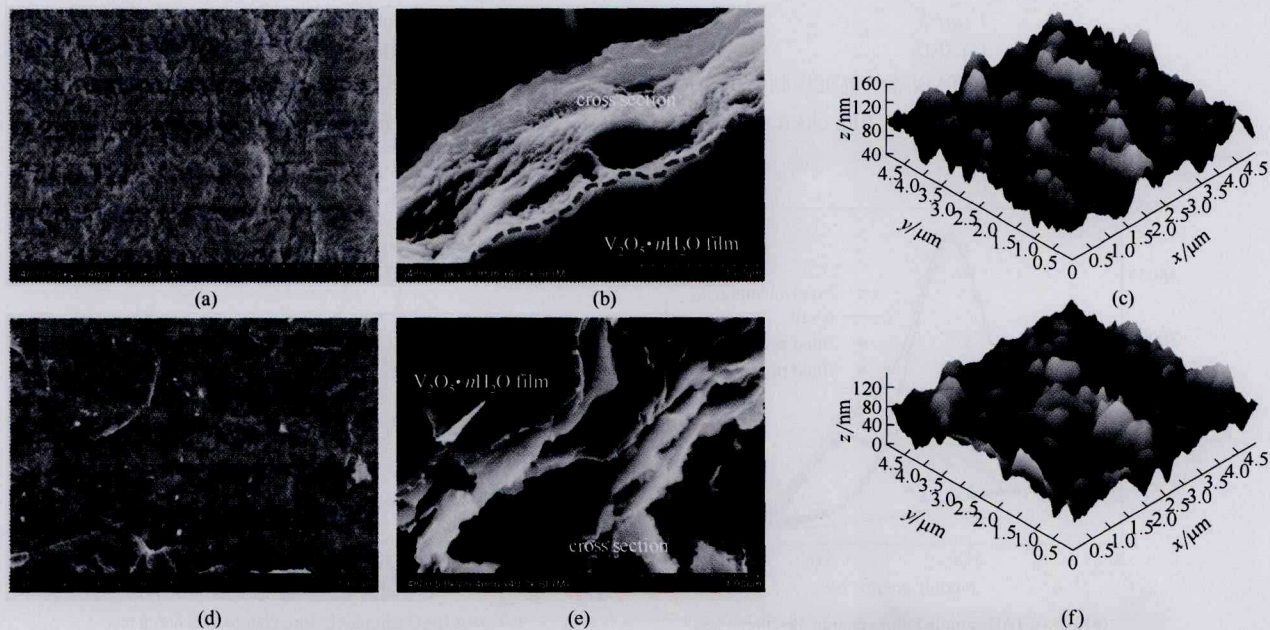


图 3 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极的 FESEM 和 AFM 图

Fig.3 FESEM and AFM images of V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB

(a), (b), (c)—10% CTAB; (d), (e), (f)—0% CTAB

式中, i_p 为峰值电流, A; n 为反应过程中转移的电子数; A 为电极表面积, cm^2 ; D_{Na^+} 为 Na^+ 的化学扩散系数, $cm^2 \cdot s^{-1}$; $C_{Na^+}^*$ 为反应电极中 Na^+ 浓度, $mol \cdot cm^{-3}$; v 为电压扫描速度, $V \cdot s^{-1}$ 。根据式 (1) 和图 4(c)、(d) 拟合直线斜率可以算出 Na^+ 在薄膜电极中的扩散系数, CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极氧化峰和还原峰对应的扩散系数分别为 $3.4 \times 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$; 没有 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜电极氧化峰和还原峰对应的扩散系数分别为 $2.6 \times 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ 。可以看出两样品的氧化峰对应的 Na^+ 扩散系数都比还原峰对应的 Na^+ 扩散系数大, 说明电化学反应过程中, Na^+ 脱出动力学性能比 Na^+ 嵌入动力学性能好; CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜的 Na^+ 扩散系数比没有 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜略大。

当电极材料达到纳米尺度时, 离子嵌入位点大部分被暴露在颗粒表面和近表面区域, 此时电容效应也更加显著^[26], 因此进一步探讨电极的电荷存储机理是非常有必要的。电极的电荷存储机理主要包括受固相扩散控制的法拉第反应和电容行为, 其中电容行为又包括表面赝电容和非法拉第电化学双电层电容^[27]。在给定的电位 (V) 下, CV 扫描的曲线电流值 $i(V)$ 可用式 (2) 或式 (3) 表示^[28]

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2)$$

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (3)$$

式中, $k_1 v$ 代表总电容的贡献, $k_2 v^{1/2}$ 代表扩散控制的法拉第嵌入反应的贡献。

根据式 (3), 结合图 4 并利用 $i(V)/v^{1/2}$ 与 $v^{1/2}$ 之间的线性关系可求出 k_1 和 k_2 的值, 将 k_1 和 k_2 代入式 (2) 即可区分出总电流中钠离子嵌入过程法拉第电流的贡献和电容行为电流的贡献。图 5 给出的是

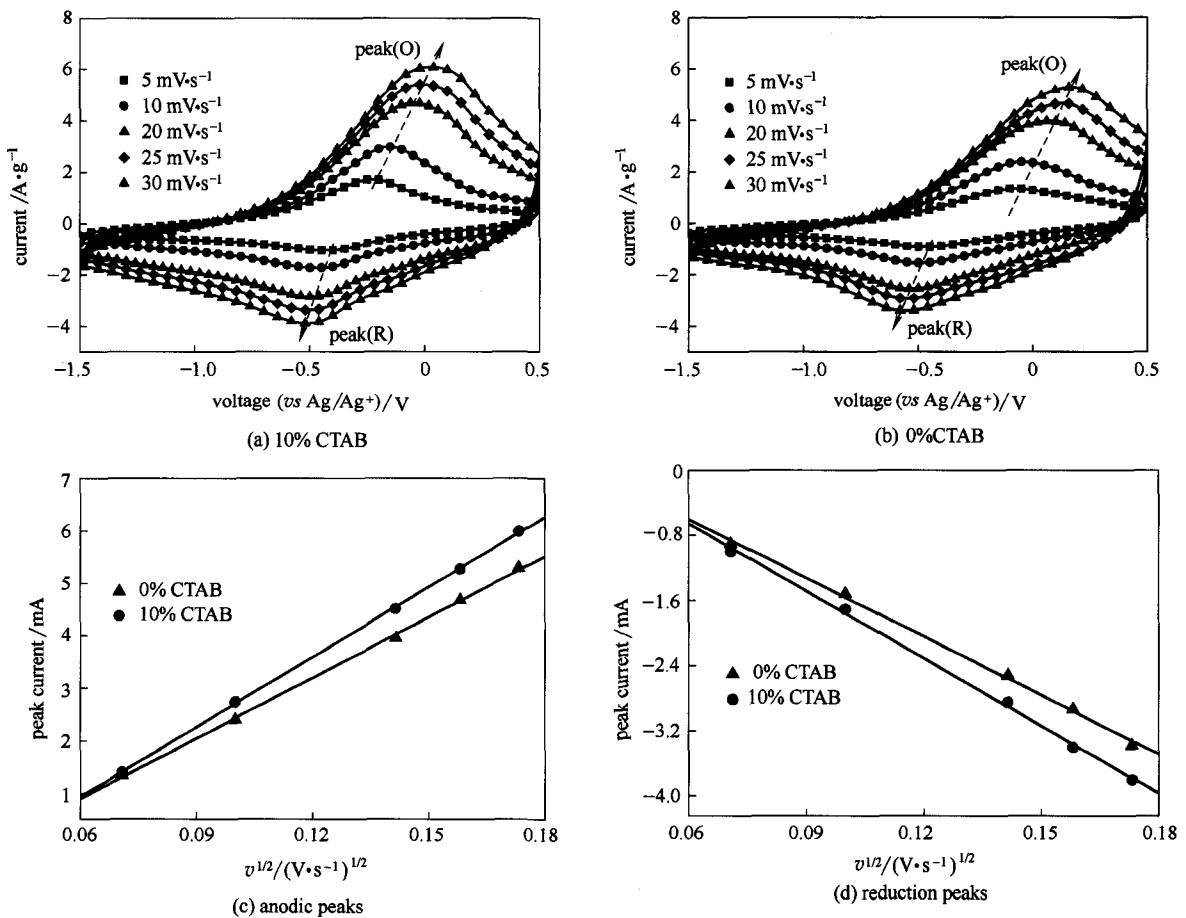


图 4 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在不同扫速下的 CV 曲线以及两样品的氧化峰和还原峰的峰电流与扫描速度平方根的直线关系拟合图 (图中点和线分别代表实验数据和拟合直线)

Fig.4 CV curves of V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB at various scan rates and relationship of peak current (i_p) and square root of scan rate ($v^{1/2}$) of oxidation peaks and reduction peaks for two samples (symbols and lines represent experimental data and fitted linear lines, respectively)

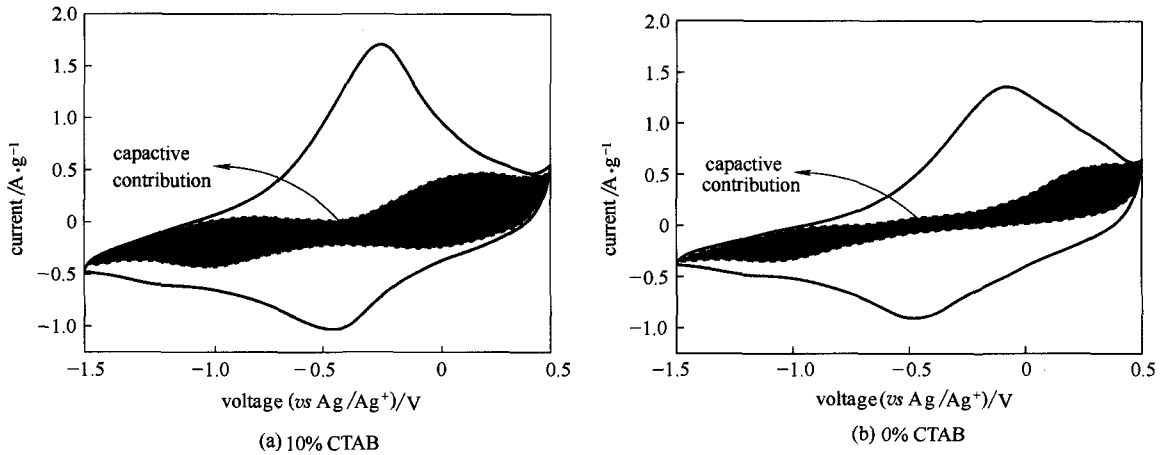


图 5 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线 (图中灰色填充的区域对应的是电容行为的贡献)

Fig.5 CV curves of V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB at scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Gray shaded portion of CV corresponds to capacitive contribution)

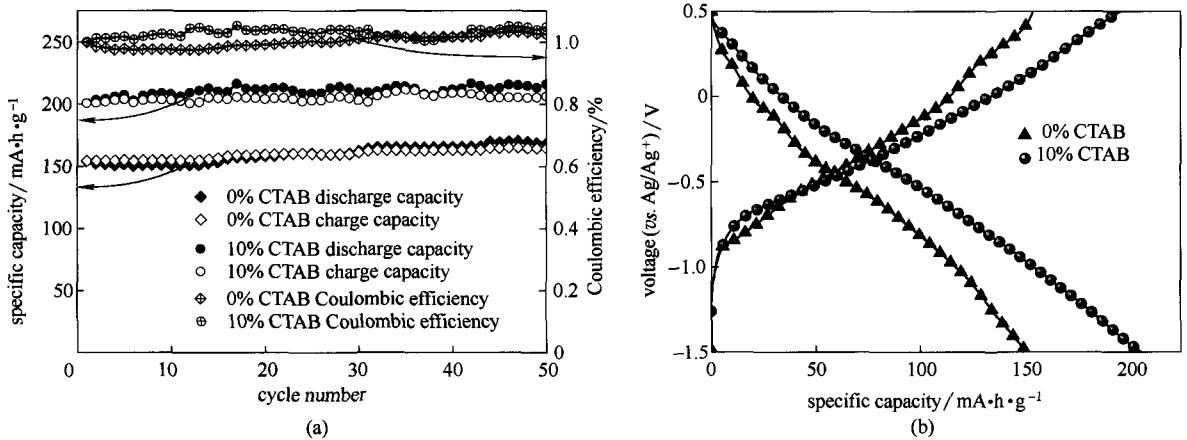


图 6 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电电流密度下的循环性能曲线和第 10 圈充放电曲线
Fig.6 Cyclic performance (a) and the tenth charge/discharge curves (b) of V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB under current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的 CV 曲线, 图中灰色填充区域为电容的贡献。从图中可以看到, 氧化/还原峰电流主要是由钠离子脱出/嵌入过程法拉第电流贡献, 而其他电位区间的电流则主要由电容电流贡献。计算可知, 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的电容存储电荷量与总存储电荷量的比值分别为 25%和 20%。以上分析表明本文采用电沉积法制备的 V_2O_5 薄膜电极具有明显的电容存储电荷特性, 尤其是 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极电容行为更加明显, 这可能与其粗糙多孔的纳米表面形貌和内部含有更多低价 V^{4+} 有关^[29]。

图 6 给出的是有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性

能曲线和第 10 个循环的充放电曲线。从图 6(a)可以看出, CTAB 辅助电沉积制备 V_2O_5 薄膜电极的放电比容量明显高于没有 CTAB 辅助制备的 V_2O_5 薄膜电极。有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极的首圈放电比容量分别为 $200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $154 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着循环的进行两样品的放电比容量略有上升, 经过 50 圈充放电循环后两样品的放电比容量分别稳定在 $214 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $168 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明了两样品都具有非常优异的电化学循环稳定性, 其中 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜具有更高的储钠活性。从图 6(b)可以看到有无 CTAB 辅助电沉积制备 V_2O_5 薄膜电极的充放电形状相似, 但没有 CTAB 辅助电沉积制备 V_2O_5 薄膜电极在充放电过程中的极化明显高于 CTAB 辅助电沉积制备 V_2O_5 薄膜电极, 这与上文的 CV 测试结果相一致。

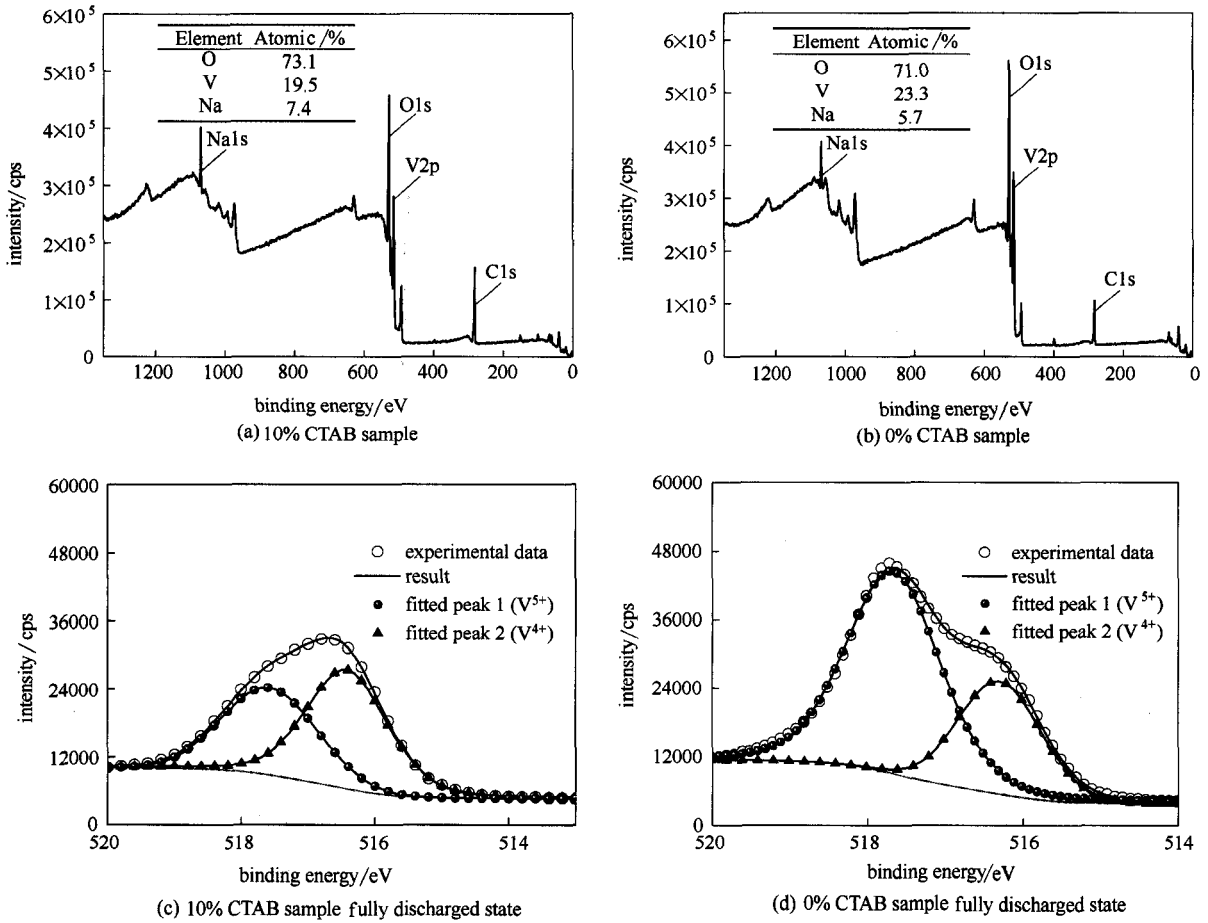


图 7 有无 CTAB 辅助电沉积制备的 V_2O_5 薄膜电极在完全放电状态时表面宽扫描图谱和 $V2p_{3/2}$ 的 XPS 图谱
 Fig.7 Wide-scan XPS spectra and high-resolution scan on $V2p_{3/2}$ core peaks for fully discharged V_2O_5 film electrodes prepared with and without assistant of CTAB

图 7 给出的是有无 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜电极在放电状态下的 XPS 谱图。从图 7(a)、(b) 宽扫描 XPS 图谱可以看到放电状态下 Na^+ 已嵌入到 V_2O_5 薄膜电极中, XPS 分析可知有无 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜电极中 O、V、Na 的原子比例分别为 73.1:19.5:7.4 和 71.0:23.3:5.7。随着 Na^+ 的嵌入, V_2O_5 薄膜电极中的 V^{5+} 会被逐渐还原为 V^{4+} , 从图 7(c)、(d) 中可以看到放电状态下薄膜电极中 V^{4+} 对应的峰明显增强, 计算可知有无 CTAB 辅助电沉积的 V_2O_5 薄膜电极中 V^{4+} 的原子百分含量 ($V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$) 分别为 56.7% 和 30.6%, 这进一步证实了 CTAB 辅助电沉积 V_2O_5 薄膜电极具有更高的储钠活性和放电比容量。

3 结 论

采用简便的 CTAB 辅助电沉积法在不锈钢基体上制备了水合 V_2O_5 薄膜, 并研究了其作为钠离子

电池正极的电化学性能。与未添加 CTAB 制备的薄膜电极相比, 该薄膜具有更大的层间距、更多的 V^{4+} 和粗糙多孔的表面形貌。电化学测试发现, 与未添加 CTAB 制备的薄膜电极相比, 该方法制备的 V_2O_5 薄膜电极具有更好的电化学反应可逆性、 Na^+ 扩散性能和更高放电比容量。进一步分析发现, 该薄膜电极在充放电过程中伴随有较明显的电容效应, 电容行为对电极充放电比容量有明显的贡献。CTAB 辅助电沉积制备 V_2O_5 薄膜电极的优异储钠性能可归结为以下原因: 粗糙多孔的表面形貌, 提高了薄膜的比表面积, 增加了电解液与薄膜的有效反应面积, 从而提高电化学活性; 细致的层状纳米微观结构有利于减小 Na^+ 的扩散路径, 同时还能有效地释放充放电过程材料体积变化引起的应力, 改善电极反应的动力学特性和循环稳定性; 更大的层间距以及氧空位形成的开放框架结构有利于 Na^+ 的快速嵌入和脱出; 更多低价 V^{4+} 的存在有利于提高薄膜的

导电性, 加快反应过程中的电子传导。

References

- [1] DORIAN J P, FRANSSSEN H T, SIMBECK D R. Global challenges in energy [J]. *Energy Policy*, 2006, **34** (15): 1984-1991.
- [2] CROMPTON P, WU Y. Energy consumption in China: past trends and future directions [J]. *Energy Economics*, 2005, **27** (1): 195-208.
- [3] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies [J]. *Nature*, 2001, **414** (6861): 332-337.
- [4] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, **414** (6861): 359-367.
- [5] SLATER M D, KIM D, LEE E, *et al.* Sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23** (8): 947-958.
- [6] ELLIS B L, NAZAR L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, **16** (4): 168-177.
- [7] HUANG X, RUI X, HNG H H, *et al.* Vanadium pentoxide-based cathode materials for lithium-ion batteries: morphology control, carbon hybridization, and cation doping [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **32**(3): 276-294.
- [8] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147** (4): 1271-1273.
- [9] TEPAVCEVIC S, XIONG H, STAMENKOVIC V R, *et al.* Nanostructured bilayered vanadium oxide electrodes for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, **6** (1): 530-538.
- [10] ARICÒ A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature Materials*, 2005, **4** (5): 366-77.
- [11] YAN D J, ZHU X D, WANG K X, *et al.* Facile and elegant self-organization of Ag nanoparticles and TiO₂ nanorods on V₂O₅ nanosheets as a superior cathode material of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4** (13): 4900-4907.
- [12] GAO X T, ZHU X D, LE S H, *et al.* Boosting high-rate lithium storage of V₂O₅ nanowires by self-assembly on N-doped graphene nanosheets [J]. *ChemElectrochem*, DOI: 10.1002/celec.201600305R1.
- [13] HUANG X, RUI X, HNG H H, *et al.* Vanadium pentoxide-based cathode materials for lithium-ion batteries: morphology control, carbon hybridization, and cation doping [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, **32** (3): 276-294.
- [14] 李延伟, 李世玉, 潘观林, 等. 电沉积法制备 V₂O₅ 薄膜及其储钠性能研究 [J]. *电镀与精饰*, 2015, **37** (8): 1-6.
LI Y W, LI S, PAN G L, *et al.* The sodium storage performance of V₂O₅ films prepared by electrodeposition [J]. *Plating and Finishing*, 2015, **37** (8): 1-6.
- [15] WEI Q, LIU J, FENG W, *et al.* Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3** (15): 8070-8075.
- [16] SARAVANAKUMAR B, PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. High performance supercapacitor based on carbon coated V₂O₅ nanorods [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **758**: 111-116.
- [17] MORETTI A, MARONI F, OSADA I, *et al.* V₂O₅ aerogel as a versatile cathode material for lithium and sodium batteries [J]. *Chemelectrochem*, 2015, **2** (4): 529-537.
- [18] CHANNU V S R, HOLZE R, RAMBABU B, *et al.* Reduction of V⁴⁺ from V⁵⁺ using polymer as a surfactant for electrochemical applications [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, **5**: 605-614.
- [19] LI Y, YAO J, UCHAKER E, *et al.* Sn-doped V₂O₅ film with enhanced lithium-ion storage performance [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117** (45): 23507-23514.
- [20] LIU Z, FANG G, WANG Y, *et al.* Laser-induced colouration of V₂O₅ [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, **33** (18): 2327-2332.
- [21] LIU D, LIU Y, PAN A, *et al.* Enhanced lithium-ion intercalation properties of V₂O₅ xerogel electrodes with surface defects [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115** (11): 4959-4965.
- [22] LI Y, YAO J, ZHU Y, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **203**: 177-183.
- [23] LI Y W, YAO J H, LIU C J, *et al.* Effect of interlayer anions on the electrochemical performance of Al-substituted α -type nickel hydroxide electrodes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35** (6): 2539-2545.
- [24] RUI X H, DING N, LIU J, *et al.* Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, **55** (7): 2384-2390.
- [25] 庄伟, 吕玲红, 邬新兵, 等. K₂Ti₄O₉ 制备 TiO₂-B 纤维快速嵌锂负极材料 [J]. *化工学报*, 2013, **64** (1): 374-380.
ZHUANG W, LÜ L H, WU X B, *et al.* TiO₂-B fibres derived from K₂Ti₄O₉ as fast lithium intercalation negative materials [J]. *CIESC Journal*, 2013, **64** (1): 374-380.
- [26] WANG J, POLLEUX J, LIM J, *et al.* Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111** (40): 14925-14931.
- [27] BREZESINSKI T, WANG J, POLLEUX J, *et al.* Templated nanocrystal-based porous TiO₂ films for next-generation electrochemical capacitors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131** (5): 1802-1809.
- [28] LIU T C, PELL W G, CONWAY B E, *et al.* Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors comparison with ruthenium oxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145** (6): 1882-1888.
- [29] SATHIYA M, PRAKASH A S, RAMESHA K, *et al.* V₂O₅-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133** (40): 16291-16299.