

棒状 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 电极材料的制备及印刷超级电容器

涂倩, 王婧璐, 郑茵茵, 林宝莹, 张强, 刘善培, 陈良哲*

(荆楚理工学院 电子信息工程学院, 湖北 荆门 448000)

摘要: 以 V_2O_5 为原料, 利用溶剂热法一步制备了 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒, 采用 SEM、XRD、EDS、XPS 和 FTIR 对样品进行了测试。以 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒为电极材料, 探究了丝网印刷工艺对电极电化学性能的影响, 将此电极组装超级电容器并评价了其电化学性能。结果表明, 丝网印刷电极比电容可达 268.0 F/g (电流密度为 0.3 A/g), 经过 5000 次循环后电容保持率为 85.9%, 优于涂抹电极的比电容 (246.0 F/g) 和电容保持率 (68.0%), 这得益于丝网印刷的油墨规则排列的结构。组装的纽扣超级电容器也表现出优异的电化学性能, 比电容和电容保持率为 134.2 F/g (0.5 A/g 电流密度) 和 91.2% (5000 次充放电循环), 且当能量密度为 22.0 W·h/kg 时, 功率密度最高可达 4125.0 W/kg。

关键词: 七氧化三钒; 纳米棒; 丝网印刷; 纽扣超级电容器; 有机电化学

中图分类号: TB383.1; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-1084-08

Fabrication of rod-like $V_3O_7 \cdot H_2O$ electrode material and printed supercapacitorTU Qian, WANG Jinglu, ZHENG Yinyin, LIN Baoying,
ZHANG Qiang, LIU Shanpei, CHEN Liangzhe*

(School of Electronic Information Engineering, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, Hubei, China)

Abstract: $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanorods were prepared via one-step solvothermal method using V_2O_5 as raw materials and characterized by SEM, XRD, EDS, XPS and FTIR. The influence of screen-printing technology on the electrochemical performance of electrode was investigated using $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanorods as electrode material, and the electrode was further assembled into a supercapacitor and its electrochemical performance was evaluated. The results showed that the specific capacitance of the screen-printed electrode reached 268.0 F/g at a current density of 0.3 A/g, with a capacitance retention maintained at 85.9% after 5000 charge/discharge cycles, significantly improved compared with those of smeared electrode with 246.0 F/g and 68.0%, respectively. This performance improvement was attributed to the regular ink structure arrangement of screen printing. Moreover, the assembled coin supercapacitor exhibited excellent electrochemical performance with a specific capacitance of 134.2 F/g at 0.5 A/g and capacitance retention of 91.2% after 5000 charge/discharge cycles. And the power density reached as high as 4125.0 W/kg when the energy density was 22.0 W·h/kg.

Key words: $V_3O_7 \cdot H_2O$; nanorods; screen-printing; coin supercapacitor; electro-organic chemistry

随着便携式商业电子产品的盛行, 高性能储能设备供电装置的便携和微型化需求越来越高^[1-2]。超级电容器 (SC) 具有快速可逆的充放电能力、较长使用寿命、高功率、高稳定性和环境友好等优点,

已受到广泛关注^[3-7]。SC 又称化学电容器, 根据储能机理可分为双电层电容器 (EDLC) 和赝电容电容器 (PC)^[8-11]。EDLC 通过离子在电极材料与电解质接触的界面发生快速的吸附/解吸附过程来完成能

收稿日期: 2023-06-12; 定用日期: 2023-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230474

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目 (T2022038); 荆门市重点科技计划项目 (2022YFZD045、2020YFZD007); 大学生创新创业训练计划项目 (S202311336001)

作者简介: 涂倩 (2000—), 女, E-mail: 2781835421@qq.com。联系人: 陈良哲 (1991—), 男, 副教授, E-mail: chen_lz1991@126.com。

量储存和释放,不发生氧化还原反应,仅存在离子的嵌入和脱出反应,相较于PC具有极快的充放电速率,并且在单位时间内能够储存和释放较多的能量^[12-13]。因此,电极材料的选取是EDLC最重要的部分之一,常见的电化学EDLC电极材料主要有:碳纳米管(CNTs)^[14]、活性炭(AC)^[15]、多孔碳^[16]和石墨烯(GN)^[17]等,其用作超级电容器的负极材料由于比电容较低,无法与正极匹配,使超级电容器的性能严重受限^[18]。钒氧化物种类繁多,常见的钒氧化物包括 V_3O_7 、 V_2O_5 、 VO_2 和 V_2O_3 等,因其丰富的价态、多电子转移和高理论电容的特点,被认为是理想的电极材料之一;此外,独特的物理化学结构使其具备同时充当正负极材料的能力,可有效解决电荷不守恒的问题,其中 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 中含有 V^{4+} 和 V^{5+} ,且物质的量比为1:2,相较于其他钒氧化物具有更高的理论比电容,被认为是最有潜力的电极材料^[19]。GAO等^[20]通过水热法合成了单晶 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒,作为正极表现出优异的电化学性能,当电流密度为0.01 A/g时具有高达409 mA·h/g的放电比容量,电流密度增大至10 A/g仍有205 mA·h/g的放电比容量。

除了材料的性能外,电极的制备方法也对电化学性能具有重要的影响,各种先进的制备方法如电沉积法、化学沉积法、激光雕刻法、3D打印等已引入到电极的制备中^[21-22]。BAO等^[23]通过电沉积二硒化镍制备二硒化镍/碳纤维布($NiSe_2/CFC$)电极,其比电容高达1058.5 F/g, $NiSe_2/CFC$ 超级电容器经过2000次循环充放电后电容保持率为86.0%,循环稳定性较好;PUJARI等^[24]结合化学沉积法,将MnS沉积在柔性不锈钢基板上获得了MnS多孔微米纤维薄膜电极,比电容为747.0 F/g;YUN等^[25]通过激光雕刻法制备了多孔石墨烯氧化物(rGO)膜电极,其表现出较高的比容量;CATARINEU等^[26]通过锌基金属-有机骨架3D打印技术制备了具有良好循环稳定性的分级多孔氮掺杂碳阴极,组装获得了具有16.9 F/cm²的面积电容和7.2 mW·h/cm²的能量密度的超级电容器。上述方法制备的电极均表现出优异的电化学性能,然而制备过程繁琐、成本较高等缺点阻碍了商业化应用。丝网印刷是利用网版将油墨转移至基底表面的一种工艺方法,因其操作简单、成本低、可实现批量生产等优点,在制备微型器件高端领域获得极大关注^[27]。

本研究拟以 V_2O_5 为原料,利用溶剂热法,在高温高压反应中获得 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒;以其同时作为正负极的活性物质配制油墨,分别通过刮涂法和丝网印刷来制备电极,对比其性能优劣,采用丝网印刷制备并组装对称型纽扣超级电容器,旨在为印刷储能器件的研究提供一条可行路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

V_2O_5 、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),AR,国药集团化学试剂有限公司;乙炔黑、无水乙醇,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF)粉末(重均相对分子质量约400000),阿科玛(中国)投资有限公司;泡沫镍(质量分数99.8%,厚度1.0 mm),昆山广嘉新材料有限公司;NKK-MPF30AC-100无纺布水系隔膜,天津安诺合新能源科技有限公司;CR2032扣式电池壳、垫片、弹片,兴化市开正新能源材料有限公司。

SIGMA场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),德国Zeiss公司;X-MAX X射线能谱仪(EDS),英国牛津仪器公司;Mini Flex 600型台式X射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社;EscaLab 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)、Nicole iS 50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技公司;CS350H电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司;FW-5A压片机,天津博天胜达科技发展有限公司;MSK-T10手动切片机、MSK-160E压力可控型电动纽扣电池封装器,合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒的制备

将0.9 g (5 mmol) V_2O_5 溶解在40 mL体积分数为25%的无水乙醇水溶液中,超声分散均匀后转移至含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中;随后,在180 °C下反应12 h,待反应后自然冷却至室温,获得的绿色溶液在8000 r/min转速下进行离心,使用无水乙醇多次洗涤,待上层液澄清后,放入80 °C的真空干燥箱干燥12 h,即可获得草绿色的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 粉末。

1.3 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 电极的丝网印刷和涂抹制备

丝网印刷电极:在0.136 g $V_3O_7 \cdot H_2O$ 和0.017 g乙炔黑中加入0.5 mL NMP,并搅拌均匀,滴入质量分数为3.0%的PVDF/NMP溶液,继续搅拌获得 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 油墨($V_3O_7 \cdot H_2O$ 、乙炔黑和PVDF溶液的质量比为8:1:1)。随后,取适量的油墨于80目的丝网印版上,使用橡皮刮板挤压油墨转移至泡沫镍表面(印刷面积为1.0 cm×1.0 cm),在80 °C下真空干燥8 h后,即可获得丝网印刷电极。

涂抹电极:在玛瑙研钵中依次加入0.272 g $V_3O_7 \cdot H_2O$ 、乙炔黑和质量分数3.0%的PVDF溶液(0.5 mL NMP为溶剂)(质量比8:1:1)并研磨均匀,获得 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 浆料。取少量浆料于泡沫镍上,利用刮刀将浆料均匀刮涂在泡沫镍表面(涂抹面积:1.0 cm×1.0 cm),在80 °C下真空干燥8 h后,即可获得涂抹电极。

1.4 纽扣超级电容器的丝网印刷与组装

纽扣超级电容器的制备与组装主要有以下两个步骤:

(1) $V_3O_7 \cdot H_2O$ 圆片电极的丝网印刷: 取上述适量的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 油墨, 以泡沫镍 (直径 1.2 cm 的圆) 为承印物, 通过 80 目的网版将油墨转移至泡沫镍表面, 放入真空干燥箱中 80 °C 下干燥 8 h, 获得 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 圆片电极。

(2) 超级电容器的组装: 选取两片质量接近的圆片电极, 在浓度为 1.0 mol/L Na_2SO_4 水溶液中充分浸泡后取出, 分别作为正极和负极备用; 随后, 将纤维素隔膜放入电解液中浸泡至完全润湿, 按照以下顺序对超级电容器进行组装: 负极壳、弹片、垫片、负极、隔膜、正极、垫片、正极壳; 最后, 电池壳正极朝下, 负极朝上放入压力可控型电动纽扣电池封装机, 调节压力启动, 封装后即可获得纽扣超级电容器。

1.5 电化学性能测试

电极的电化学性能通过三电极系统在电化学工作站上测试, 其中电极片为工作电极, 银/氯化银电极和铂片分别为参比电极和辅助电极, 电解质溶液为浓度 1.0 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液。在电解液中分

别对待测电极进行循环伏安 (CV)、恒电流充放电 (GCD)、交流阻抗 (EIS) 和循环稳定性等测试。

超级电容器的电化学性能测试在电化学工作站进行, 为保持电荷平衡 (电荷比为 $q^+ = q^-$), 选取活性质量接近的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 电极片分别作为正极和负极组装纽扣对称超级电容器 (SSC)。

根据式 (1) 计算电极和电容器质量比电容; 根据式 (2) 和 (3) 计算电容器的能量密度 (E , $W \cdot h/kg$) 和功率密度 (P , W/kg):

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} C \times \Delta V^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (3)$$

式中: C 为质量比电容, F/g ; I 为放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; m 为活性物质的质量, g ; ΔV 为测试电位窗, V 。

2 结果与讨论

2.1 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 形貌与结构表征分析

图 1 为 V_2O_5 和 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 SEM、XRD 和 EDS 谱图。图 2 为 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 XPS 及 FTIR 谱图。

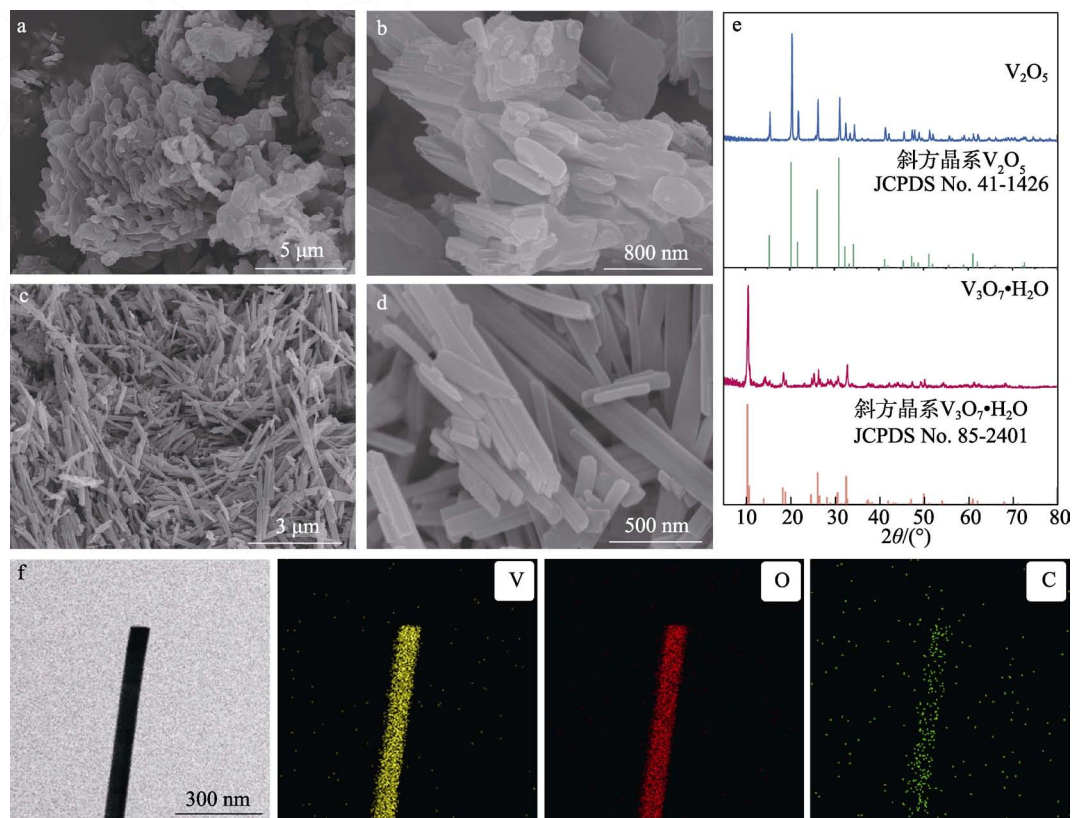


图 1 V_2O_5 (a, b)、 $V_3O_7 \cdot H_2O$ (c, d) 的 SEM 图; V_2O_5 和 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 XRD 谱图 (e); $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 EDS 图 (f)
Fig. 1 SEM images of V_2O_5 (a, b) and $V_3O_7 \cdot H_2O$ (c, d); XRD patterns of V_2O_5 and $V_3O_7 \cdot H_2O$ (e), EDS mapping images of $V_3O_7 \cdot H_2O$ (f)

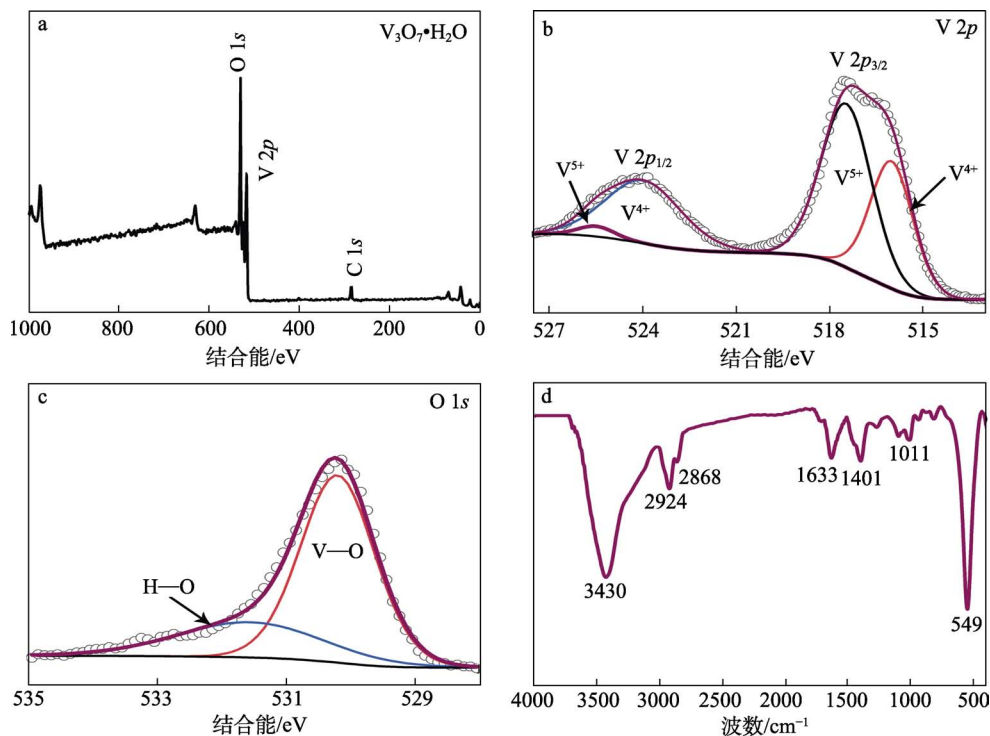
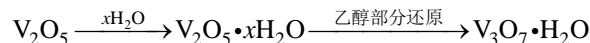


图2 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 XPS 全谱 (a); V 2p (b) 及 O 1s (c) 的 XPS 谱图; $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的 FTIR 谱图 (d)
Fig. 2 Full XPS spectrum of $V_3O_7 \cdot H_2O$ (a); XPS spectra of V 2p (b) and O 1s (c); FTIR spectrum of $V_3O_7 \cdot H_2O$ (d)

在图 1a、b 中, V_2O_5 呈现出规则的块状结构, 经过溶剂热反应后, 形貌发生了较大的变化, 由原来的块状结构转化为规则的纳米棒 (图 1c、d)。在图 1e 中, 各个衍射峰的强度与峰位均与标准卡片 (JCPDF No. 41-1426) 吻合, 表明所用的原料为斜方晶系的 V_2O_5 ^[28]。在 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的谱图中, $2\theta=10.6^\circ$ 、 0.9° 、 18.5° 、 25.4° 、 26.4° 、 32.8° 处分别对应 (200)、(110)、(310)、(320)、(011)、(520) 晶面的衍射峰, 表明制得的纳米棒为斜方晶系的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ (JCPDF No. 85-2401), 即 V_2O_5 在溶剂热反应后, 晶体结构转变为 $V_3O_7 \cdot H_2O$; 此外, 未观察到明显杂峰, 表明制得的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纯度较高。

在图 1f 中, V 和 O 元素均匀地分布在纳米棒的表面, 此外还观察到少量的 C 元素分布, 这可能是制备中残留的乙醇所致。

在图 2a 中, 可明显观察到 V、O、C 3 种元素的存在, 这与 EDS 的表征结果一致。V 2p 的 XPS 谱图由 V 2p_{1/2} 和 V 2p_{3/2} 两种峰组成, 对其进行高斯拟合, 结果如图 2b 所示。结合能 516.1 和 524.0 eV 处的峰分别对应 V⁴⁺ 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2}, 结合能 517.5 和 525.5 eV 的峰分别对应 V⁵⁺ 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2}, 表明样品中同时存在 V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 两种价态^[29-30], 这可能是由于在高温高压条件下, 部分 V⁵⁺ 被乙醇还原为 V⁴⁺。综上, $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的可能形成机理如下^[31]:



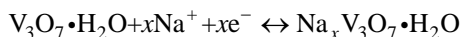
在溶液中, 具有块状结构的 V_2O_5 与若干个 H_2O 结合, 生成 $V_2O_5 \cdot xH_2O$; 随后, 在高温高压条件下, 水合化合物被乙醇部分还原, 并生成 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒。值得注意的是, 这种纳米棒材料具有多变的价态, 同时存在 V⁴⁺/V⁵⁺, 是一种具有潜在应用价值的电极材料。图 2c 为高斯拟合的 O 1s XPS 谱图, 可以明显观察到一个主峰和一个副峰, 分别对应 V—O (530.2 eV) 和 H—O (531.6 eV) 价键, 其中, V—O 键主要来源于 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 晶格, 而 H—O 键来源于分子中的结构水和表面吸附水^[32-33]。为进一步探究 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的表面官能团信息, 采用 FTIR 进行测试。由图 2d 可知, 549 和 1011 cm^{-1} 处为 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的特征峰, 分别对应中 V—O—V 的伸缩振动和 V=O 伸缩振动^[31,34-35], 1633 cm^{-1} 处为 H—O—H 的弯曲振动吸收峰, 来源于结构水或吸附水^[36], 而 3430 cm^{-1} 的吸收峰则对应—OH 的伸缩振动; 此外, 在 2924 和 1401 cm^{-1} 处还观察到—CH₃ 和—CH₂—的伸缩和弯曲振动吸收^[37], 表明样品表面确有乙醇吸附, 这也与上述 EDS 和 XPS 的表征结果一致。

2.2 电极电化学性能分析

图 3a、b 分别为丝网印刷电极和涂抹电极的形貌。通过观察图 3a、b 可以发现, 涂抹电极表面的墨层较为稀疏, 有部分的泡沫镍裸露, 这主要是由于在涂抹的过程中, 刮墨刀的刮擦; 而丝网印刷电极

表面的油墨分布均匀且致密,通过控制印版的目数,还可对负载量进行有效调控。

图 3c 为两种电极在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线。由图 3c 可以发现,两条曲线均呈现类矩形,未出现氧化还原峰,即电极与电解液间无电荷转移,不发生氧化还原反应,表现出典型的双电层电容特性,其电极反应式可能为^[38-40]:



此外,丝网印刷电极 CV 曲线的积分面积更大,表明具有更优异的电容性能。GCD 测试支持了上述结论。图 4a 为丝网印刷和涂抹电极在 0.3 A/g 电流密度下的 GCD 曲线。如图 4a 所示,两个电极的 GCD 曲线均呈现出对称的三角形形状,相较于涂抹电极,丝网印刷电极具有更长的放电时间,即具有更大的比电容。这可能是由于油墨在丝网印刷电极表面的排列规则有序;此外,丝网印刷的压力适中,并未破坏泡沫镍的表面结构。因此,丝网印刷电极表现出优异的电化学性能。图 4b 和 d 为丝网印刷电极和涂抹电极在不同扫描速率下 CV 曲线。从图 4b 和 d 可见,随着扫描速率的增加,曲线形状未发生明显变化,即使在高的扫描速率下依然保持类矩形,表明具有较好的可逆性能。丝网印刷和涂抹电极在不同电流密度下(0.3~5.0 A/g)的 GCD 曲线如图 4c 和 e 所示,根据式(1)计算比电容,其结果如图 4f 所示。由图 4f 可知,丝网印刷电极的比电容均高于涂抹电极,当电流密度为 0.3 A/g

时,比电容为 268.0 F/g,优于涂抹电极(246.0 F/g);随着电流密度的增大,比电容逐渐降低;当电流密度增大至 5.0 A/g 时,比电容仍有 108.3 F/g,表明丝网印刷电极具有较好的倍率性能。为了进一步对比循环稳定性,将两个电极分别在 5.0 A/g 的电流密度下进行了多次充电/放电循环。如图 4g 所示。由图 4g 可知,两个电极经历 5000 次循环后,比电容均呈现下降的趋势,然而丝网印刷电极的电容保持率仍有 85.9%,远优于涂抹电极(68.0%),说明具有更优异的循环稳定性。为了进一步探究电动力学行为,对两个循环前的两个电极分别进行 EIS 测试,测试频率为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz,结果见图 4h。由图 4h 可知,两条 Nyquist 曲线均由一个半弧(高频区)和一条直线(低频区)组成。利用插图所示的等效电路进行拟合,可以看出,拟合效果较好,误差均 < 10%,其中, CPE 为恒相位阻抗, W 为 Warburg 阻抗, R_s 和 R_{ct} 分别代表溶液内阻和电荷转移电阻^[41]。拟合后可知,对比涂抹电极(0.25 Ω),丝网印刷电极(0.13 Ω)具有更低的 R_{ct} ,这将有助于电解质离子在溶液与电极的界面快速嵌入与脱出^[27];在低频区, Nyquist 曲线理论上应该是一条垂直线,表明具有理想的离子扩散能力,代表 Warburg 行为^[42]。与涂抹电极相比,丝网印刷电极的斜率更大,更接近于垂直线,表明丝网印刷可以提高离子扩散率,从而降低电荷转移电阻。因此,丝网印刷电极表现出更优异的循环稳定性。

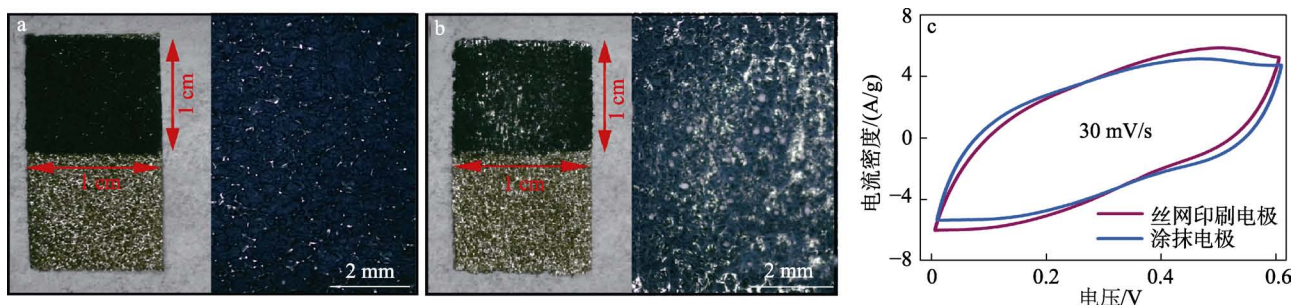
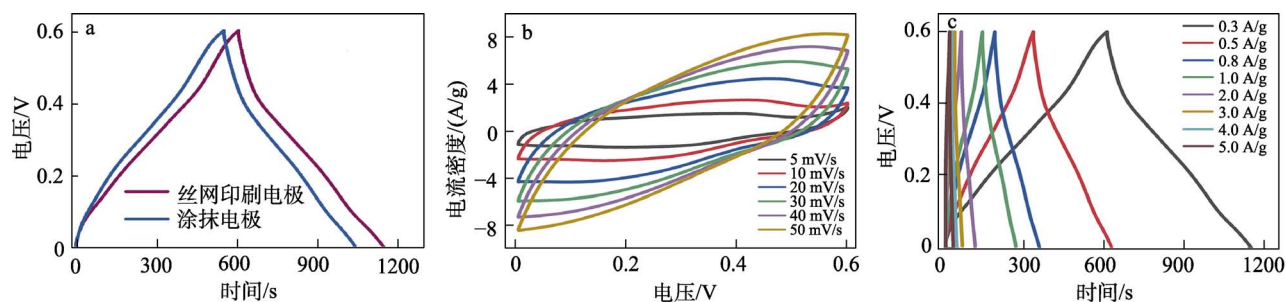


图 3 丝网印刷电极 (a) 和涂抹电极 (b) 形貌图; 丝网印刷和涂抹电极在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线 (c)
Fig. 3 Optical images of screen-printing electrode (a) and smear electrodes (b); CV curves at 30 mV/s of screen-printing and smear electrodes (c)



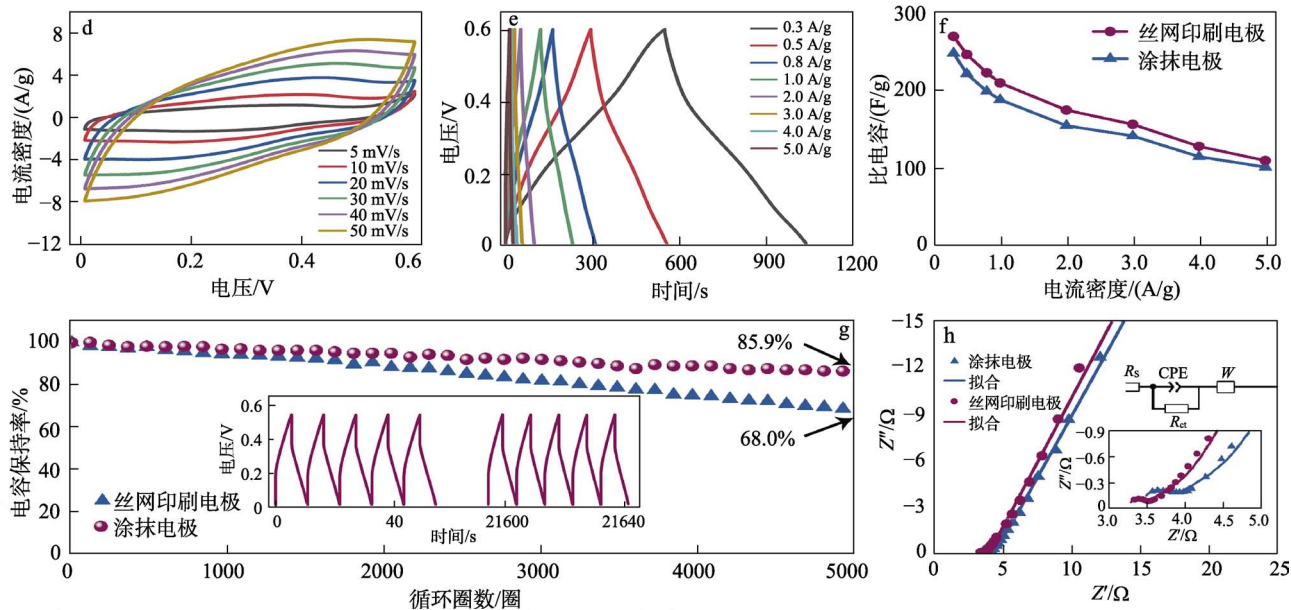


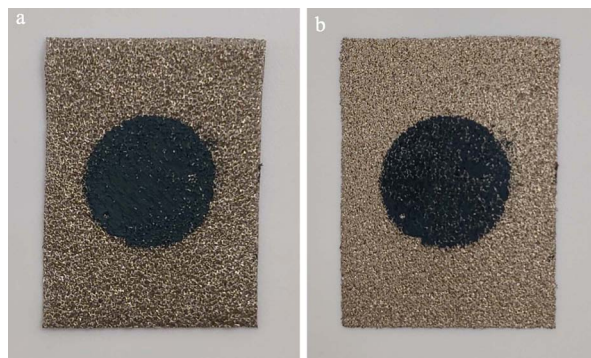
图 4 丝网印刷电极和涂抹电极在 0.3 A/g 电流密度下的 GCD 曲线 (a); 丝网印刷电极在不同扫描速率下的 CV 曲线 (b); 丝网印刷电极在不同电流密度下的 GCD 曲线 (c); 涂抹电极在不同扫描速率下的 CV 曲线 (d); 涂抹电极在不同电流密度下的 GCD 曲线 (e); 丝网印刷电极和涂抹电极在不同电流密度下的倍率性能 (f); 丝网印刷电极和涂抹电极在 5.0 A/g 电流密度下的循环稳定性, 插图为初始和最后 5 圈的 GCD 曲线 (g); 丝网印刷电极和涂抹电极的 Nyquist 曲线, 插图分别为放大的高频区域和等效电路图 (h)

Fig. 4 GCD curves at 0.3 A/g of screen-printing and smear electrodes (a); CV curves at different scan rates of screen-printing electrode (b); GCD curves at different current densities of screen-printing electrode (c); CV curves at different scan rates of smear electrode (d); GCD curves at different current densities of smear electrode (e); Rate capability at different current densities of different electrodes (f); Cycling stability of different electrodes at 5.0 A/g, illustration shows the first and last 5 curves of GCD (g); Row and fitting Nyquist plots of different electrodes, and illustrations showing the enlarge high-frequency region and equivalent-circuit diagram, respectively (h)

2.3 超级电容器电化学性能分析

相较于涂抹工艺, 丝网印刷在制备电极方面具有较大的优势, 不仅制备的电极性能优异, 而且可利用机器进行大规模生产。鉴于此, 丝网印刷 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 圆片电极 (图 5), 压片后同时作为正极和负极, 以浓度为 1.0 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液作为电解质溶液, 组装对称型纽扣超级电容器 ($V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC), 其结构如图 6a 所示。为进一步确定最佳的电压窗, 在 30 mV/s 的扫描速率下, 测定 SSC 在不同电压窗下 (1.45~1.70 V) 的 CV 曲线, 其结果见图 6b。由图 6b 可知, 当电压窗从 1.45 V 增至 1.65 V 时, CV 曲线均表现出较好的重合性, 而当电压窗进一步增至 1.70 V 时, CV 曲线发生明显偏移, 因此, 选取 1.65 V 作为 SSC 的最佳电压。图 6c 为 SSC 在不同扫描速率下的 CV 曲线。由图 6c 可知, 曲线呈类矩形, 伴随有轻微的氧化还原峰; 随着扫描速率的增加, 曲线的形状未发生明显变化, 表现出较好的倍率性能。图 6d 为不同电流密度下的 GCD 曲线。由图 6d 可知, 所有的曲线近似三角形, 通过式 (1) 计算比电容, 当电流密度为 0.5、1.0、2.0、3.0 和 5.0 A/g 时, SSC 的比电容分别为 134.2、

128.7、118.7、92.7 和 57.5 F/g。结合式 (2) 和 (3) 计算其能量密度和功率密度, 结果见图 6e 和表 1。



a—未压片; b—压片

图 5 丝网印刷压片和未压片的圆片电极照片
Fig. 5 Photos of circle electrodes for screen-printed pressed and unpressed sheets

由图 6e 和表 1 可知, 组装的 $V_3O_7 \cdot H_2O // V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC 的最大能量密度和功率密度分别可达 51.0 W·h/kg (功率密度为 413.0 W/kg) 和 4125.0 W/kg (能量密度为 22.0 W·h/kg), 优于前期文献报道的钒基超级电容器。如 V_2O_5 SSC (能量密

度为 23.9 W·h/kg 时, 功率密度为 937.0 W/kg)^[36]、 V_2O_5 SSC (能量密度为 13.9 W·h/kg 时, 功率密度为 1250.0 W/kg)^[43]、 $V_2O_5//AC$ (活性炭) ASC (非对称超级电容器, 能量密度为 19.1 W·h/kg 时, 功率密度为 2300.0 W·h/kg)^[44]、 V_2O_5 SSC (能量密度为 4.7 W·h/kg 时, 功率密度为 789.0 W/kg)^[45]、PPy-VO_x-CMC (羧甲基纤维素) SSC (能量密度为 18.0 W·h/kg 时, 功率密度为 430.0 W/kg)^[46]、 V_2O_5/rGO (还原氧

化石墨烯) SSC (能量密度为 33.5 W·h/kg 时, 功率密度为 425.0 W/kg)^[47]。上述结果表明, 以 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒为电极材料, 组装的对称超级电容器具有优异的能量密度和功率密度, 结合丝网印刷, 可进一步提升其性能。此外, $V_3O_7 \cdot H_2O//V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC 经历 5000 次充放电循环后比电容仍可保持 91.2% (图 6f), 显示出良好的稳定性, 可适应复杂的使用环境, 有望在储能器件领域进行推广和应用。

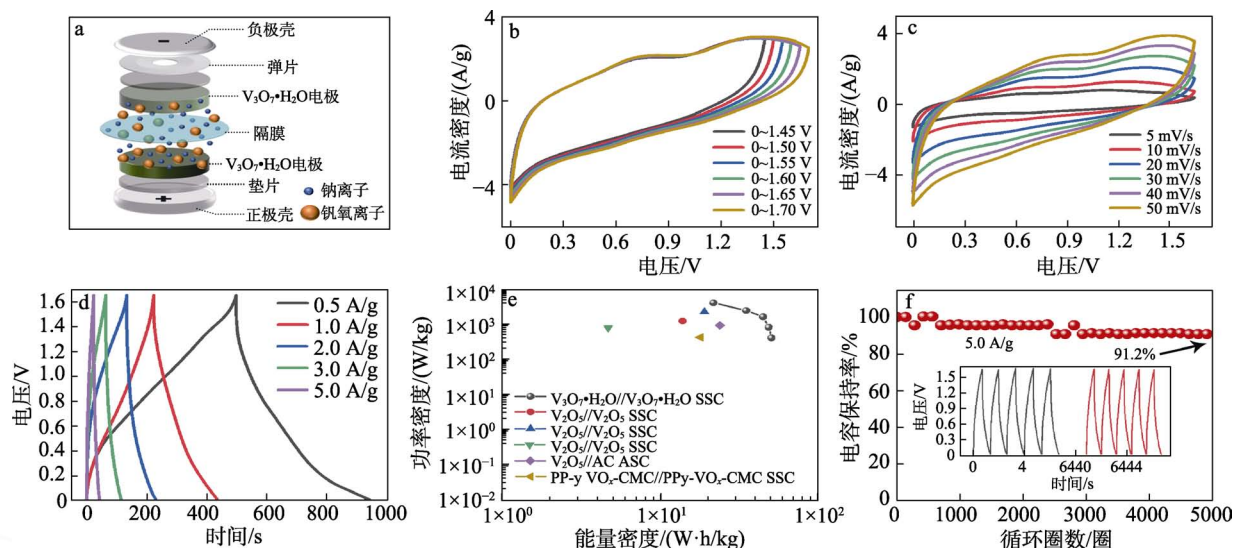


图 6 纽扣超级电容器拆解示意图(a); 不同电位在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线(b); 不同扫描速率下的 CV 曲线(c); 不同电流密度下的 GCD 曲线(d); 拉贡图(e); $V_3O_7 \cdot H_2O//V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC 在 5.0 A/g 电流密度下的循环稳定性, 插图为初始和最后 5 圈 GCD 曲线(f)

Fig. 6 Schematic diagram of coin supercapacitor disassembly (a); CV curves for SSC under different voltage windows at 30 mV/s (b); CV curves of SSC at different scan rates (c); GCD curves of SSC at different current densities (d); Ragone-plots (e); Cycle stability of $V_3O_7 \cdot H_2O//V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC at 5.0 A/g, illustration shows the first and last 5 curves of GCD (f)

表 1 不同超级电容器的能量密度和功率密度

Table 1 Energy density and power density of different supercapacitors

超级电容器	能量密度/ (W·h/kg)	功率密度/ (W/kg)	文献
$V_3O_7 \cdot H_2O$ SSC	51.0	413.0	本文
V_2O_5 SSC	23.9	937.0	[36]
V_2O_5 SSC	13.9	1250.0	[43]
$V_2O_5//AC$ ASC	19.1	2300.0	[44]
V_2O_5 SSC	4.7	789.0	[45]
PPy-VO _x -CMC SSC	18.0	430.0	[46]
V_2O_5/rGO SSC	33.5	425.0	[47]

3 结论

(1) 以 V_2O_5 为原料, 采用溶剂热法一步制备 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 。结果表明, V_2O_5 从不规则的块状结构转变为细长的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米棒; 单斜 V_2O_5 经过溶剂

热反应后晶体结构转变为单斜 $V_3O_7 \cdot H_2O$; 此外, XRD 谱图未出现明显杂峰, 表明制得的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纯度较高。

(2) 相较于涂抹工艺, 丝网印刷工艺制备的电极表现出优异的电化学性能, 在 0.3 A/g 的电流密度下比电容高达 268.0 F/g, 经过 5000 次充放电循环后电容保持率仍为 85.9%, 这主要是由于丝网印刷的电极表面的油墨分布均匀且致密。通过控制印版的目数, 还可对负载量进行有效调控。

(3) 通过丝网印刷电极组装后获得的纽扣超级电容器的最佳电压为 1.65 V, 在 0.5 A/g 电流密度下, 比电容达 134.2 F/g, 经过 5000 次循环充放电后电容保持率为 91.2% (5 A/g), 最大的能量密度和功率密度分别为 51.0 W·h/kg 和 4125.0 W/kg。

本研究为丝网印刷钒氧化物基超级电容器提供了实践的基础, 有望应用于便携式和微型化的储能器件领域。

参考文献:

- [1] MU S N, LIU Q R, KIDKHUNTHOD P, *et al.* Molecular grafting towards high-fraction active nanodots implanted in N-doped carbon for sodium dual-ion batteries[J]. *National Science Review*, 2021, 8(7): 178.
- [2] YI T F, SARI H M K, LI X Z, *et al.* A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105955.
- [3] MIAO L, DUAN H, ZHU D Z, *et al.* Boron "gluing" nitrogen heteroatoms in a prepolymerized ionic liquid-based carbon scaffold for durable supercapacitive activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 2714-2724.
- [4] GU Y Y, MIAO L, YIN Y, *et al.* Highly N/O co-doped ultramicroporous carbons derived from nonporous metal-organic framework for high performance supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32: 1491-1496.
- [5] MIAO L, SONG Z Y, ZHU D Z, *et al.* Ionic liquids for supercapacitive energy storage: A mini-review[J]. *Energy Fuel*, 2021, 35: 8443-8455.
- [6] LI C, ZHANG X, LV Z S, *et al.* Scalable combustion synthesis of graphene-welded activated carbon for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128781.
- [7] XIE K, QIN X T, WANG X Z, *et al.* Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(3): 347-352.
- [8] ALAM A, SAEED G, LIM S. Screen-printed activated carbon/silver nanocomposite electrode material for a high-performance supercapacitor[J]. *Materials Letters*, 2020, 273: 127933.
- [9] FARAJI S, ANI F N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 823-834.
- [10] LIAO L, JIANG D, ZHENG K, *et al.* Industry-scale and environmentally stable $Ti_3C_2T_x$ MXene based film for flexible energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2103960.
- [11] FU H, ZHANG A, JIN F, *et al.* Origami and layered-shaped ZnNiFe-LDH synthesized on $Cu(OH)_2$ nanorods array to enhance the energy storage capability[J]. *Colloid Interf Sci*, 2022, 607: 1269-1279.
- [12] CAO Z Y, WEI B Q. A perspective: Carbon nanotube macro-films for energy storage[J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2013, 6(11): 3183-3201.
- [13] HUANG J W (黄继伟), QIAN X R (钱学仁), AN X H (安显慧), *et al.* Research progress of flexible oxide electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2019, 50(8): 8040-8050.
- [14] LEE S W, KWON S, KIM K M, *et al.* Preparation of carbon nanowall and carbon nanotube for anode material of lithium-ion battery[J]. *Molecules*, 2021, 26(22): 6950.
- [15] MOPOUNG S, SITTHIKHANKAEW R, MINGMOON N. Preparation of anode material for lithium battery from activated carbon[J]. *International Journal of Renewable Energy Development*, 2020, 10(1): 91.
- [16] YU K F, WANG Y, WANG X F, *et al.* Preparation of porous carbon anode materials for lithium-ion battery from rice husk[J]. *Materials Letters*, 2019, 253: 405-408.
- [17] YANG J H, SAGAR R U R, ANWAR T, *et al.* Graphene foam as a stable anode material in lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(4): 5226-5234.
- [18] GAN X L (甘学琴). Study on preparation and zinc-ion batteries performance of vanadium oxide electrode materials[D]. Wuhan: Central China Normal University (华中师范大学), 2022.
- [19] HUANG W D (黄文达), GAO S K (高绍康), WEI M D (魏明灯). Synthesis of $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanoribbons and their electrochemical measurements[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition) (华南师范大学学报: 自然科学版)*, 2009, (S1): 140-142.
- [20] GAO S K, CHEN Z J, WEI M D, *et al.* Single crystal nanobelts of $V_3O_7 \cdot H_2O$: A lithium intercalation host with a large capacity[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(3): 1115-1118.
- [21] LU Z L (鲁中良), LI J (李坚), LI S (李赛), *et al.* Research progress in design and manufacture of graphene 3D electrodes based on 3D printing technology[J]. *Journal of Mechanical Engineering (机械工程学报)*, 2021, 57(23): 169-181.
- [22] ZHANG Y (张勇), YANG J (杨净), YAN X H (闫新华), *et al.* Research progress in preparing nickel cobalteelectrode material by electrodeposition[J]. *Battery Bimonthly (电池)*, 2021, 51(3): 305-309.
- [23] BAO Q L, WU J H, FAN L Q. Electrodeposited $NiSe_2$ on carbon fiber cloth as a flexible electrode for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26: 1252-1259.
- [24] PUJARI R B, LOKHANDE A C, YADAV A A, *et al.* Synthesis of MnS microfibers for high performance flexible supercapacitors[J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 510-517.
- [25] YUN X W, XIONG Z Y, TU L, *et al.* Hierarchical porous graphene film: An ideal material for laser-carving fabrication of flexible micro-supercapacitors with high specific capacitance[J]. *Carbon*, 2017, 125: 308-317.
- [26] CATARINEU N R, LIN D, ZHU C, *et al.* High-performance aqueous zinc-ion hybrid capacitors based on 3D printed metal-organic framework cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142544.
- [27] TU Q, LI X R, XIONG Z Y, *et al.* Screen-printed advanced all-solid-state symmetric supercapacitor using activated carbon on flexible nickel foam[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 105211.
- [28] ZHOU Y Y, QIU Z F, LV M K, *et al.* Preparation and characterization of V_2O_5 macro-plates[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(19/20): 4073-4075.
- [29] TU Q, ZHANG Q, SUN X Y, *et al.* Construction of three-dimensional nickel-vanadium hydroxalcite with ball-flower architecture for screen-printed asymmetric supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156347.
- [30] EVANS G P, POWELL M J, JOHNSON I D, *et al.* Room temperature vanadium dioxide-carbon nanotube gas sensors made *via* continuous hydrothermal flow synthesis sensor[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 255: 1119-1129.
- [31] REDDY C V S, WALKER J E H, WICKER S S A, *et al.* Synthesis of VO_2 (B) nanorods for Li battery application[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(6): 1195-1198.
- [32] BEKE S, KÖRÖSI L, PAPP S, *et al.* XRD and XPS analysis of laser treated vanadium oxide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9779-9782.
- [33] MJEJRI I, ETTEYEB N, SEDIRI F. Hydrothermal synthesis of mesoporous rod-like nanocrystalline vanadium oxide hydrate $V_3O_7 \cdot H_2O$ from hydroquinone and V_2O_5 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013: 3335-3341.
- [34] MA J, WU Q S, CHEN Y J. An oxides-hydrothermal approach from bulky V_2O_5 powder to $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanoribbons or V_3O_7 nanoflowers in various ethanol/water mixed solvent[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(5): 1142-1147.

- peptide from *Neisseria meningitidis* on the bacteriophage T4 capsid surface[J]. *Infection and Immunity*, 1997, 65 (11): 4770-4777.
- [15] WU J M, TU C C, YU X L, *et al.* Bacteriophage T4 nanoparticle capsid surface SOC and HOC bipartite display with enhanced classical swine fever virus immunogenicity: A powerful immunological approach[J]. *Journal of Virological Methods*, 2007, 139 (1): 50-60.
- [16] REN Z J, TIAN C J, ZHU Q S, *et al.* Orally delivered foot-and-mouth disease virus capsid protomer vaccine displayed on T4 bacteriophage surface: 100% protection from potency challenge in mice[J]. *Vaccine*, 2008, 26 (11): 1471-1481.
- [17] TAO P, LI Q, SIVACHANDRA S B, *et al.* Bacteriophage T4 as a nanoparticle platform to display and deliver pathogen antigens: Construction of an effective anthrax vaccine[J]. *Recombinant Virus Vaccines: Methods and Protocols*, 2017, 1581: 255-267.
- [18] TAO P, MAHALINGAM M, ZHU J G, *et al.* A bacteriophage T4 nanoparticle-based dual vaccine against anthrax and plague[J]. *American Academy of Microbiology*, 2018, 9: e01926.
- [19] CHEN Z G, SUN L, ZHANG Z H, *et al.* Cryo-EM structure of the bacteriophage T4 isometric head at 3.3 Å resolution and its relevance to the assembly of icosahedral viruses[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114: E8184-E8193.
- [20] TAO P, MAHALINGAM M, KIRTLEY M L, *et al.* Mutated and bacteriophage T4 nanoparticle arrayed F1-V immunogens from *Yersinia pestis* as next generation plague vaccines[J]. *PLoS Pathog*, 2013, 9: e1003495.

(上接第 1091 页)

- [35] ZHOU X W, WU G M, WU J D, *et al.* Carbon black anchored vanadium oxide nanobelts and their post-sintering counterpart (V_2O_5 nanobelts) as high performance cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(9): 3973-3982.
- [36] KARADE S S, LALWANI S, EUM J H, *et al.* Coin cell fabricated symmetric supercapacitor device of two-steps synthesized V_2O_5 nanorods[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 864: 114080.
- [37] CHENG S Q, WENG X F, WANG Q N, *et al.* Defect-rich BN-supported Cu with superior dispersion for ethanol conversion to aldehyde and hydrogen[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(4): 1092-1100.
- [38] LI Y M (李艳梅), HAO G D (郝国栋), CUI P (崔平) *et al.* Research progress of electrode material for supercapacitor[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2020, 37(1): 17-33.
- [39] LI M, AI T T, KOU L J, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of V_2O_5 nanosheets for supercapacitor[J]. *Aip Advances*, 2022, 12(5): 055203.
- [40] SONG W M (宋伟明), XU L Y (徐立洋), SUN L (孙立), *et al.* Synthesis of MCM-41 mesoporous carbon materials and their electrochemical performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(2): 128-133.
- [41] ZHANG Y L (张亚利), SUN D T (孙典亭), GUO G L (郭国霖), *et al.* Transfer rule of equivalent circuits of similar plots on the impedance complex plane and on the capacitance complex plane for an AC impedance measurement (Π)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2000(7): 1086-1092.
- [42] LIU H L, YU T T, SU D Q, *et al.* Ultrathin Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with enhanced supercapacitor performance[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 14395-14400.
- [43] PENG C Y, JIN M M, HAN D, *et al.* Structural engineering of V_2O_5 nanobelts for flexible supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2022, 320: 132391.
- [44] JAIN A, MANIPPADY S R, TANG R, *et al.* Vanadium oxide nanorods as an electrode material for solid state supercapacitor[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 21024.
- [45] HOU Z Q, YANG Z G, GAO Y P, *et al.* Synthesis of vanadium oxides nanosheets as anode material for asymmetric supercapacitor[J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(11): 2849-2857.
- [46] KARACA E, PEKMEZ K, PEKMEZ N Ö. Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 379-391.
- [47] LIU H J, ZHU W L, LONG D F, *et al.* Porous V_2O_5 nanorods/reduced graphene oxide composites for high performance symmetric supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 383-392.