



VO₂/C-TiO₂ 纳米管复合阵列的制备及其 超电容性能

贾成龙¹, 王文芳^{1,2}, 王 岩^{1,2}, 崔接武^{1,2}, 秦永强^{1,2}, 张 勇^{1,2}, 吴玉程^{1,2}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘 要: 在阳极氧化法制备有序 TiO₂ 纳米管阵列(TiO₂ NTAs)的基础上, 通过气氛保护退火实现碳改性处理(C-TiO₂ NTAs), 并进一步采用水浴沉积工艺可控制备 VO₂/C-TiO₂ 纳米管复合阵列(VO₂/C-TiO₂ NTAs)。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电镜(FESEM)和场发射透射电镜(TEM)对 VO₂/C-TiO₂ NTAs 的物相、成分和形貌进行表征, 利用循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)以及电化学阻抗谱(EIS)测试 VO₂/C-TiO₂ NTAs 的超电容性能。结果表明: 在浓度为 0.01 mol/L 的 VOSO₄ 溶液中 90 °C 沉积 3 h, VO₂/C-TiO₂ NTAs 的比电容最佳, 当电流密度为 1 A/g、比电容为 316 F/g, 且经过 1000 次恒电流循环充放电后, 其电容保持率为 82%。

关键词: VO₂ 纳米颗粒; TiO₂ 纳米管阵列; 水浴沉积; 超电容性能

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1632-11

中图分类号: TB34

文献标志码: A

超级电容器, 又称为电化学电容器, 是介于传统电容器与电池的一种高效实用的新型储能装置, 具有比传统电容器更高的能量密度以及比电池更大的功率密度和更长的使用寿命^[1]。此外超级电容器还具有充放电速率快, 使用温度范围宽, 经济环保的优点, 因此超级电容器在便携式电子设备、混合电动车和国防科技等领域都有广泛的应用^[2-3]。电极材料是决定超级电容器性能的两大关键因素之一, 电极材料的研究也已成为超级电容器研究的主要方面^[4-5]。电极材料可以分为 3 类: 碳材料、过渡族金属氧化物和导电聚合物。碳材料(活性炭、碳纳米管、石墨烯等)以在电极与电解液界面上离子可逆吸附形成的双电层实现电荷存储; 而过渡族金属氧化物(RuO₂、MnO₂、Co₃O₄ 等)和导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯等)主要以在电极表面或体相中发生快速的电化学氧化还原反应来存储电荷^[6-11]。

TiO₂ 纳米管阵列化学稳定性好、比表面积大以及高度有序的纳米管结构作为电荷传递的通道, 有利于电解质离子在电极/电解液界面上的快速传递。因此, TiO₂ 纳米管阵列在超级电容器电极材料上的应用吸引了国内外研究人员的关注^[12-17]。但是, TiO₂ 纳米管阵

列比电容小于其他金属氧化物(MnO₂ 和 RuO₂), 为了提高 TiO₂ 钛纳米管阵列的超电容性能, 研究者采取一系列措施, 比如氢化处理, 过渡族金属氧化物或导电聚合物与 TiO₂ 纳米管复合^[18-20]等。2012 年, LU 等^[21]通过在氢气气氛中热处理方法进行 TiO₂ 纳米管阵列的氢化改性, 与未氢化的 TiO₂ 纳米管相比, 氢化后 TiO₂ 纳米管由于电导率与表面羟基密度的增大, 比电容提高了 40 倍, 表现出更好的电容性能。GAO 等^[22]在 2015 年以 TiO₂ 纳米管阵列吸附的乙二醇为碳源, 实现了 TiO₂ 纳米管阵列的表面碳层包覆, 认为高电导率的碳可以显著提高 C-TiO₂ 纳米管阵列的比电容, 并且 C-TiO₂ 纳米管阵列是负载其他高比电容材料(RuO₂)的 3D 载体。QIN 等^[23]先制备了电化学掺杂 TiO₂ 纳米管, 再通过电沉积法制备了 Cu₂O/TiO₂ 纳米管复合电极, 复合电极具有良好的电化学性能, Cu₂O/TiO₂ 复合电极在 0.2 A/g 电流密度下, 比电容为 198.7 F/g。钒氧化物作为过渡族金属氧化物的一种, 存在多种价态, 易于合成, 且具有较高的理论比电容和较宽的电势窗口^[24-27]。ZHANG 等^[28]通过水热方法制备了 VO₂/C 核壳复合材料, 在 0.2 A/g 电流密度下, 该电极材料的比电容为 203 F/g。二氧化钒作为电极材料能够在电解液

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302060, 51402081); 安徽省自然科学基金资助项目(1608085QE105); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(JZ2016HGTB0719)

收稿日期: 2016-06-17; **修订日期:** 2016-11-15

通信作者: 王文芳, 副教授; 电话: 13965040513; E-mail: wwfw589@163.com

中发生氧化还原反应产生赝电容, 同时其层状结构也能够有利于离子的插入产生额外的插层电容进一步提高其比容量。因此, 将二氧化钒纳米颗粒沉积到二氧化钛纳米管, 能够有效提高二氧化钛纳米管的超电容性能。

本文作者以电化学阳极氧化工艺制备了有序 TiO_2 NTAs, 并通过 Ar 气氛保护退火实现了 TiO_2 NTAs 的碳改性处理, 然后进一步采用水浴沉积与热处理工艺将 VO_2 沉积到 C- TiO_2 NTAs。其中 C 有高比面积以及高的导电性; VO_2 作为活性物质提供较大的赝电容。 TiO_2 纳米管, C 和 VO_2 的协同作用有望使 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 表现出良好的超电容性能。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 钛片预处理

将高纯钛片(纯度为 99.7%, 厚度为 0.1 mm)剪成 $1.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的薄片, 依次放在丙酮、无水乙醇和去离子水中分别超声清洗 15 min, 清洗好的钛片放入烘箱中烘干待用。

1.1.2 C- TiO_2 NTAs 制备

在自制的电解槽中, 以钛片作为阳极, 石墨作为阴极, 两极相互平行地放置在含有 0.25 mol/L NH_4F 、7% H_2O (体积分数)的乙二醇溶液中。将电压缓慢的调到 60 V, 在 60 V 的氧化电压下反应 6 h。反应结束后, 取出制备的 TiO_2 NTAs 在乙二醇中超声清洗去除表面的絮状物质。将清洗烘干后的 TiO_2 NTAs 放入管式炉中, 在氩气气氛中 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 2 h, 升温速度为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.1.3 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的制备

室温下配置 0.01 mol/L VOSO_4 和 0.04 mol/L 尿素混合溶液, 接着将制备的 C- TiO_2 NTAs 浸没到溶液中, 再将装有溶液与 C- TiO_2 NTAs 的容器放置到温度为 90 $^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中, 分别沉积 1、2、3、4 h, 所对应的样品分别记作 VO_2/TiO_2 NTAs-1、 VO_2/TiO_2 NTAs-2、 VO_2/TiO_2 NTAs-3、 VO_2/TiO_2 NTAs-4。取出制备的复合阵列, 用去离子水冲洗样品表面 3 次去除表面残留物, 烘干。最后将烘干的样品放入管式炉中, 在氩气气氛中 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 2 h, 升温速度为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为了比较, 将空气气氛中退火的 TiO_2 NTAs 在相同混合溶液中沉积 3 h 制备 VO_2/TiO_2 纳米管阵列(VO_2/TiO_2 NTAs-3)。

1.2 样品表征

C- TiO_2 NTAs 和 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的形貌采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi, SU8020)和场发射透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100)表征, 样品的物相和成分采用 X 射线衍射仪(XRD, Regaku, D/MAX2500V, Cu- K_α 波长 0.15418 nm)、显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman, HORIBA JOBIN YVON, HR Evolution, 激发波长 532 nm)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo, ESCALAB250)表征。

1.3 电化学性能测试

采用 CHI760E 电化学站, 在以 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 为工作电极、Ag/AgCl 电极为参比电极和铂丝为对电极的三电极体系的装置中, 测试 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的循环伏安(CV)曲线, 恒电流充放电(GCD)曲线以及电化学阻抗谱(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

利用场发射扫描电子显微镜对水浴沉积 VO_2 前后的 C- TiO_2 NTAs 的微观形貌进行分析, 其结果如图 1 所示。图 1(a)和(b)所示为 C- TiO_2 NTAs 正面和侧面的 FESEM 像。由图 1(a)和(b)可以看出, TiO_2 NTAs 表面平整, 管径分布均匀, 平均半径大小为 140 nm, 管与管之间存在间隙且排列整齐。图 1(c)~(f)所示为水浴沉积时间为 1、2、3 和 4 h 得到的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 FESEM 的正面图和相应的侧面图(内嵌图)。从图 1(c)~(f)中可以看出, VO_2 能够沉积到 C- TiO_2 NTAs 上, 且随着沉积时间的延长, VO_2 纳米颗粒的尺寸和含量也增大。

2.2 TEM 分析

图 2(a)进一步分析了 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3 的 TEM 像, 与侧面图一样, VO_2 沉积在 TiO_2 NTAs 管壁。图 2(b)是对应选区的高分辨图, 晶面间距为 0.352 nm 的晶面对应锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面, 晶面间距为 0.322 nm 的晶面对应 VO_2 的(011)晶面^[29]。图 3(b)~(e)所示为 C、O、Ti、V 4 种元素分布图, 结果表明样品是 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs。图 4 所示为对应图 2(a)选区位置的 EDX 谱, 从图 4 中可知, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 中只有 C、O、Ti 和 V 4 种元素, C 和 V 的质量分数为 10.97%与 3.50%。

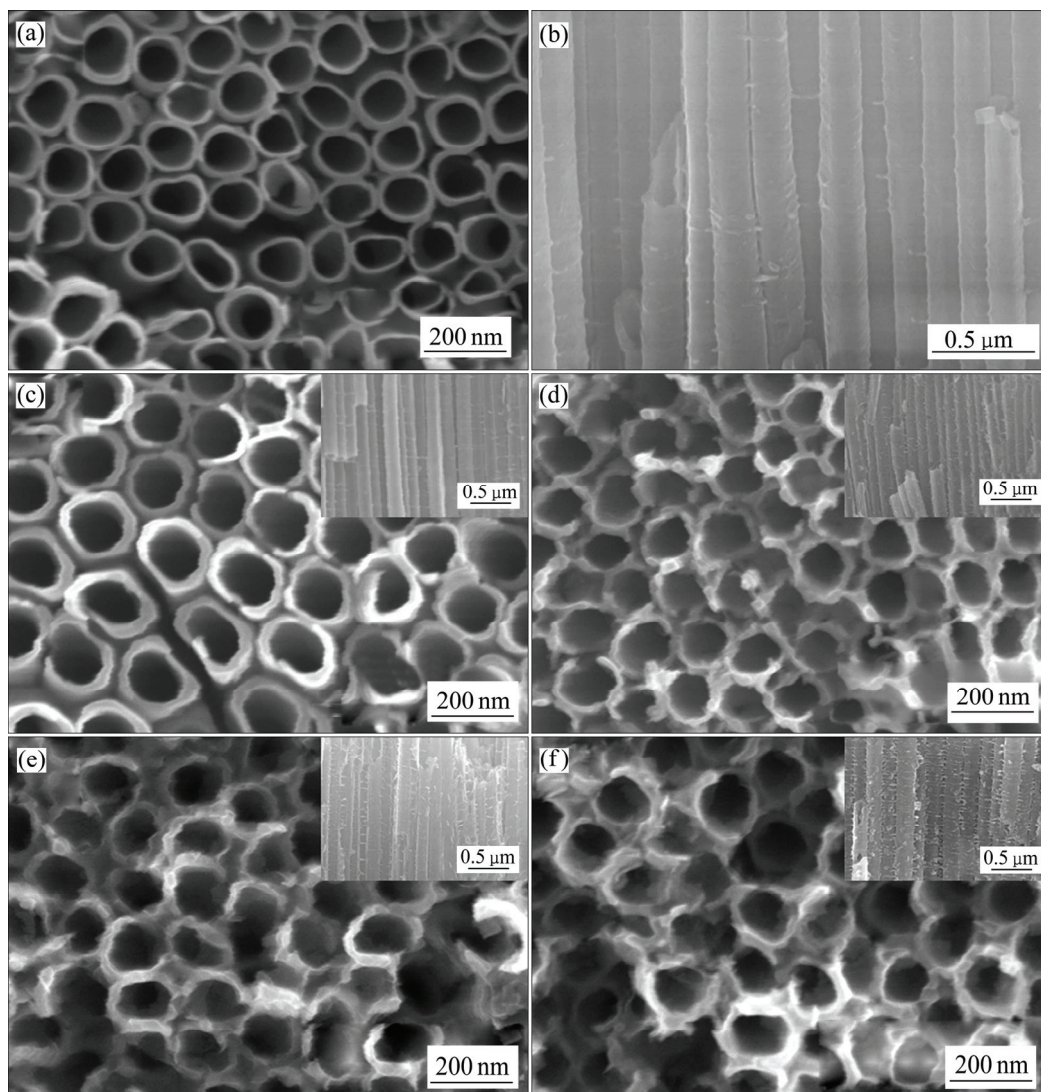


图1 C-TiO₂ NTAs 与不同沉积时间制备的 VO₂/C-TiO₂ NTAs 的 FESEM 像

Fig. 1 FESEM images of C-TiO₂ NTAs and VO₂/C-TiO₂ NTAs fabricated for different deposition time: (a) Top view, C-TiO₂ NTAs; (b) Lateral view, C-TiO₂ NTAs; (c) Later view, VO₂/TiO₂ NTAs-1; (d) Later view, VO₂/TiO₂ NTAs-2; (e) Later view, VO₂/TiO₂ NTAs-3; (f) Later view, VO₂/TiO₂ NTAs-4

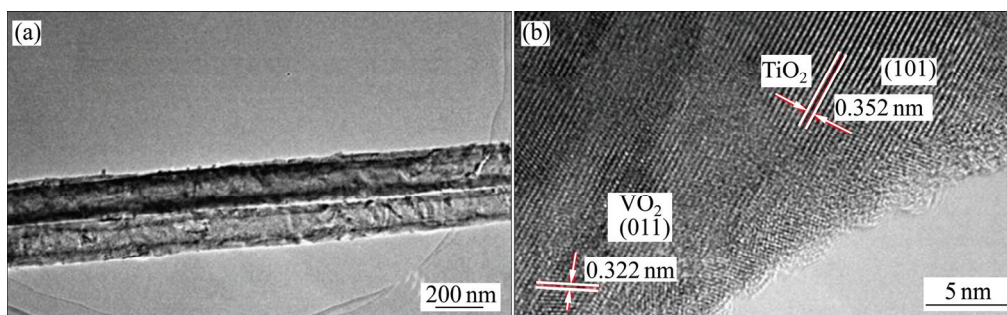


图2 VO₂/C-TiO₂ NTAs-3 的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of VO₂/C-TiO₂ NTAs-3: (a) TEM; (b) HRTEM

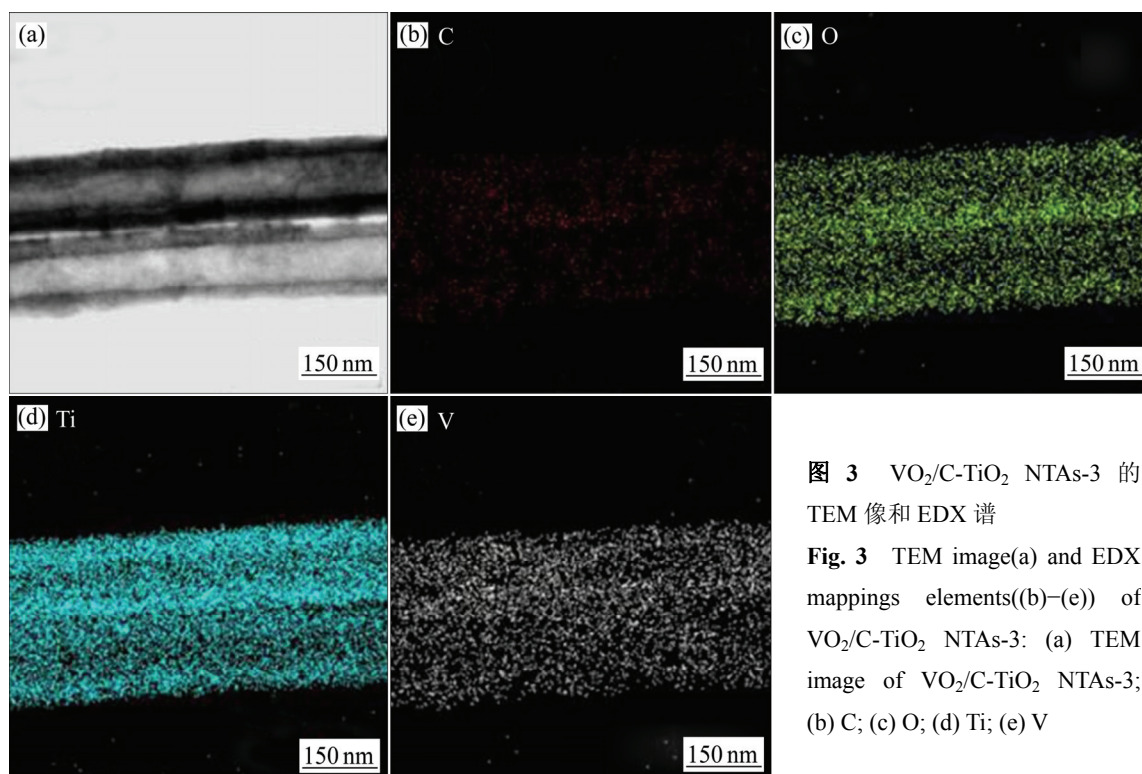


图 3 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3 的 TEM 像和 EDX 谱

Fig. 3 TEM image(a) and EDX mappings elements((b)–(e)) of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3: (a) TEM image of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3; (b) C; (c) O; (d) Ti; (e) V

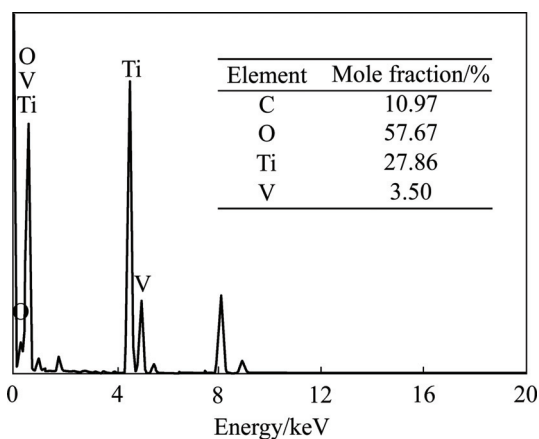


图 4 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3 的 EDS 谱

Fig. 4 EDS spectrum of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3

2.3 XRD 分析

不同水浴沉积时间制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 XRD 谱如图 5 所示。从图 5 可以看出,除了 40.2° 和 52.8° 的峰来源于 Ti 金属基底外,其他的峰与锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰(JCPDF No.21—1272)一致,表明经过退火后的 TiO_2 NTAs 晶型是锐钛矿结构。但是,在 XRD 谱中没有观察到 VO_2 的特征衍射峰,这可能由于沉积在 C- TiO_2 NTAs 上的 VO_2 的沉积量过少,因此,检测不到 VO_2 的特征峰^[30–31]。

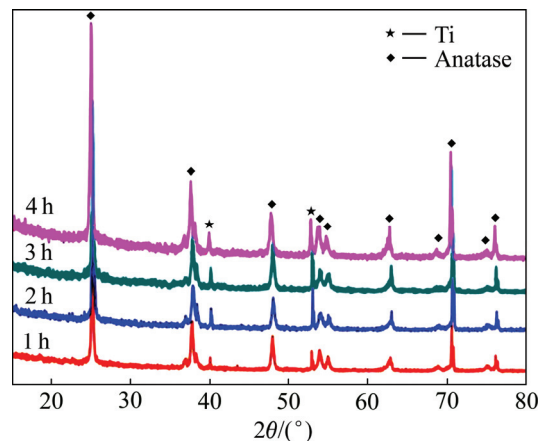


图 5 不同沉积时间制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs fabricated for different deposition time

2.4 Raman 分析

图 6 所示为 C- TiO_2 NTAs 和水浴沉积 3 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 Raman 谱。在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处分别观察到了碳材料的 D 峰和 G 峰,经过分析认为,这主要因为清洗 TiO_2 NTAs 时有一部分的乙二醇残留在纳米管表面,在氩气氛中退火,经过高温碳化,在纳米管表面包覆了一层薄薄的碳层^[32]。这一层碳具有提高 TiO_2 NTAs 的导电性能的作用^[22]。另外,

复合阵列中出现了 VO_2 的拉曼振动信号峰位, 282 cm^{-1} 对应于 V—O—V 键的弯曲振动, 497 cm^{-1} 对应于桥接的 V—O—O 键的弯曲振动, 692 cm^{-1} 对应于两个钒原子共接一个氧原子结合形成的二角锥形的 $\text{V}_2\text{—O}$ 键的拉伸振动, 877 cm^{-1} 和 992 cm^{-1} 对应于 V=O 键的拉伸振动^[33-34]。结果表明复合阵列中存在 VO_2 。

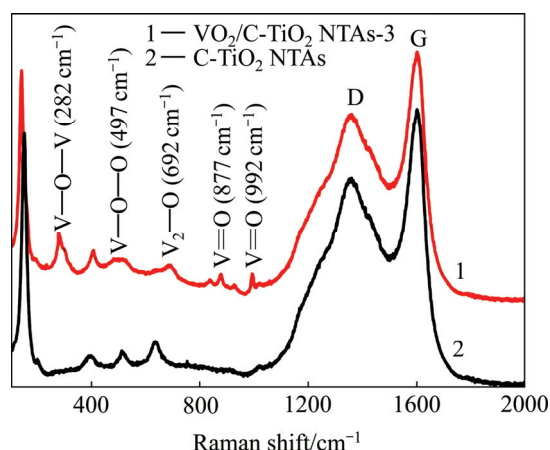


图6 C-TiO₂ NTAs 和 VO₂/C-TiO₂ NTAs-3 的 Raman 谱

Fig. 6 Raman spectra of C-TiO₂ NTAs and VO₂/C-TiO₂ NTAs-3

2.5 XPS 分析

图7所示为水浴沉积3 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 XPS 谱。从 XPS 全谱中可以看出, 样品中含有 C、Ti、O 和 V 4 种元素。图7(b)所示为 Ti 2p 精细 XPS 谱, 在结合能为 464.9 eV 和 459.1 eV 处的两个衍射峰对应 Ti^{4+} 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 的结合能, 在结合能为 464.7 eV 和 460.1 eV 的一对峰对应 Ti^{3+} 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 的结合能, 结果表明, Ti 以 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 两种价态形式存在。图7(c)所示为 V 2p 精细 XPS 谱, 在结合能为 517.2 eV 和 524.4 eV 处的一对峰分别对应 V^{4+} 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2} 的结合能, 证明样品中存在 V^{4+} 价态的 V 的氧化物^[35]。O 1s 的精细 XPS 谱如图7(d)所示, 在结合能为 530.6 eV 出的峰为 Ti—O 和 V—O 键中的氧原子, 而在 531.9 eV 的峰归因于 Ti—OH 中的 O 原子^[36]。

2.6 比表面积分析

采用 BET 法, 由氮气吸附等温线计算样品的比表面积。但由于 TiO₂ NTAs 与 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 从 Ti 片基底上剥离困难, 所以根据本课题组已发表文章^[37], 计算相对比表面积, 计算式为

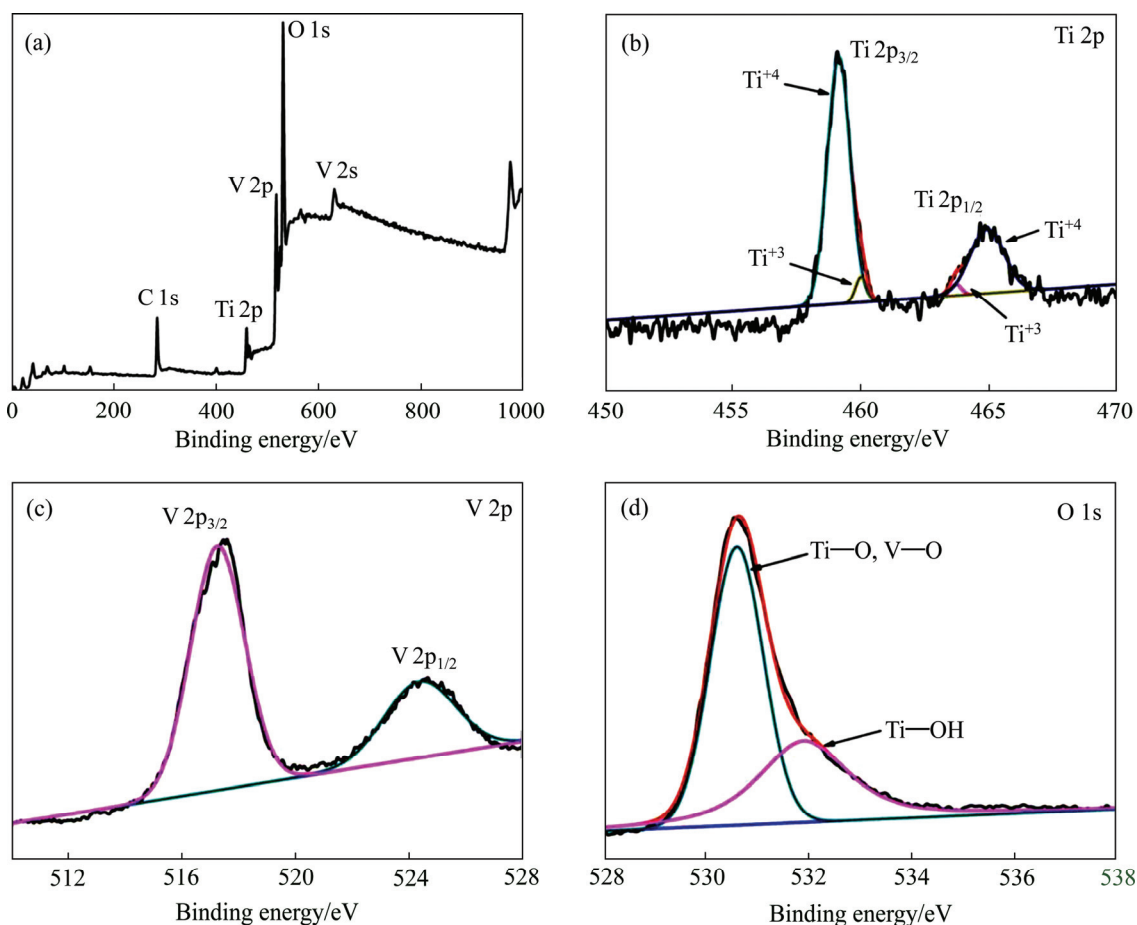


图7 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3 的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs: (a) Survey; (b) Ti 2p; (c) V 2p; (d) O 1s

$$S_r = \frac{Sm_0}{S_0}$$

式中: S_r 是相对比表面积, m^2/cm^2 ; S 是比表面积, m^2/g ; m_0 是除去未阳极氧化 Ti 片后样品的质量, g ; S_0 是样品的面积, cm^2 。C-TiO₂ NTAs 和不同沉积时间制备 VO₂/C-TiO₂ NTAs 的相对比表面积如表 1 所示。沉积 3 h 的 VO₂/C-TiO₂ NTAs 的相对比表面积最大, 最终的电容性能也最好。与 VO₂/C-TiO₂ NTAs-3 相比, VO₂/C-TiO₂ NTAs-4 的相对比表面积减小, 导致其比电容也减小。

2.7 CV 分析

图 8 所示为水浴沉积时间 1、2、3、4 h 制备的 VO₂/C-TiO₂ NTAs 与 VO₂/TiO₂ NTAs-3 的循环伏安曲线

线, 电解液为 1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液, 电位窗口为 -0.6~0.4 V(vs Ag/AgCl), 扫描速度从 10 到 100 mV/s。从图 8 中可以看出, CV 曲线接近对称, 且随着扫描

表 1 C-TiO₂ NTAs 和不同沉积时间制备 VO₂/C-TiO₂ NTA 的相对比表面积

Table 1 Relative specific surface area of C-TiO₂ NTAs and VO₂/C-TiO₂ NTAs fabricated with different deposition time

Sample	Relative specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$)
C-TiO ₂ NTAs	0.1187
VO ₂ /C-TiO ₂ NTAs-1	0.0974
VO ₂ /C-TiO ₂ NTAs-2	0.0831
VO ₂ /C-TiO ₂ NTAs-3	0.1625
VO ₂ /C-TiO ₂ NTAs-4	0.1549

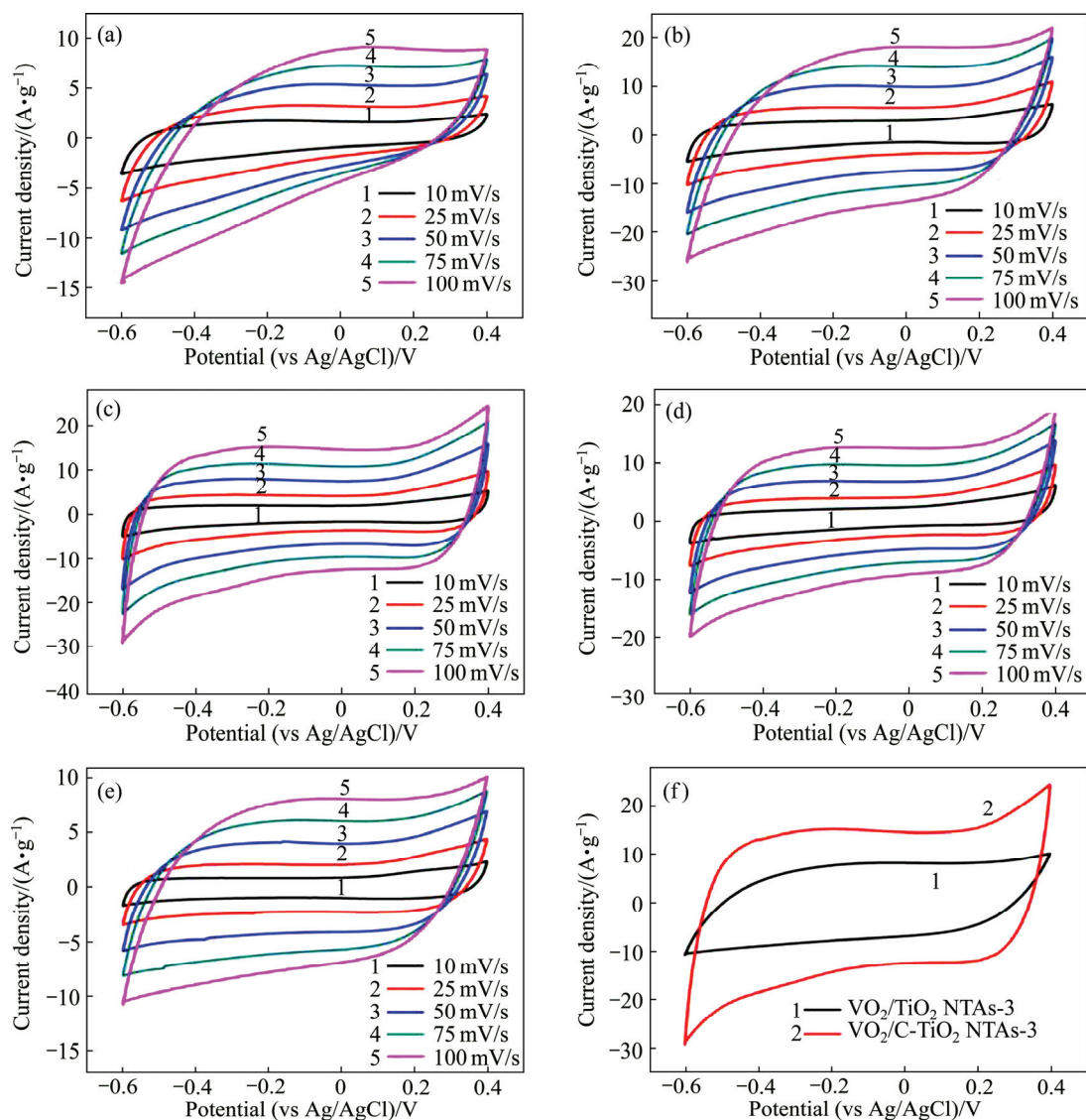


图 8 不同沉积时间制备的 VO₂/C-TiO₂ NTAs 和 VO₂/TiO₂ NTAs-3 的 CV 曲线

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of VO₂/C-TiO₂ NTAs fabricated for different deposition time and VO₂/TiO₂ NTAs-3: (a) VO₂/C-TiO₂ NTAs-1; (b) VO₂/C-TiO₂ NTAs-2; (c) VO₂/C-TiO₂ NTAs-3; (d) VO₂/C-TiO₂ NTAs-4; (e) VO₂/TiO₂ NTAs-3; (f) CV curves of VO₂/TiO₂ NTAs and VO₂/C-TiO₂ NTAs at scan rate of 100 mV/s

速度的增大(10 mV/s 到 100 mV/s), 所有曲线都保持了较好的矩形特性, 这说明制备的复合阵列具有非常好的反应动力学性质和可逆性, 表现出良好的电容性能。

2.8 GCD 分析

图 9 所示为水浴沉积时间 1、2、3、4 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 与 VO_2/TiO_2 NTAs-3 的恒电流充放电曲线, 电解液为 1 mol/L Na_2SO_4 水溶液, 电位窗口

为 $-0.6 \sim 0.4$ V(vs. Ag/AgCl), 电流密度从 1 到 10 A/g。从图 9 中可以看出, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的充放电曲线对称性非常好, 说明其具有很好的电化学可逆性。根据恒电流充放电计算比电容的公式为^[38]

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

式中: C 是比电容, F/g; I 为放电电流, A; m 是活性

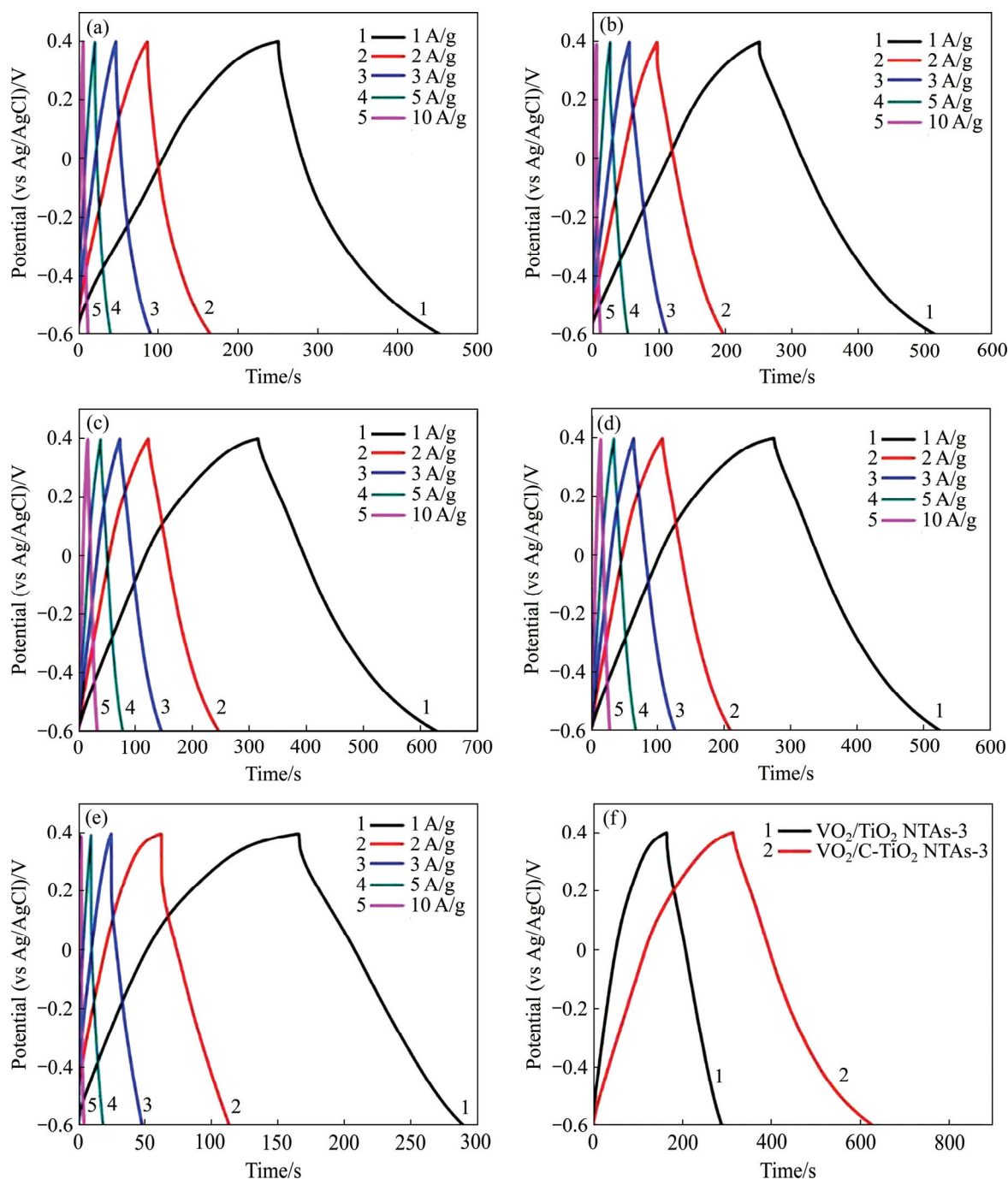


图 9 不同沉积时间制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 和 VO_2/TiO_2 NTAs-3 的充-放电曲线

Fig. 9 Galvanostatic charge-discharge curves of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs fabricated for different deposition time: (a) $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-1; (b) $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-2; (c) $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3; (d) $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-4; (e) VO_2/TiO_2 NTAs-3; (f) GCD curves of VO_2/TiO_2 NTAs and $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs at current density of 1 A/g

物质的质量, g; Δt 是放电时间, s; ΔV 是电压窗口, V。通过计算得出 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-1, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-2, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-4 和 VO_2/TiO_2 NTAs-3 在电流密度 1 A/g 时的比电容分别为 203.1、268.9、316.0、252.2、124.3 F/g。比较可知, 3 h 沉积制备的复合阵列的比电容最大; 沉积时间 1、2、3 h 制备的复合阵列的比电容逐渐增大, 这主要由于随着时间增加, VO_2 沉积量增加, 比电容大小相应增大。但是沉积时间超过 3 h 后, VO_2 沉积量过多, 导致作为电子传输通道的 TiO_2 NTAs 被堵住使得电极和电解液之间的电子传输效率减弱, 从而降低了电极的电容性能。

从 YU 等^[37]的研究中可看出, C- TiO_2 NTAs 在 35 mA/g 的电流密度下比电容达到 1.55 F/g。与 C- TiO_2 NTAs 和 VO_2/TiO_2 NTAs-3 相比, $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs-3 电化学性能得到较大提高, 可归因于 TiO_2 NTAs、高导电性的 C 和具有高容量的 VO_2 之间的相互协同作用。C- TiO_2 NTAs 作为电子的传输通道, 向 VO_2 传递电子, 且提供了一定的双电层电容, 而 VO_2 向复合阵列提供了大的赝电容。

2.9 EIS 分析

超级电容器电极的阻抗一般由高频区的半圆和低频区的直线构成, 高频区的半圆直径表示电荷传输反应引起的电荷转移电阻, 低频区的直线表示电解液中离子在电极界面扩散所引起的阻抗。图 10 所示为 C- TiO_2 NTAs 和水浴沉积 3 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 EIS 谱。 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 在高频区的半圆直径较大, 表明复合物的电荷转移电阻较大。高比容量、低导电性的 VO_2 沉积到 C- TiO_2 NTAs 阵列, 虽然致使复合阵列的导电性能下降, 但是 VO_2 和 C- TiO_2 NTAs

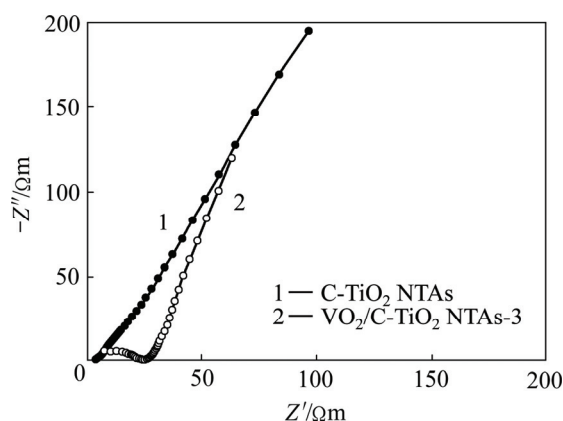


图 10 C- TiO_2 NTAs 和 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的 EIS 谱

Fig. 10 Electrochemical impedance spectroscopy plots of C- TiO_2 NTAs and $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs

的协同作用使复合阵列表现出较大的比电容^[39]。

2.10 循环稳定性分析

长时间循环稳定性是衡量电极材料超电容性能的一个重要标准。LIANG 等^[40]通过溶胶凝胶法制备了 VO_2 /碳纳米管材料作为电极材料, 经过 200 次恒电流循环充放电后, 比电容为初始值的 70.1%。图 11 所示为水浴沉积 3 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 在 5 A/g 电流密度下的恒电流循环充放电结果。从图 11 可以看出, 在开始的 200 圈过程中, 电容保持率减少, 但经过 1000 圈恒电流循环充放电, 电容保持率为 82%。结果表明: $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 具有良好的循环稳定性, 主要因为 TiO_2 NTAs 阵列作为集流体和载体, 为 VO_2 的附着提供良好的纳米管结构, 进而提高了电极材料的循环稳定性。

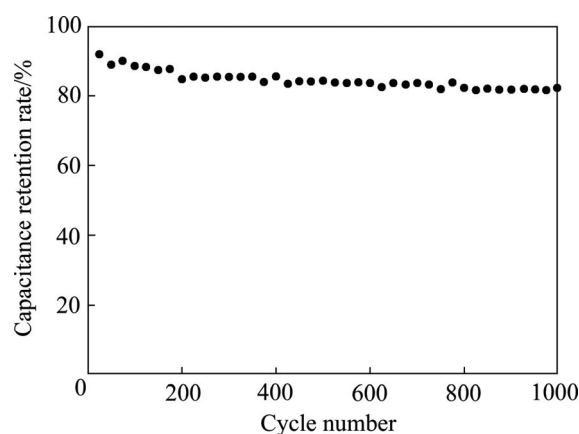


图 11 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 在电流密度 5 A/g 下的循环稳定性

Fig. 11 Cycling stability of $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs at current density of 5 A/g

3 结论

1) 通过阳极氧化法结合氩气气氛保护退火制备了有序 C- TiO_2 NTAs, 进一步采用水浴沉积与热处理工艺将 VO_2 沉积到 C- TiO_2 NTAs 上制备 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs。

2) 分别利用 XRD、XPS、FESEM 等测试方法和电化学测试对 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 进行了表征和超电容性能研究。

3) 水浴沉积时间 3 h 制备的 $\text{VO}_2/\text{C-TiO}_2$ NTAs 的比电容最大, 在 1 A/g 的电流密度下比电容为 316 F/g 且经过 1000 次恒电流循环充放电, 电容保持率为 82%。

REFERENCES

- [1] MARTIN W, BRODD R J. What are batteries, fuel cell and supercapacitor[J]. Chemical Reviews, 2004, 104: 4245–4269.
- [2] SHAO Yuan-long, EL-KADY M F, WANG L J, ZHANG Qing-hong, LI Yao-gang, WANG Hong-zhi, MOUSAVI M F, KANER R B. Graphene-based materials for flexible supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 3639–3665.
- [3] BEIDAGHI M, GOGOTSI Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 867–884.
- [4] ZHONG Cheng, DENG Yi-da, HU Wen-bin, QIAO Jin-li, ZHANG Lei, ZHANG Jiu-jun. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(21): 7484–7539.
- [5] WANG Guo-ping, ZHANG Lei, ZHANG Jiu-jun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797–828.
- [6] GONZALEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, MYSYK R. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1189–1206.
- [7] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1–12.
- [8] ZHANG Li-li, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520–2531.
- [9] ZHI Ming-jia, XIANG Cheng-cheng, LI Jiang-tian, LI Ming, WU Nian-qiang. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review[J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 72–88.
- [10] DOU Yuan-yun, LUO Min, LIANG Sen, ZHANG Xue-ling, DING Xiao-yi, LIANG Bin. Flexible free-standing graphene-like film electrode for supercapacitors by electrophoretic deposition and electrochemical reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1425–1433.
- [11] ZHANG Shui-rong, HU Zhi-biao, LIU Kai-yu, LIU Yan-zhen, HE Fang, XIE Qing-liang. Synthesis and characterization of porous cobalt oxide/copper oxide nanoplate as novel electrode material for supercapacitors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4054–4062.
- [12] 黄有国, 郑锋华, 任孟德, 李庆余, 王红强. 超级电容器用 Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列电极的制备及电化学性能[J]. 无机材料学报, 2013, 28(11): 1228–1232.
- HUANG You-guo, ZHENG Feng-hua, REN Meng-de, LI Qing-yu, WANG Hong-qiang. Preparation and electrochemical properties of Ti/TiO₂-MnO nano array electrode for supercapacitor[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(11): 1228–1232.
- [13] GRIMES C A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(15): 1451–1457.
- [14] ANITHA V C, BANERJEE A N, DILLIP G R, JOO S W, MIN B K. Nonstoichiometry-induced enhancement of electrochemical capacitance in anodic TiO₂ nanotubes with controlled pore diameter[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(18): 9569–9580.
- [15] 吴玉程, 王 岩, 崔接武, 秦永强, 黄新民. 一维纳米 TiO₂ 的可控合成及其应用的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2430–2447.
- WU Yu-cheng, WANG Yan, CUI Jie-wu, QIN Yong-qiang, HUANG Xin-min. Recent advances in controllable synthesis of one-dimensional nanostructured TiO₂ and their applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2430–2447.
- [16] 马 清, 陈建军, 符冬菊, 李冬霜, 叶利强, 张维丽, 刘绍军. 阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列的可控相转变及表征[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 430–439.
- MA Qing, CHEN Jian-jun, FU Dong-ju, LI Dong-shuang, YE Li-qiang, ZHANG Wei-li, LIU Shao-jun. Controllable phase transformation of anodic TiO₂ nanotube arrays and its characterization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 430–439.
- [17] 徐 娟, 刘家琴, 李靖巍, 王 岩, 吕 珺, 吴玉程. MnO₂/H-TiO₂ 纳米异质阵列的调控制备及超电容特性[J]. 物理化学学报, 2016, 31(10): 2545–2554.
- XU Juan, LIU Jia-qin, LI Jing-wei, WANG Yan, LU Jun, WU Yu-cheng. Controlled synthesis and supercapacitive performance of heterostructured MnO₂/H-TiO₂ nanotube arrays[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 31(10): 2545–2554.
- [18] PEI Zeng-xia, ZHU Min-shen, HUANG Yan, HUANG Yang, XUE Qi, GENG Hui-yuan, ZHI Chun-yi. Dramatically improved energy conversion and storage efficiencies by simultaneously enhancing charge transfer and creating active sites in MnO_x/TiO₂ nanotube composite electrodes[J]. Nano Energy, 2016, 20: 254–263.
- [19] SHAO Zhou, LI Hong-ji, LI Ming-ji, LI Cui-ping, QU Chang-qing, YANG Bao-he. Fabrication of polyaniline nanowire/TiO₂ nanotube array electrode for supercapacitors[J]. Energy, 2015, 87: 578–585.
- [20] WU Hui, LI Dong-dong, ZHU Xu-fei, YANG Chun-yan, LIU Dong-fang, CHEN Xiao-yuan, SONG Ye, LU Lin-feng. High-performance and renewable supercapacitors based on TiO₂ nanotube array electrodes treated by an electrochemical doping

- approach[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 129–136.
- [21] LU Xi-hong, WANG Gong-ming, ZHAI Teng, YU Ming-hao, GAN Jia-yong, TONG Ye-xiang, LI Y. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1690–1696.
- [22] GAO Zhi-da, ZHU Xu, LI Ya-hang, ZHOU Xue-mei, SONG Yan-yan, SCHMUKI P. Carbon clad TiO₂ nanotubes: fabrication and use in 3D-RuO₂ based supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(36): 7614–7617.
- [23] QIN Yong-qiang, ZHANG Jian-fang, WANG Yan, SHU Xia, YU Cui-ping, CUI Jie-wu, ZHENG Hong-mei, ZHANG Yong, WU Yu-cheng. Supercapacitive performance of electrochemically doped TiO₂ nanotube arrays decorated with Cu₂O nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(53): 47669–47675.
- [24] 郝亮, 申来法, 王婕, 朱佳佳, 赵笑晨, 张校刚. 碳纳米管/五氧化二钒空心球的制备及其电化学性能研究[J]. *电化学*, 2015, 21(2): 152–156.
- HAO Liang, SHEN Lai-fa, WANG Jie, ZHU Jia-jia, ZHAO Xiao-chen, ZHANG Xiao-gang. Synthesis of CNTs/V₂O₅ hollow microspheres and its electrochemical properties[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(2): 152–156.
- [25] WU Chang-zheng, FENG Feng, XIE Yi. Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5157–5183.
- [26] SHAKIR I, ALI Z, BAE J, PARK J, KANG D J. Layer by layer assembly of ultrathin V(2)O(5) anchored MWCNTs and graphene on textile fabrics for fabrication of high energy density flexible supercapacitor electrodes[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4125–4130.
- [27] LI Hong-yi, JIAO Kai, WANG Liang, WEI Chuang, LI Xin-lu, XIE Bing. Hierarchical vanadium oxide microspheres forming from hyperbranched nanoribbons as remarkably high performance electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 45(3): 22892–22901.
- [28] ZHANG Yi-fu, ZHENG Ji-qi, HU Tao, TIAN Fu-ping, MENG Chang-gong. Synthesis and supercapacitor electrode of VO₂(B)/C core-shell composites with a pseudocapacitance in aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 189–195.
- [29] MA Xue-jing, ZHANG Wei-bin, KONG Ling-bin, LUO Yong-chun, KANG Long. VO₂: from negative electrode material to symmetric electrochemical capacitor[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 97239–97247.
- [30] CHEN Hua-yao, TANG Min-ni, RUI Ze-bao, JI Hong-bing. MnO₂ promoted TiO₂ nanotube array supported Pt catalyst for formaldehyde oxidation with enhanced efficiency[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(36): 8900–8907.
- [31] 黄新民, 解挺. 材料分析测试方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- HUANG Xin-ming, XIE Ting. Analysis methods of materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- [32] SONG Yan-yan, LI Ya-hang, GUO Jing, GAO Zhi-da, LI Ying. Facile method to synthesize a carbon layer embedded into titanium dioxide nanotubes with metal oxide decoration for electrochemical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23754–23759.
- [33] LI Hong-yi, WEI Chuang, WANG Liang, ZUO Qi-sang, LI Xin-lu, XIE Bing. Micelle anchored in situ synthesis of V₂O₅ nanoflakes@C composites for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18806–18815.
- [34] LEE M, WEE B H, HONG J D. High performance flexible supercapacitor electrodes composed of ultra large graphene sheets and vanadium dioxide[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(7). DOI: 10.1002/aenm.201401890.
- [35] XIA Xin-hui, CHAO Dong-liang, LIN Jian-yi, FAN Zhan-xi, ZHANG Hua, SHEN Ze-xiang, FAN Hong-jin. VO₂ nanoflake arrays for supercapacitor and Li-ion battery electrodes: performance enhancement by hydrogen molybdenum bronze as an efficient shell material[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 237–244.
- [36] ZHENG Ling-xia, WANG Chun-dong, DONG Yu-cheng, BIAN Hai-dong, LU Jian, LI Yang-yang. High-performance supercapacitors based on amorphous C-modified anodic TiO₂ nanotubes[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 399–405.
- [37] YU Cui-ping, WANG Yan, ZHANG Jian-fang, SHU Xia, CUI Jie-wu, QIN Yong-qiang, ZHENG Hong-mei, LIU Jia-qin, ZHANG Yong, WU Yu-cheng. Integration of mesoporous nickel cobalt oxides nanosheets with ultrathin layer carbon wrapped TiO₂ nanotube arrays for high-performance supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40: 6881–6889.
- [38] CHEN Li-feng, ZHANG Xu-dong, LIANG Hai-wei, KONG Ming-guang, GUAN Qing-fang, CHEN Ping, WU Zhen-yu, YU Shu-hong. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 7092–7102.
- [39] WANG Huan-wen, YI Huan, CHEN Xiao, WANG Xue-feng. One-step strategy to three-dimensional graphene/VO₂ nanobelt composite hydrogels for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(4): 1165–1173.
- [40] LIANG Li-ying, LIU Hai-mei, YANG Wen-sheng. Fabrication of VO₂(B) hybrid with multiwalled carbon nanotubes to form a coaxial structure and its electrochemical capacitance performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 559: 167–173.

Preparation and supercapacitive performance of VO₂/C-TiO₂ nanotube composite arrays

JIA Cheng-long¹, WANG Wen-fang^{1,2}, WANG Yan^{1,2}, CUI Jie-wu^{1,2}, QIN Yong-qiang^{1,2},
ZHANG Yong^{1,2}, WU Yu-cheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: On the basis of ordered TiO₂ nanotube arrays (TiO₂ NTAs) prepared by an electrochemical anodization process, the C modified TiO₂ nanotube arrays (C-TiO₂ NTAs) were fabricated by annealing in protective atmosphere and VO₂/C-TiO₂ nanotube composite arrays (VO₂/C-TiO₂ NTAs) were obtained via water bath deposition process. The phase, composition and morphology of VO₂/C-TiO₂ NTAs were characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and transmission electron microscopy (TEM). And the supercapacitive performances of VO₂/C-TiO₂ NTAs were investigated by the cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge tests (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that VO₂/C-TiO₂ NTAs obtained under 90 °C with the deposition time of 3 h in 0.01 mol/L VOSO₄ solution exhibits the best performance, the specific capacitance reaches 316 F/g at current density of 1 A/g, and the initial capacitance of 82% can also be maintained after 1000 galvanostatic charge discharge cycles.

Key words: VO₂ nanoparticles; TiO₂ nanotube arrays; water bath deposition; supercapacitive performance

Foundation item: Projects(51302060, 51402081) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(1608085QE105) supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China; Project(JZ2016HGTB0719) supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2016-06-17; **Accepted date:** 2016-11-15

Corresponding author: WANG Wen-fang; Tel: +86-13965040513; E-mail: ww589@163.com

(编辑 李艳红)