

花状结构三氧化二锑的制备及其在超级电容器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.06.003

刘敬强 陈 晗 朱裔荣
周 伟 向楷雄

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要:通过溶液法制备了花状结构的 Sb_2O_3 (简称 FL- Sb_2O_3) 赝电容正极材料,研究了水浴温度对合成结果的影响,用水热法和煅烧法对材料进行了进一步处理。使用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及电化学工作站等,对部分 Sb_2O_3 的形貌结构和性能进行了研究和测试。研究结果表明:水浴温度对材料形貌的形成有较大影响,其中水浴温度为 30 ℃ 时得到的 FL- Sb_2O_3 形貌结构最佳,它拥有较高的比容量和电导率。在 0.5 A/g 的电流密度下,该材料的比容量达到 580 F/g,且在 5 A/g 的电流密度下比容量为 383 F/g,表明材料的倍率性能良好。在 2 A/g 的电流密度下经过 2000 次循环后,该材料的容量保持率为 91.6%。

关键词:三氧化二锑;超级电容器;比容量;电导率

中图分类号: O614.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)06-0017-06

引文格式:刘敬强,陈 晗,朱裔荣,等.花状结构三氧化二锑的制备及其在超级电容器中的应用[J].包装学报,2019,11(6):17-22.

0 引言

随着科学技术的不断发展,人们对高功率、高能量密度储能设备的需求越来越大,尤其是在电动汽车、智能电网、军用设备、城市轨道交通等领域^[1-2]。因此,最近人们将更多的目光聚集在电化学电容器(赝电容器)上^[1-3]。不同于双电层电容器(electronic double-layer capacitor, EDLC)通过电极表面在极化状态下吸附电解质溶液中的异性离子而贮存电荷^[4-6],赝电容器除了 EDLC 的储能方式外,还可以通过快速可逆的氧化还原反应,将电荷贮存在电极的表面和近表面^[1,7]。与电池中限制速率的体积反应的表面机制有

着根本上的不同,其特点是充放电时间短,功率密度高和循环性能好^[8-9]。

人们通常使用先进的过渡金属氧化物,如 MnO_2 ^[10]、 TiO_2 ^[11-12]、 Co_3O_4 ^[13]、 V_2O_5 ^[14] 等,作为赝电容器的电极材料,但这些材料有一个通病就是电导率低,从而使赝电容器的功率密度一般比 EDLC 的低^[7,10,13]。过渡金属氧化物的比电容和循环性能因材料而异,但普遍介于电池和 EDLC 之间。因此,制备高功率密度、高能量密度且循环性能良好的赝电容电极材料仍然是现阶段面临的主要挑战^[15]。

要完成这项挑战,材料不仅需要承载更多的离子或电子,拥有丰富的离子或电子传输通道,还需要稳

收稿日期:2019-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51772090)

作者简介:刘敬强(1993-),男,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为新能源材料,

E-mail: kexuedewo@163.com

通信作者:陈 晗(1974-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事能源材料方面的教学与研究,

E-mail: lzdxnchh@126.com

定的结构^[16]，其实现的有效途径之一是控制合成纳米结构^[11, 17]。

Sb_2O_3 有着较高的理论容量，且价格低廉、储量丰富、循环性能比较稳定，是很有潜力的电极材料，但是电导率低是阻碍其应用的原因^[18-20]。

本研究通过简单的溶液法，制备了一种花状结构的 Sb_2O_3 ，利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等对其表面形貌和结构进行了研究，利用电化学工作站测试了其作为赝电容器正极的电化学性能。通过改变反应温度进一步探究了水热法和煅烧法对花状结构的 Sb_2O_3 形貌和性能的影响，最终确定了最佳的反应条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器设备

1) 实验试剂

所有试剂如无说明均为分析纯级别。三氯化锑、甲醇、无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司；2-甲基咪唑，广东翁江化学试剂有限公司；蒸馏水，自制；乙炔黑、聚偏氟乙烯，广州润锋科技股份有限公司；N-甲基吡咯烷酮，电子级，东莞市华悦科明贸易有限公司。

2) 实验仪器与设备

磁力搅拌器，HJ-2 型，深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司；反应釜，郑州予达仪器科技有限公司；鼓风干燥箱，DHG 型，上海精宏实验设备有限公司；真空干燥箱，101-2A 型，沧州博宽试验仪器有限公司；管式炉，OTF-1200X 型，合肥科晶材料技术有限公司；电化学工作站，CHI660D 型，上海辰华仪器有限公司；X 射线衍射仪（X-ray power diffraction, XRD），BTX 型，奥林巴斯（中国）有限公司；扫描电子显微镜（scanning electron microscopy, SEM），EM-30 PLUS 型，北京天耀科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Sb_2O_3 的制备

1) 首先，将 5 mmol 氯化锑加入到 40 mL 甲醇与 40 mL 乙醇的混合溶液中；将 20 mmol 2-甲基咪唑加入到另一份 40 mL 甲醇与 40 mL 乙醇的混合溶液中，分别在 30 °C 恒温水浴条件下磁力搅拌 1 h。然后，将两种溶液混合，继续在 30 °C 恒温水浴条件下磁力搅拌 24 h。最后将混合液过滤，用无水乙醇清洗 3 次，将所得沉淀物放入鼓风干燥箱中，50 °C 下干燥

12 h，即得 $\text{FL-Sb}_2\text{O}_3$ 。

2) 将恒温水浴温度改为 15 °C 和 45 °C，其他条件不变得到相应产物。

3) 使用 1) 的方法，在磁力搅拌 24 h 后，将混合液分成 3 份，倒入反应釜中，分别在 140, 160, 180 °C 下进行 12 h 的溶剂热反应。自然冷却后过滤，用无水乙醇清洗 3 次，将所得沉淀物放入鼓风干燥箱中，50 °C 下干燥 12 h，得到 3 种产物。

4) 使用 1) 的方法，将所得 $\text{FL-Sb}_2\text{O}_3$ 分成 3 份，分别在氩气保护下以 5 °C/min 的速度将温度分别升至 500, 600, 700 °C，保温 3 h。自然冷却后将所得固体放入鼓风干燥箱中，50 °C 下干燥 12 h，得到 3 种产物。

1.2.2 泡沫镍的制备

将活性材料（实验制得的 Sb_2O_3 ）和乙炔黑按质量比 7:2 混合并充分研磨，获得混合物①；将聚偏氟乙烯（质量为乙炔黑的 0.5 倍）加入到适量（约 0.5 mL）的 N-甲基吡咯烷酮中充分研磨，获得混合物②；将①加入到②中，充分研磨后涂抹在事先裁剪好的泡沫镍圆片上，先在 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 12 h，然后立即转移到真空干燥箱中在 60 °C 下干燥 12 h，备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征

采用 X 射线衍射仪对部分材料进行 X 射线测试，辐射角度为 50°，辐射波长为 0.154 16 nm (CuK_α)。利用 SEM 对部分材料进行了表面形貌的测试，工作电压为 20 kV。

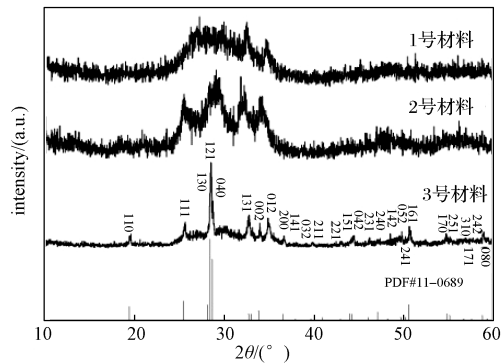
1.3.2 电化学测试

使用电化学工作站对部分材料进行电化学性能测试。采用三电极系统，其中对电极和参比电极分别选用铂片和汞/氧化汞，泡沫镍为工作电极，采用 2 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液。对部分材料进行循环伏安（cycle voltammetry, CV）、恒电流充放电（galvanostatic charge-discharge, GCD）、交流阻抗（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）测试，对 $\text{FL-Sb}_2\text{O}_3$ 进行循环性能测试。测试条件如下：电压窗口均为 0~0.5 V；CV 的扫描速度分别为 5, 10, 20, 50, 100 mV/s；GCD 的电流密度为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 A/g；EIS 的频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz；循环性能测试次数为 2000 次，电流密度为 2 A/g。

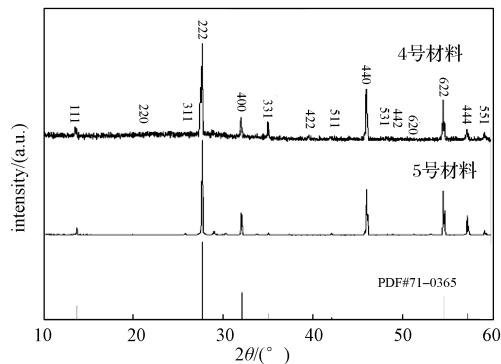
2 结果与讨论

2.1 结构表征

为便于描述, 将 1.2.1 节中不同温度下所得的部分产物进行编号, 即 15, 30, 45, 160, 500 $^{\circ}\text{C}$ 下所得产物的编号分别为 1~5 号材料。图 1 是部分材料的 XRD 图谱。



a) 1 号、2 号和 3 号材料



b) 4 号和 5 号材料

图 1 部分材料的 XRD 谱图

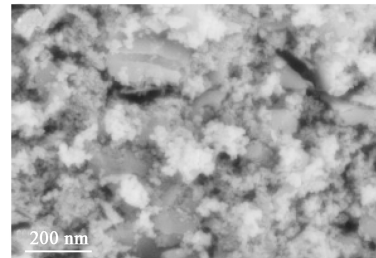
Fig. 1 XRD patterns of some samples

由图 1a 可以看出, 1 号、2 号 ($\text{FL-Sb}_2\text{O}_3$) 和 3 号材料的衍射峰与 PDF 卡片数据库 11-0689 相对应, 从而可以确定它们是 Sb_2O_3 。尽管如此, 它们之间却有较大的区别: 1 号材料的衍射峰比较缓和, 这说明材料是无定形的或者结晶程度很低; 2 号材料的衍射峰介于 1 号和 3 号之间; 3 号材料的衍射峰比较尖锐。这说明随着反应温度的升高, 材料的结晶程度提高。

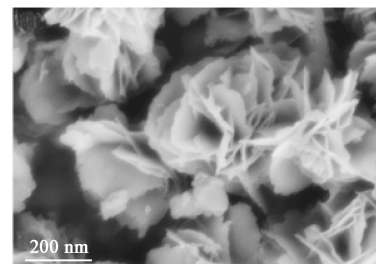
由图 1b 可以看出, 4 号和 5 号材料的衍射峰与 PDF 卡片数据库 71-0365 相对应, 从而可以确定它们也是 Sb_2O_3 。但是 5 号材料衍射峰的强度远高于 4 号材料, 这是高温导致结晶度的提高, 符合一般规律。

图 2 是部分材料的 SEM 图。由图可知: 1 号材料尚未形成花状结构, 像花苞一样, 且单个“花苞”

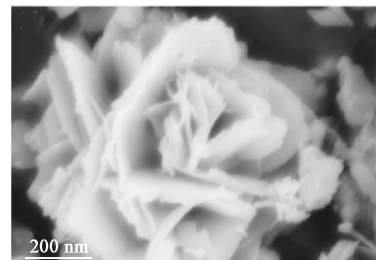
尺寸较小。2 号和 3 号材料都显现出非常明显的花状结构, 它们的形貌十分相似, 花中有许多花瓣, 这些花瓣可以贮存更多的电荷和离子, 同时也可以为它们提供更多的传输通道, 从而改善材料的电导率; 不同的是, 3 号材料的“花”的尺寸比 2 号材料的大得多, 这会导致性能的差异, 后续的电化学测试结果证明 2 号材料的结构更具有性能优势。5 号材料已经找不到所谓的“花”了, 而是像一块突兀的石头, 这表明高温煅烧摧毁了材料的“花”状结构, 后续的测试也表明 5 号材料的电化学性能较差。



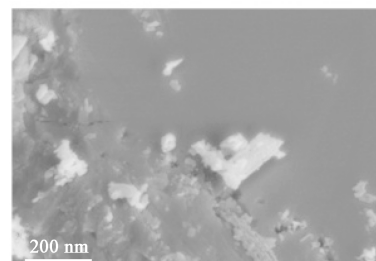
a) 1 号材料



b) 2 号材料



c) 3 号材料



d) 5 号材料

图 2 部分材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of some samples

2.2 电化学性能

图3是FL-Sb₂O₃在不同扫描速度下的CV图。从图3可以看出2个明显的特点：一是有显著的氧化还原峰；二是随着扫描速度的增大，曲线在保持相似形状的同时所包含的面积不断增大。可以说明FL-Sb₂O₃是倍率性能良好的赝电容器电极材料。

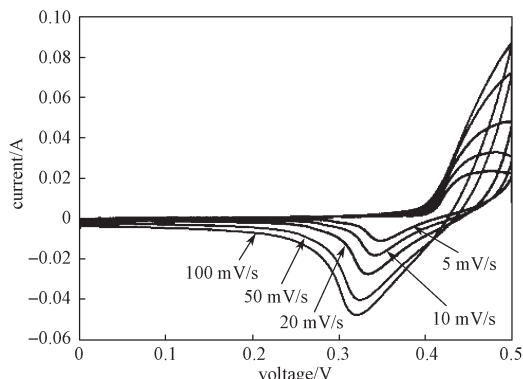


图3 FL-Sb₂O₃在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge curves of FL-Sb₂O₃ at different scanning speeds

赝电容器的GCD图介于电池和EDLC之间，这是氧化还原反应所致。图4是FL-Sb₂O₃在不同电流密度下的GCD图。由图4可以看出，这是典型的赝电容器GCD图。

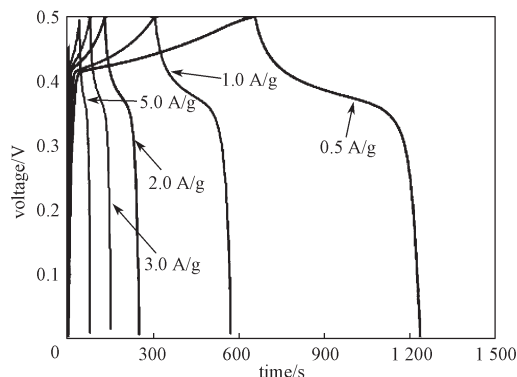


图4 FL-Sb₂O₃在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 4 Galvanostatic charge/discharge curves of FL-Sb₂O₃ at different current density

比容量 (C) 的计算公式为

$$C = I \cdot \Delta t / (m \cdot \Delta v),$$

式中: I 为放电电流, A;

Δt 为放电时间, s;

m 为电极中活性物质的质量, g;

Δv 为电压范围, V。

当电流密度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 A/g 时, 利用公式可以计算出 FL-Sb₂O₃ 的比容量分别为 580,

533, 485, 436, 383 F/g。

图5是部分材料在电流密度为 0.5 A/g 时的GCD比较图。由图可知, 30 °C下制得的FL-Sb₂O₃ (2号材料), 比其它温度条件下所制得的几种材料GCD曲线的底边都长, 因此FL-Sb₂O₃的比容量是最高的。

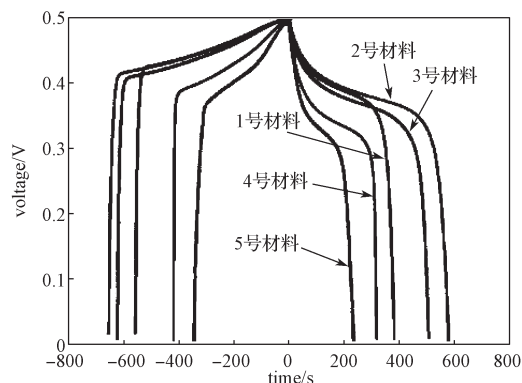


图5 部分材料恒电流充放电图

Fig. 5 Galvanostatic charge/discharge curves of some samples

图6是部分材料的EIS图。EIS图可以看作是由两个部分组成, 一部分是高频区的半圆区域, 另一部分是低频区的直线区域。半圆的截距代表电极的内阻, 直径代表电荷转移阻抗; 直线区域是由于电解质离子在电极表面和电解液之间转移和扩散导致的, 通常它的斜率和材料的电容性能是正相关关系。从图中的曲线可以得出的结论是, FL-Sb₂O₃的电导率最好, 电容性能最好。

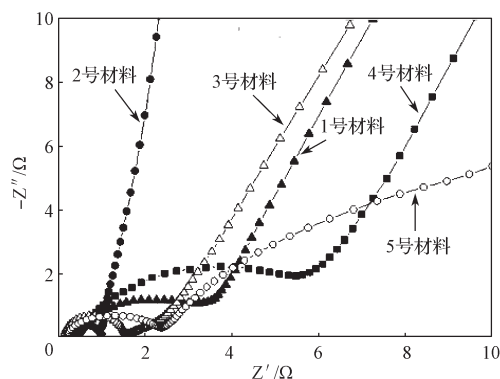


图6 部分材料的交流阻抗图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of some samples

图7是在 2 A/g 的电流密度下, FL-Sb₂O₃ 充放电循环曲线图。由图可知, 经过 2000 次充放电 FL-Sb₂O₃ 的电容量保持率为 91.6%, 这说明材料的循环性能稳定。

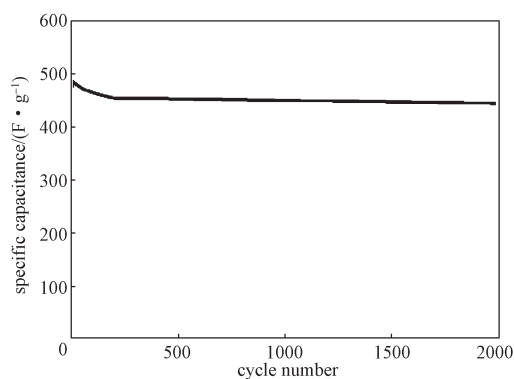


图 7 FL-Sb₂O₃ 的循环曲线图

Fig. 7 Galvanostatic charge/discharge cycle performance of FL-Sb₂O₃

3 结语

综上所述, 水浴温度对实验结果有较大影响, 温度为 30 ℃ 时所制备的 FL-Sb₂O₃ 材料具备最佳的形貌和电化学性能。材料的花状结构, 增大了比表面积, 改善了电导率; 进一步的水热和煅烧处理并没有使材料的性能和形貌得到改善; FL-Sb₂O₃ 具备高功率密度和高能量密度, 且循环性能良好, 是非常有潜力的赝电容器正极材料。

参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for Electrochemical Capacitors[G]//Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. [S. l.]: Macmillan Publishers Ltd., 2009: 320-329.
- [2] SIMON P, GOGOTSI Y, DUNN B. Where do Batteries End and Supercapacitors Begin?[J]. Science, 2014, 343(6176): 1210-1211.
- [3] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide 'Clay' with High Volumetric Capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7529): 78-81.
- [4] YU D S, GOH K, WANG H, et al. Scalable Synthesis of Hierarchically Structured Carbon Nanotube-Graphene Fibres for Capacitive Energy Storage[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(7): 555-562.
- [5] WU Z S, PARVEZ K, FENG X L, et al. Graphene-Based in-Plane Micro-Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2487.
- [6] ZHANG X, BU Z L, XU R, et al. V₂O₃ Nanofoam@

- Activated Carbon Composites as Electrode Materials of Supercapacitors[J]. Functional Materials Letters, 2017, 10(6): 1750077.
- [7] LU Q, CHEN J G, XIAO J Q. Nanostructured Electrodes for High-Performance Pseudocapacitors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(7): 1882-1889.
- [8] LIU M N, YAN C, ZHANG Y G. Fabrication of Nb₂O₅ Nanosheets for High-Rate Lithium Ion Storage Applications[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8326.
- [9] DENG B H, LEI T, ZHU W H, et al. In-Plane Assembled Orthorhombic Nb₂O₅ Nanorod Films with High-Rate Li⁺ Intercalation for High-Performance Flexible Li-Ion Capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(1): 1704330.
- [10] YANG P H, XIAO X, LI Y Z, et al. Hydrogenated ZnO Core-Shell Nanocables for Flexible Supercapacitors and Self-Powered Systems[J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2617-2626.
- [11] LU X H, YU M H, WANG G M, et al. H-TiO₂@MnO₂//H-TiO₂@C Core-Shell Nanowires for High Performance and Flexible Asymmetric Supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(2): 267-272.
- [12] OZKAN S, NGUYEN N T, HWANG I, et al. Highly Conducting Spaced TiO₂ Nanotubes Enable Defined Conformal Coating with Nanocrystalline Nb₂O₅ and High Performance Supercapacitor Applications[J]. Small, 2017, 13(14): 1603821.
- [13] LANG X Y, LIU B T, SHI X M, et al. Ultrahigh-Power Pseudocapacitors Based on Ordered Porous Heterostructures of Electron-Correlated Oxides[J]. Advanced Science, 2016, 3(5): 1500319.
- [14] WANG H E, ZHAO X, YIN K L, et al. Superior Pseudocapacitive Lithium-Ion Storage in Porous Vanadium Oxides@C Heterostructure Composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(50): 43665-43673.
- [15] JIANG J, LI Y Y, LIU J P, et al. Recent Advances in Metal Oxide-Based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage[J]. Advanced Materials, 2012, 24(38): 5166-5180.
- [16] LANG X Y, LIU B T, SHI X M, et al. Ultrahigh-Power Pseudocapacitors Based on Ordered Porous Heterostructures of Electron-Correlated Oxides[J]. Advanced Science, 2016, 3(5): 1500319.
- [17] YANG X, CHENG C, WANG Y, et al. Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage[J]. Science, 2013,

- 341(6145): 534–537.
- [18] ZHOU J, ZHENG C H, WANG H, et al. 3D Nest-Shaped Sb_2O_3 /RGO Composite Based High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(39): 17131–17135.
- [19] PAN J, WANG N N, ZHOU Y L, et al. Simple Synthesis of a Porous $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ Nanocomposite for a High-Capacity Anode Material in Na-Ion Batteries[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1794–1803.
- [20] ZHOU X Z, ZHANG Z F, LÜ X Y, et al. Facile and Rapid Synthesis of Sb_2O_3 /CNTs/rGO Nanocomposite with Excellent Sodium Storage Performances[J]. *Materials Letters*, 2018, 213: 201–203.
- (责任编辑: 邓光辉)

Preparation of Flower-Like Sb_2O_3 and Its Application in Supercapacitors

LIU Jingqiang, CHEN Han, ZHU Yirong, ZHOU Wei, XIANG Kaixiong

(College of Metallurgical and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Flower-like Sb_2O_3 (FL- Sb_2O_3 for short) for anode material in pseudocapacitance was synthesized by solution method, and further treated by hydrothermal and calcination method. The effect of water bath temperature on the synthesis result was studied. The microstructure and morphology of apart Sb_2O_3 were investigated by X-ray, scanning electron microscopy techniques and electrochemical workstation. The research showed that water bath temperature had a great influence on the formation of material morphology. FL- Sb_2O_3 achieved the optimal morphology and structure at the water bath temperature of 30 °C, with higher specific capacity and conductivity. FL- Sb_2O_3 exhibited a high specific capacitance of 580 F/g at current density of 0.5 A/g and an excellent rate capacity of 383 F/g at the current density of 5 A/g. An impressive capacitance retention of 91.6% was reached after 2000 cycles at the current density of 2 A/g.

Keywords: antimony trioxide; supercapacitor; specific capacity; conductivity