

VN 基材料的电子结构调控和超电容性能研究

张东彬¹, 常 智², 滕艾均^{1*}, 刘天豪¹, 代 宇¹, 彭显著¹, 杜光超³, 康 举⁴

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211; 2. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617000; 3. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 4. 北京石油化工学院, 深水油气管线关键技术与装备北京市重点实验室, 北京 102617)

摘 要:从改变 VN 材料固有无本征特性的角度出发, 提出了一种利用电子结构调控来改善 VN 材料电化学性能的方法。通过利用 Fe 元素的掺杂, 调控材料的电子结构状态, 达到调控其电化学性能的目的; 通过 XRD、HRTEM、XPS 等方法表征 Fe 元素掺杂前后对 VN 基材料微观形貌和电子结构的影响; 结合 DFT 计算结果表明: Fe 元素的电子调控改变了 VN 材料的电子/离子输运能力, 使得所制备的 Fe-VN 材料表现出优异的超电容性能; 当电流密度为 1 A/g 时, 其比容量为 343.75 F/g, 同时, 经过 1 000 次循环充放电后, 仍能保持 85% 的初始容量。

关键词: VN 基材料; 电子结构; 掺杂; Fe; 超级电容器

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0045-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.007

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Regulation on electronic structure of VN-based materials for enhanced supercapacitor performances

Zhang Dongbin¹, Chang Zhi², Teng Aijun^{1*}, Liu Tianhao¹,
Dai Yu¹, Peng Xianzhu¹, Du Guangchao³, Kang Ju⁴

(1. Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China; 2. Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 4. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing Key Laboratory of Key Technologies and Equipment for Deepwater Oil and Gas Pipelines, Beijing 102617, China)

Abstract: In this paper, a method to improve the electrochemical performances of VN-based materials by electronic structure regulation is proposed. By Fe doping, the electronic structure of VN-based materials was modified for better electrochemical performances. XRD, HRTEM, XPS and other methods were used to characterize the effect of Fe on the microstructure and electronic structure of VN-based materials. Combined with the DFT calculation, it shows that the electron/ion transport capacity of VN-based materials is changed by introduction of Fe element, which endows the as-prepared Fe-VN material with excellent supercapacitor performances. The specific capacity is 343.75 F/g at a current density of 1 A/g, and 85% of the initial capacity can be retained after 1000 charge-discharge cycles.

Key words: VN-based materials, electronic structure, doping, Fe, supercapacitor

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 深水油气管线关键技术与装备北京市重点实验室开发课题资助项目(BIPT2020003)。

作者简介: 张东彬, 1990 年出生, 男, 汉族, 福建东山人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 新型储能器件关键技术开发与研究, E-mail: dongbin10010619@163.com; * 通讯作者: 滕艾均, 1989 年出生, 男, 汉族, 河北沧州人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 冶金全流程、钒钛新材料及资源综合利用, E-mail: wdtaj2008@163.com。

0 引言

超级电容器(超电容)因其快速充放电、良好的倍率性能和循环稳定性等特性,近年来受到了越来越多人的关注^[1]。根据超电容储能机制的不同,可以分为双电层电容和法拉第赝电容^[2],其中,法拉第赝电容因其基于活性物质的氧化还原反应的充放电机理,有望储存更多的电子,实现更高的充放电容量,是目前超电容电极材料的一类主要研究对象。现阶段,对于这类材料的研究,主要集中在锰、镍、钴、钒等过渡金属化合物^[3]。

相比于其他过渡金属元素,钒因其具有多种价态变化,有望发生更多的氧化还原反应,被广泛应用于储能领域^[4-6]。目前的研究报道主要集中在 V_2O_5 、 V_2O_3 、 VO_2 等钒的氧化物或氢氧化物^[7]。事实上,与其他钒的氧化物/氢氧化物相比,氮化钒(VN)具有更好的导电性,可以实现快速的电子/离子输运过程,有望表现出更加优异的电化学性能^[8-9]。同时,通过电子结构调控,可以改变VN基材料的晶体结构,进一步提升其超电容性能。然而,目前为止,对于VN基材料电子结构调控机制的探索以及电子结构调控与超电容性能间内在关系的研究还鲜有报道。

基于上述讨论,笔者采用氨解氮化的方法,成功制备出了VN和Fe-VN材料。通过利用XRD、HRTEM和DFT计算等方法,系统的探究了Fe元素的掺杂对VN结构和电化学性能的影响。研究结果表明,Fe元素的引入并不改变VN的微观形貌和物相结构,但是由于Fe与V的电负性差异,使得电荷发生自发转移,进而改变了VN的电子结构状态,使得Fe-VN具有更优异的导电性和电解液润湿性,进而表现出良好的电化学性能。通过Fe元素的掺杂,提供了一种新型的高性能超电容电极材料,并且提出了一种利用电子结构调控来改善材料电化学性能的新思路。

1 试验方法

本文中所涉及的 V_2O_5 、尿素、硫酸铁等试剂药品均采购于国药集团化学试剂有限公司,其纯度均为分析纯,且均未经过进一步提纯处理。

1.1 VN材料的制备

称取0.2 g V_2O_5 和5 g 尿素(质量比1:25)分别置于瓷舟中。将尿素置于管式炉的上风口中,将 V_2O_5 置于管式炉的下风口中,在 N_2 气氛下,以3 °C/min

的升温速率,在550 °C保温2 h,进行氨解氮化试验,从而制得VN材料。为了尽可能消除氨解氮化反应过程中残余碳的影响,利用碱性化学氧化刻蚀液(AOES溶液,具体配制方法详见参考文献3)^[3]在60 °C条件下进行氧化刻蚀,从而得到目标产物VN。

1.2 Fe-VN材料的制备

Fe-VN材料制备的过程与VN材料制备基本一致。不同点在于,将0.02 g的硫酸铁与 V_2O_5 充分研磨混合后一起置于管式炉下风口。其余条件和步骤1.1相同,所得到的产物标记为Fe-VN。

1.3 物相和结构信息表征

利用X射线衍射仪对反应产物进行XRD表征,参数具体为:扫描范围为3°~70°、扫描速率为10°/min、Cu K α 射线、射线管电压为40 kV。利用高分辨透射电镜(HRTEM)对样品进行微观形貌表征,其相应加速电压为200 kV。利用X射线光电子能谱仪进行样品中各组成元素的XPS表征,各项参数具体为:压强为 2×10^{-9} Pa、Al K α 。利用接触角测试仪对样品进行润湿性测试,测试溶液为1 mol/L KOH电解液。

1.4 电化学性能测试

采用上海辰华760E(CHI 760E, CH Instruments Inc., Chenghua, Shanghai)电化学工作站对所制备的产物进行超电容性能测试。各项电化学性能测试的具体参数为:循环伏安(CV)曲线测试的扫速为100 mV/s;恒电流充放电(GCD)曲线测试的窗口电压为-0.2~-1 V,充放电电流密度为1 A/g;循环稳定性测试的电流密度为10 A/g,循环充放电次数为1 000圈;交流阻抗(EIS)测试时交流电的频率范围为100 kHz至0.01 Hz,振幅为5 mV,电压为开路电压。

1.5 理论计算

采用平面波密度泛函理论(DFT)+U计算方法对VN和Fe-VN的电子结构进行优化模拟。具体各参数为:Fe元素、V元素的U值分别为5.0、3.25 eV,截断能520 eV,自洽场(SCF) 1×10^{-4} eV, $1 \times 1 \times 1$ k点,并采用超柔赝电势的方法。

吸附能的计算根据下述方程式计算得到:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{facet}/\text{OH}^-) - E(\text{facet}) - E(\text{OH}^-) \quad (1)$$

其中, $E(\text{facet}/\text{OH}^-)$ 为优化后吸附结构的能量; $E(\text{OH}^-)$ 是 OH^- 的能量; $E(\text{facet})$ 为优化后的VN基材料的(200)晶面的能量。

2 结果与讨论

图 1(a)、(b)为优化后的 VN 和 Fe-VN 的晶体结构模型,通过结构对比可以看出 Fe 元素的引入并没有显著改变 VN 的微观晶体结构。同时,将所制备的 VN 和 Fe-VN 进行 XRD 分析,由图 1(c)所示,

Fe 元素的引入并未导致 XRD 曲线中出现新的特征衍射峰,说明 Fe 元素被成功引入到 VN 晶体结构中。此外, Raman 结果(图 1(d))也表明, Fe 元素的引入并没有使得 VN 产生新的特征峰,即 Fe 元素的引入并没有改变 VN 材料的物相结构,这一结构与 XRD 表征的结论是一致的。

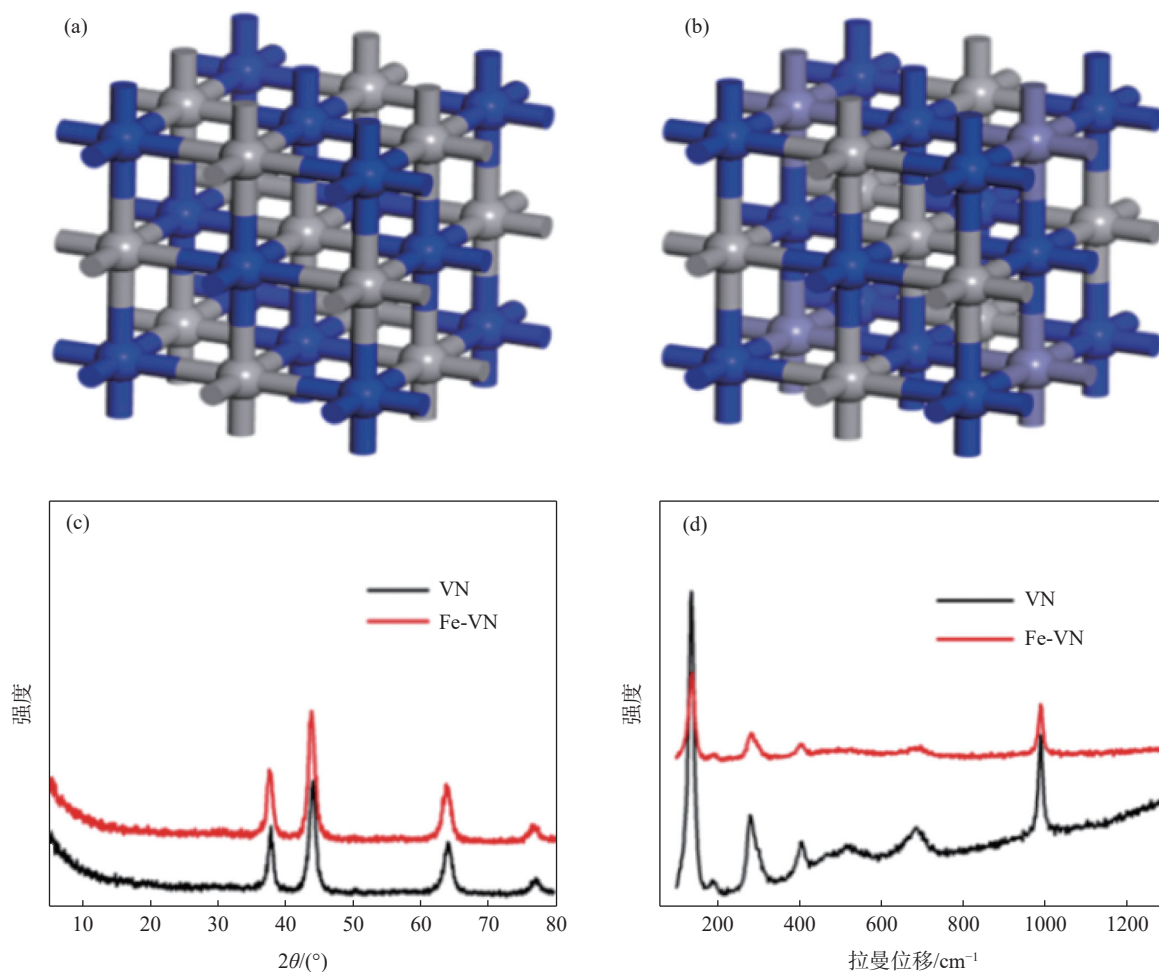


图 1 VN(a)与 Fe-VN(b)的晶体结构模型, XRD(c)和 Raman(d)表征
Fig. 1 The crystal structure of (a) VN and (b) Fe-VN. (c) XRD and (d) Raman spectra

利用 HRTEM 对 VN 和 Fe-VN 进行表征,其结果如图 2 所示。可见, VN 和 Fe-VN 均表现出纳米颗粒状,同时,无论是 VN 还是 Fe-VN 均观测到晶面间距为 0.21 nm 的晶格条纹,进一步分析可以将其归属于(200)晶面。将所得到的晶面进行 FFT 转换,不难看出,无论是 VN 还是 Fe-VN,其衍射斑点均表现为典型的单晶结构,说明 Fe 的引入不会改变 VN 的晶相结构信息,这一结论也与此前的 XRD 和 Raman 结果一致。通过 EDS 和 Mapping 分析可以看出,所得到的 Fe-VN 中, Fe、V、N

元素都均匀的分布在材料的表面(碳元素的来源可能是由于导电胶的存在),并且 Fe 与 V 元素的比例约为 1 : 20,基本与反应的物料投放比例是一致的。

为了探究 Fe 元素的引入对 VN 基材料电化学性能的影响,以所制备的 VN 基材料作为工作电极, 1 mol/L KOH 溶液为电解液,进行三电极体系测试,其结果如图 3 所示。由图 3(a)可见,在 -0.6 V 和 -0.8 V 左右的氧化还原特征峰应归属于 V^{3+} 的氧化还原特征峰,对比峰电流大小变化可以看出, Fe 元素的引入使得 VN 基材料表现出更大的氧化还原峰

电流, 而该氧化还原能力的变强使得材料的电化学储能容量得到提升。此外, 通过对比 CV 曲线的面积可以看出, Fe 元素引入后, CV 曲线的面积具有一个明显的增加, 说明 Fe 元素的引入使得 VN 的比容量有了较大的提升。为了进一步说明容量变化, 我们进行了 GCD(恒电流充放电)测试。如图 3(b)所示, 在 1 A/g 电流密度条件下 (电压窗口为 $-0.2 \sim -1.0$ V), Fe-VN 材料的放电时间为 275 s, 对应比容量为 343.75 F/g, 相较而言, VN 材料的放电

时间仅为 113 s, 对应比容量为 141.25 F/g。该结果表明, 通过引入 Fe 元素可以显著的提升 VN 材料的超电容性能。为了进一步说明 Fe 元素的引入对 VN 材料的影响, 还进行了 EIS 曲线测试。如图 3(c)所示, 在高频区段, Fe-VN 的 EIS 曲线具有比 VN 更小的半圆和更小的截距, 这说明相比于 VN, Fe-VN 具有更小的体系电阻(R_{ct})和液接电阻(R_s), 即由于 Fe 元素的引入, 使得 VN 具有更优异的电子/离子导电性, 因此, 表现出更优异的电化学性能。

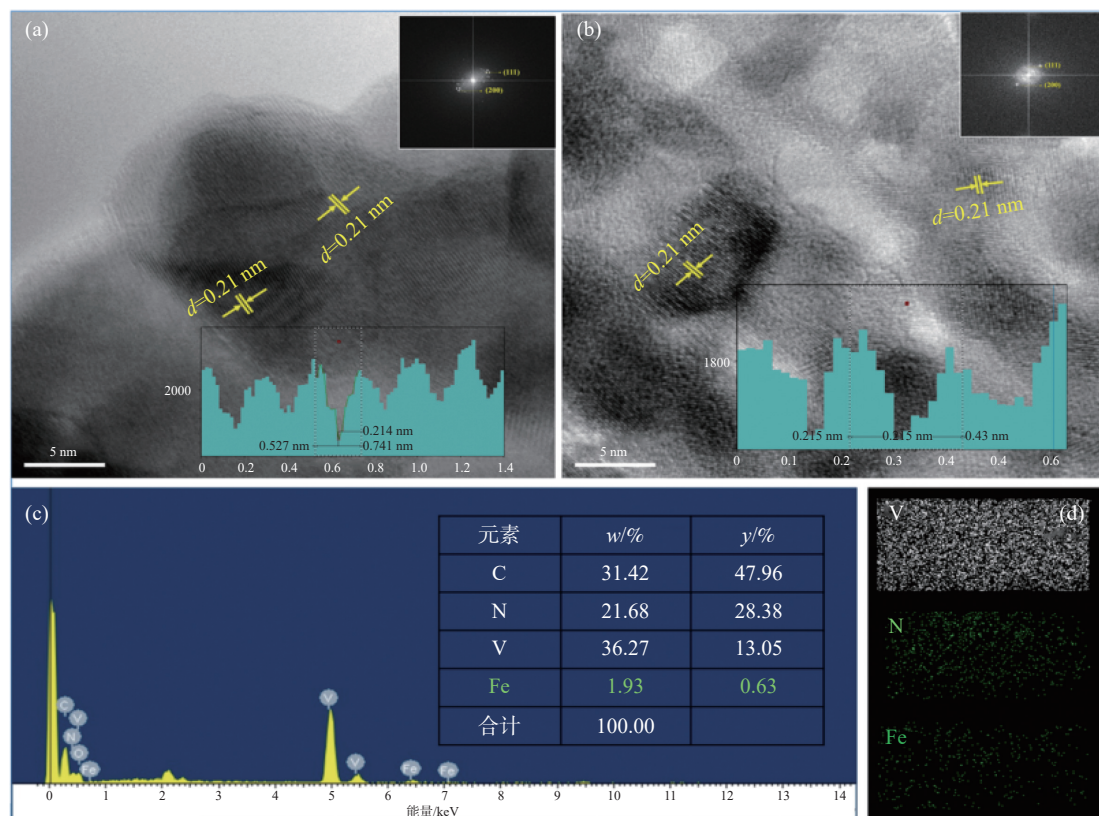


图 2 VN(a)与 Fe-VN(b)的 HRTEM 表征及 Fe-VN 的 EDS(c)和 Mapping(d)表征
Fig. 2 The HRTEM images of (a) V and (b) Fe-VN. (c) EDS and (d) mapping of Fe-VN

对于电极材料,除了拥有良好的比容量,较好的循环稳定性也是一项关键的性能指标。我们在 10 A/g 的电流密度条件下,对 VN 和 Fe-VN 电极材料进行循环充放电测试,以表征材料的循环寿命。如图 3(d)所示,经过 1 000 次循环充放电后,Fe-VN 仍能保持 85% 的初始容量,明显优于 VN(1 000 次循环充放电后仅能保持 57% 的初始容量),表现出良好的循环稳定性。

为了进一步说明 Fe 元素的引入对 VN 电子结构所产生的影响,对其进行 XPS 表征,以研究电子结构与性能之间的构效关系,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在全谱图中新出现了 Fe 元素特征峰,

进一步说明了我们成功的将 Fe 元素引入到 VN 中。通过分峰拟合(图 4(c))可以看出, V 的 $2p_{3/2}$ 可以拟合出分别归属于 $V^{5+}-O(V1)$ 、 $V^{3+}-O(V2)$ 和 $V^{3+}-N(V3)$ 的三个峰。对比 Fe 元素掺杂前后,不难发现由于 Fe 元素的掺杂,使得有部分 V1 和 V2 峰发生了红移,即 Fe 元素的掺杂导致了 V 元素中价态的降低。与此同时,从图 4(d)可以看出, N 元素的变化趋势与 V 元素相反,由于 Fe 元素的引入, N 的 $2p_{3/2}$ 发生了蓝移。分析这一结果可以推测出,电子发生了从 Fe 元素到 N 元素到 V 元素的电子转移,进而导致 V 元素价态的降低、N 的电荷密度增加。

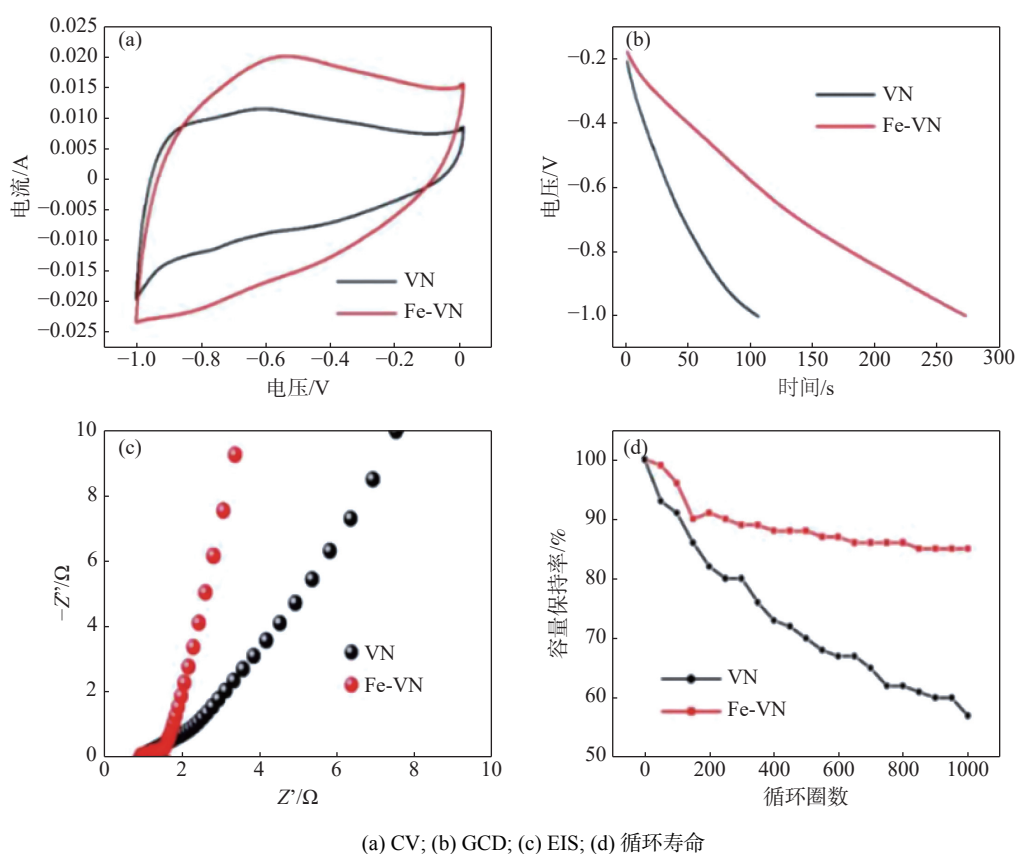


图 3 VN 与 Fe-VN 的电化学性能测试

Fig. 3 The electrochemical performances of VN and Fe-VN

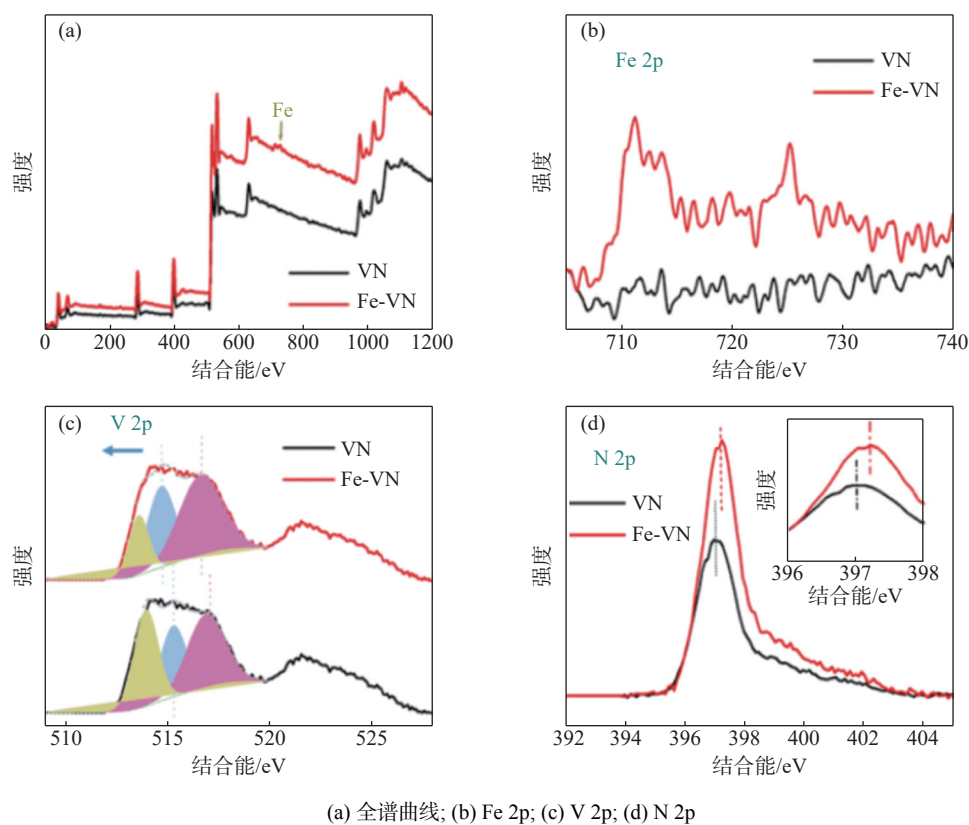


图 4 VN 与 Fe-VN 的 XPS 表征及分峰拟合

Fig. 4 The XPS spectra of VN and Fe-VN

通过第一性原理计算,可以进一步解释电子结构变化过程。图 5(a)、(b) 为 VN 和 Fe-VN 的差分电荷密度分布。通过对比 Fe 掺杂前后 VN 和 Fe-VN 中 V 活性位的电荷密度差异,不难看出,Fe 掺杂后,V 活性位的电荷密度相较于纯相的 VN 中 V 位点的电荷密度更高,这一结果与 XPS 测试结果是一致的。分析其原因,可能是由于 Fe(1.83)的电负性大于 V(1.63),同时,相较于 V(Fe 掺杂后替代了

部分 V 的位置),Fe 的电子云密度更大,进而造成了电子从 Fe 元素到 N 元素到 V 元素自发转移。另一方面,V 位点附近的电子云密度的增加还会影响 V-N 键的键长变化。如图 5(c)、(d) 所示,Fe 掺杂后,V-N 键的键长变得更长(0.203 6 nm 变为 0.223 0 nm)。同时,由于键长变长,将使得 V-N 键更容易断裂,更有利于 OH⁻的吸附,进而表现出良好的电解液润湿性。

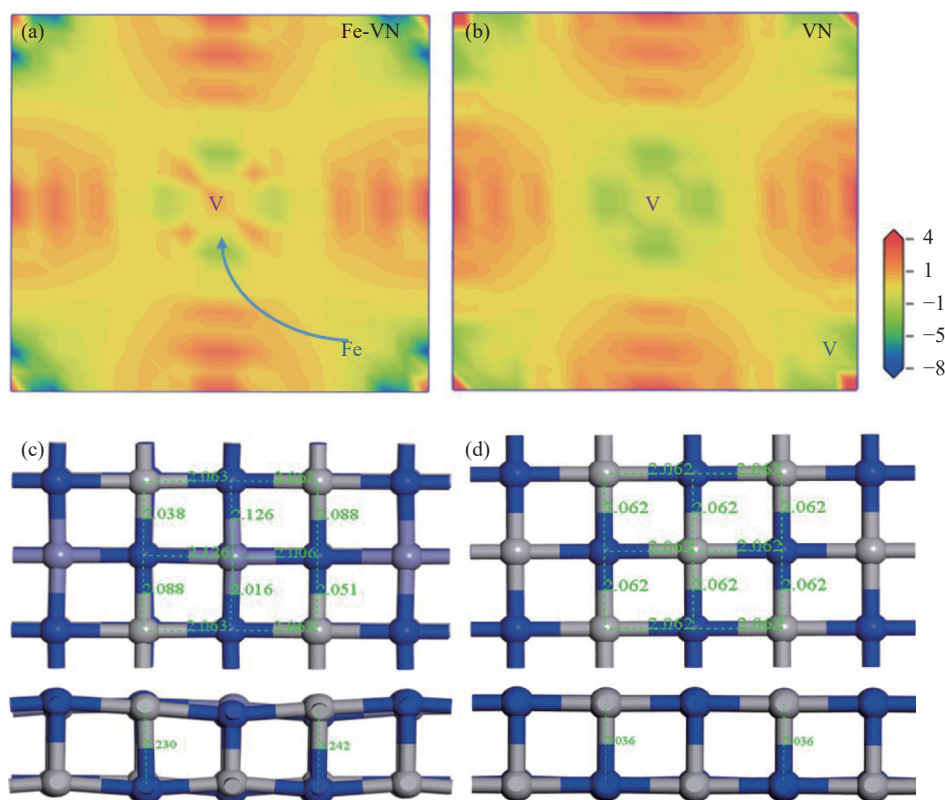


图 5 Fe-VN(a, c)和 VN(b, d)的差分电荷密度分布对比及相应晶体结构

Fig. 5 The differential charge density distribution and crystal structures of (a, c) Fe-VN and (b, d) VN

为了说明 Fe 元素的引入对 VN 材料电解液润湿性的影响,进行了接触角性能测试,同时,利用

DFT 模拟计算,分析了 VN 和 Fe-VN 的(200)晶面对 OH⁻的吸附能力大小,其结果如图 6 和表 1 所示。

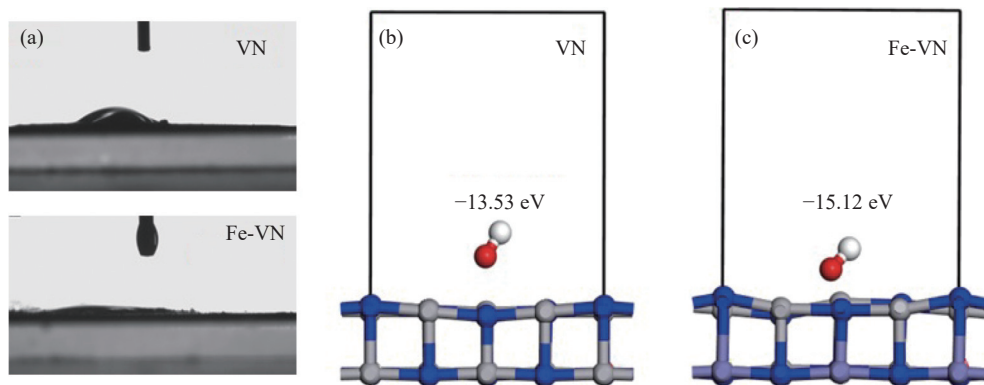


图 6 VN 和 Fe-VN 的接触角性能测试及(200)晶面对 OH⁻的吸附能计算

Fig. 6 (a) Contact angle tests and (b, c) adsorption energy of (200) lattice plane of VN and Fe-VN

通过对比可以直观地看出,相较于 VN, Fe-VN 在电解液中具有更小的接触角,表现出更优异的电解液润湿性。经过 Fe 元素的引入,(200)晶面对 OH⁻的吸附能由-13.53 eV 降为-15.12 eV。更负的吸附能值说明,Fe 元素的引入有利于增加材料在电

解液中的润湿性,两者结果一致。良好的电解液润湿性有利于电解液与电极材料表面的充分接触,有利于电子/离子的快速输运,进而实现快速的氧化还原反应,因此,Fe-VN 可以表现出优异的电化学性能。

表 1 VN 和 Fe-VN 的(200)晶面对 OH⁻的吸附能
Table 1 The adsorption energy of (200) lattice plane for OH⁻

材料	吸附能/eV			
	(200)+OH ⁻	(200)	OH ⁻	<i>E</i> _{ads}
Fe-VN	-16 083.98	-15 620.10	-447.78	-15.12
VN	-18 262.59	-17 801.28	-447.78	-13.53

综合上述分析结果可以看出,通过 Fe 元素的引入,可以实现对 VN 的电子结构调控,使得 Fe-VN 具有更好的导电性和电解液润湿性,提升了材料的电子/离子输运性能,进而表现出良好的超电容性能。

3 结论

通过理论计算和试验制备,系统探究了 Fe 元素

的引入对 VN 材料的电子调控作用机制,通过对制备出的 Fe-VN 超电容电极材料进行相关的物相信息表征和电化学性能测试,揭示了 Fe-VN 材料优异的超电容性能与电子结构之间的构效关系,验证了利用电子结构调控来进行 VN 材料超电容性能改进的可行性。此外,该工作有助于启发更多读者进一步关注电子结构调控策略在高效超电容电极材料领域的开发与研究。

参考文献

[1] Bonaccorso Francesco, Colombo Luigi, Yu Guihua, *et al.* Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347: 1246501.

[2] Patrice Simon, Yuri Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Material*, 2008, 7: 845–854.

[3] Zhang Dongbin, Shao Yuan, Kong Xianggui, *et al.* Facile fabrication of large-area hybrid Ni-Co hydroxide/Cu(OH)₂/copper foam composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 218: 294–302.

[4] Yin Xianglu, Zeng Zehua, Gao Rongrong, *et al.* Thermolysis preparation of monoclinic phase vanadium dioxide with ultrafine particles under an inert gas atmosphere[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(1): 1–6.
(尹翔鹭, 曾泽华, 高荣荣, 等. 惰性气氛下热分解法制备M相二氧化钒超细颗粒[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(1): 1–6.)

[5] Liu Bo, Peng Sui, Chen Yong, *et al.* Effect of chemical precipitation process on particle size of VO precursor and its hydrothermal crystallization[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 58–65.
(刘波, 彭穗, 陈勇, 等. 化学沉淀过程对VO₂前驱体粒径的影响及其水热晶化的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 58–65.)

[6] Wu Changzheng, Xie Yi. Promising vanadium oxide and hydroxide nanostructures: from energy storage to energy saving[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3: 1191–1206.

[7] Yan Yan, Li Bing, Pang Huan, *et al.* Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 148–169.

[8] Liu Ying, Chang Jianguo, Liu Lingyang, *et al.* Study on the voltage drop of vanadium nitride/carbon composites derived from the pectin/VCl₃ membrane as a supercapacitor anode material[J]. *New J. Chem.*, 2020, 44: 6791–6798.

[9] Zhang Wenlin, Ji Xiwei, Ma Nan, *et al.* Wettability improvement of vanadium nitride/carbon electrodenanomaterial by electrostatic absorption of hydrophilic poly (allylaminehydrochloride)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146619.

编辑 杨冬梅