

文章编号: 1000-5862(2017)02-0140-05

亚微米 $K_{0.4}MoO_3$ 电极材料的制备与电化学特性

代芳^{1,2}, 朱杨军^{1,2}, 张志超^{1,2}, 廖钱生¹, 李平², 章磊^{2*}, 温祖标²

(1. 南昌工程学院江西省精密驱动与控制重点实验室 江西 南昌 330099;

2. 江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 和 K_2CO_3 为反应物, 采用高温固相法制备了系列 K_xMoO_3 ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 电极材料. 分别采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜等对试样的晶型结构、形貌进行了表征; 用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学方法研究了材料的电化学性质. 结果表明, 在相同的扫描速率或电流密度下它们的比电容的大小关系为: $K_{0.4}MoO_3 > K_{0.8}MoO_3 > K_{0.6}MoO_3 > K_{0.2}MoO_3$. 其中 $K_{0.4}MoO_3$ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} K_2SO_4$ 电解液中具有较好的倍率性能, 且经 600 次循环充放电都表现出良好的循环稳定性. 这意味着 K_xMoO_3 化合物可能是一种可选择电化学电容器电极材料.

关键词: 电化学电容器; 电极材料; 电化学性能; $K_{0.4}MoO_3$

中图分类号: TM 53 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.02.06

0 引言

21 世纪以来, 随着化石能源危机和全球气候变暖加剧, 人类对可再生能源的利用日益重视, 但是, 可再生能源的开发和利用严重受到自然条件的影响. 因此, 高效的能量存储技术已被认为是支撑可再生能源普及的战略性技术. 电化学电容器 (Electrochemical capacitors, ECs) 作为一种结合二次电池和传统电容器优点的新型储能装置, 具有比二次电池更高的功率密度, 比传统电容器具有更大的比电容, 因而引起了世界各国科研工作者的研究兴趣^[1-3]. 根据电能转化与储存机理不同, ECs 可分为双电层电容器和法拉第电容器; 双电层电容器是指电子在电极和电解液之间定向移动产生电荷的对峙现象, 利用电极和电解质之间形成的界面双电层电容来存储能量的储能装置^[4]. 之后发展的法拉第电容器 (也称为“赝”电容器), 是利用快速、高度可逆的化学吸附/脱附和氧化/还原反应, 从而产生比双电层电容更高的储能装置^[5].

电极材料是影响 ECs 性能和生产成本的主要因素. 电极材料主要有碳材料、导电聚合物和过渡金属氧化物等^[6]. 碳材料常是双电层电容器的电极材料, 具有良好的导电性和稳定性, 但内阻较大, 比电容较小; 导电聚合物和金属氧化物一般是法拉第电

容器的电极材料, 它们在电极反应过程中因发生氧化还原反应而产生的赝电容远高于碳材料所产生的双电层电容^[7], 但它们低的电导率与较短的循环寿命一定程度上限制了其应用. 在众多金属氧化物中, MoO_3 的理论比容量 ($1111 \text{ mA} \cdot h \cdot g^{-1}$) 比石墨多出了 3 倍^[8]. 然而, 由于 MoO_3 低电导率及在充放电过程中钼离子易溶于电解质等缺陷, 限制了其达到稳定理论比容量的能力以及电化学性能的进一步提高. 为了解决该实际问题, 本文提出以 MoO_3 为宿主制备其嵌入化合物, 不仅可以提高其电导率, 而且能有效阻止钼离子的溶解以及缓冲循环过程中电极材料的体积膨胀或收缩, 从而大大改善了其电化学性能^[9].

本文以钼酸铵 ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) 和 K_2CO_3 为原料, 采用高温固相法制备 $K_{0.4}MoO_3$ 嵌入化合物, 并用 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM)、循环伏安 (cyclic voltammetry, CV)、恒流充放电 (galvanostatic charge-discharge, GC)、电化学阻抗谱和漏电流测试等手段对该材料的物理性能和电化学性能进行研究.

1 实验部分

1.1. K_xMoO_3 电极材料的制备

按摩尔比 $n_K : n_{Mo} = x$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 分

收稿日期: 2016-08-04

基金项目: 国家自然科学基金 (21463013) 和江西省自然科学基金 (20142BAB203013) 资助项目.

通信作者: 章磊 (1968-), 女, 江西南昌人, 副教授, 主要从事电化学研究. E-mail: lzhang@jxnu.edu.cn

别称取适量的 K_2CO_3 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 置于球磨罐中,加入适量乙醇搅拌成浆糊状,再置于球磨机上球磨 10 h. 采用固相法,将球磨后的原料置于在马弗炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 10 h. 其中 $20\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $250\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时恒温煅烧 10 h. 将煅烧后的样品加水溶解静置并过滤,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱中烘干,得到 K_xMoO_3 电极材料.

1.2 材料的表征

用 XRD(Cu 靶, D8 ADVANCE, Bruker, 德国) 对材料的晶相结构进行分析,扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$,管压为 40 kV ,扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 采用 SEM (S-3400N型,日本日立公司) 观察材料颗粒大小和表面形貌.

1.3 电极片制备与电化学性能测试

分别准确称取称取 K_xMoO_3 、导电石墨烯、粘合剂(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 0.40 、 0.05 、 0.05 g 于一洁净烧杯中,加入适量乙醇,然后在功率 1000 W 的条件下超声 1 h 至均匀. 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘至粘稠状,取约 5 mg 物质并压制在事先称好了质量的镍网上,后放在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒质量,用压片机压紧制成工作电极.

在 3 电极体系中,以载有 K_xMoO_3 的镍网为工作电极、空白镍网为对电极、饱和甘汞电极(Saturated calomel electrode, SCE) 为参比电极,在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液中测试其电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 材料的晶体结构分析

图 1 是钾钼不同摩尔比的 K_xMoO_3 的 XRD 图,图中衍射峰的位置与正交晶系的 $\alpha\text{-}MoO_3$ 标准卡片中衍射峰的位置相对应^[10],虽然峰的衍射强度不一样,但是所有样品的峰位置基本能够吻合. 从图 1 可知,所得材料没有杂相产生,在同样的合成工艺,钾钼摩尔比为 0.4 时,产物的晶形最优,晶面强度明显增强,结晶度较好.

2.2 K_xMoO_3 的表面形貌

图 2(a)、图 2(b)、图 2(c) 与图 2(d) 分别是 $K_{0.2}MoO_3$ 、 $K_{0.4}MoO_3$ 、 $K_{0.6}MoO_3$ 、 $K_{0.8}MoO_3$ 的 SEM 图,从图 2 可知,所制备的材料为比表面积大的微米或亚微米材料,这预示着材料有着良好的电化学性能.

2.3 K_xMoO_3 电极材料的电化学性能

2.3.1 K_xMoO_3 电极材料的循环伏安特性

(a)、图 3(b)、图 3(c) 与图 3(d) 分别是 $K_{0.2}MoO_3$ 、 $K_{0.4}MoO_3$ 、 $K_{0.6}MoO_3$ 与 $K_{0.8}MoO_3$ 电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2SO_4 溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线. 由图 3 可知, K_xMoO_3 在 K_2SO_4 溶液中的 CV 曲线呈现出对称的矩形,说明该电极在 K_2SO_4 是一种以双电层为主的储能电极材料,体现出良好的电容特性^[11];即使在较大的扫描速率下,依然保持良好的矩形,说明该电极具有良好的倍率性能. 由在同一扫描速率下, CV 曲线所围成的面积跟电极材料比电容的定性关系可以得出^[12],电极材料在 K_2SO_4 中得比电容的大小关系依次为 $K_{0.4}MoO_3 > K_{0.8}MoO_3 > K_{0.6}MoO_3 > K_{0.2}MoO_3$. 这意味着 $K_{0.4}MoO_3$ 电极材料在 K_2SO_4 中的性能最佳.

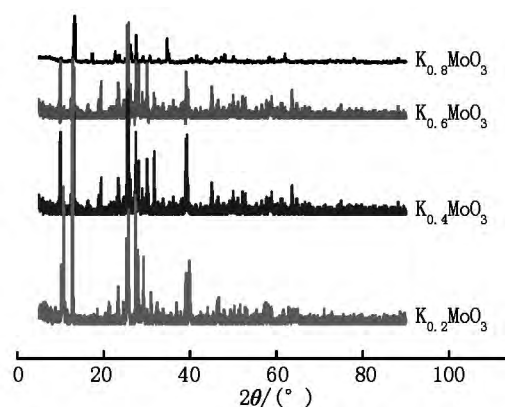
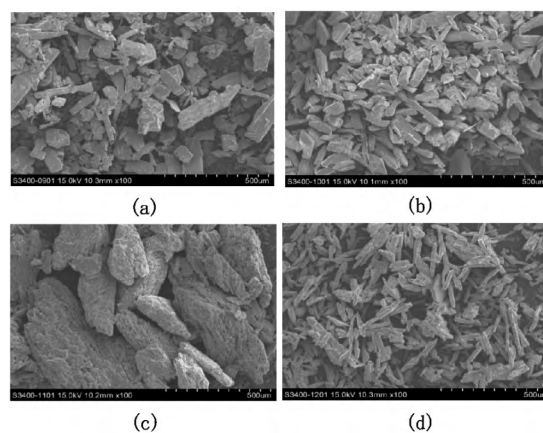


图 1 K_xMoO_3 ($x = 0.2\sim 0.8$) 的 XRD 图



(a) $K_{0.2}MoO_3$; (b) $K_{0.4}MoO_3$; (c) $K_{0.6}MoO_3$; (d) $K_{0.8}MoO_3$.

图 2 K_xMoO_3 ($x = 0.2\sim 0.8$) 的 SEM 图

2.3.2 K_xMoO_3 电极材料的恒流充放电特性 图 4(a)、图 4(b)、图 4(c)、图 4(d) 分别是 $K_{0.2}MoO_3$ 、 $K_{0.4}MoO_3$ 、 $K_{0.6}MoO_3$ 与 $K_{0.8}MoO_3$ 电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2SO_4 溶液中 $0.001\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线. 由图 4 可知, K_xMoO_3 电极在 K_2SO_4 中恒流充放电曲线的经过多次循环后,依然保持着对称的等腰三角形,表明 K_xMoO_3 电极在 K_2SO_4 中主要是双电层的储能机理^[13-14];对比图 4(a)、图 4(b)、图 4(c)、

图4(d)不难发现, $K_x\text{MoO}_3$ 放电时间的大小为 $K_{0.4}\text{MoO}_3 > K_{0.8}\text{MoO}_3 > K_{0.6}\text{MoO}_3 > K_{0.2}\text{MoO}_3$,意味着 $K_{0.4}\text{MoO}_3$ 电极材料在 K_2SO_4 中的电化学性能最佳,

这与循环伏安所得的结论是一致的.下面就 $K_{0.4}\text{MoO}_3$ 电极的电化学性能作进一步研究.

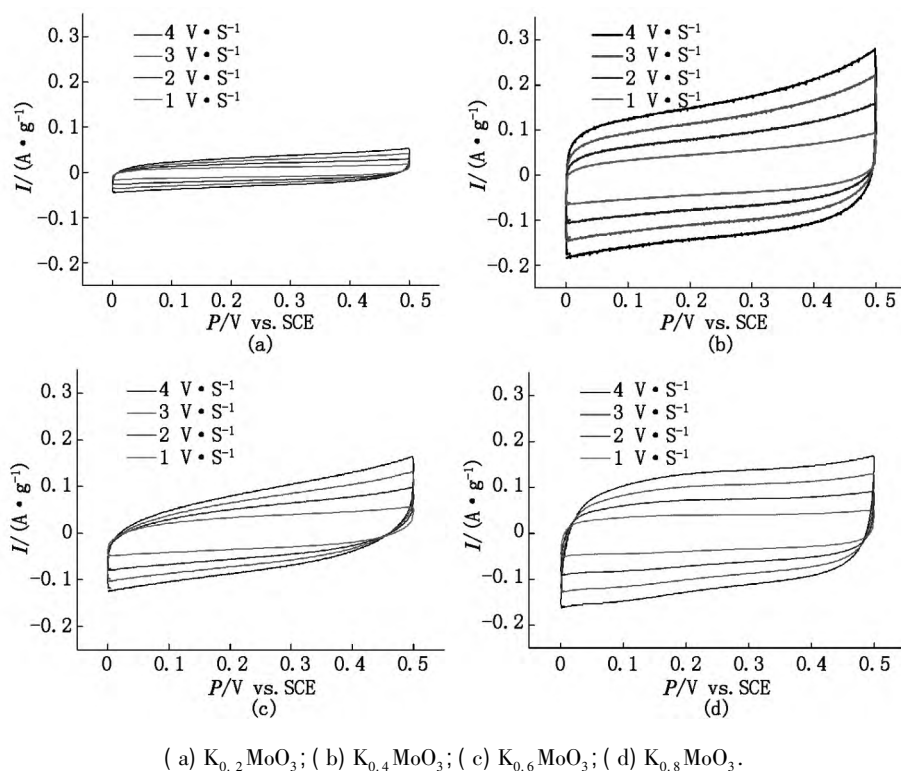


图3 $K_x\text{MoO}_3$ ($x = 0.2 \sim 0.8$) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同扫描速率下的循环伏安图

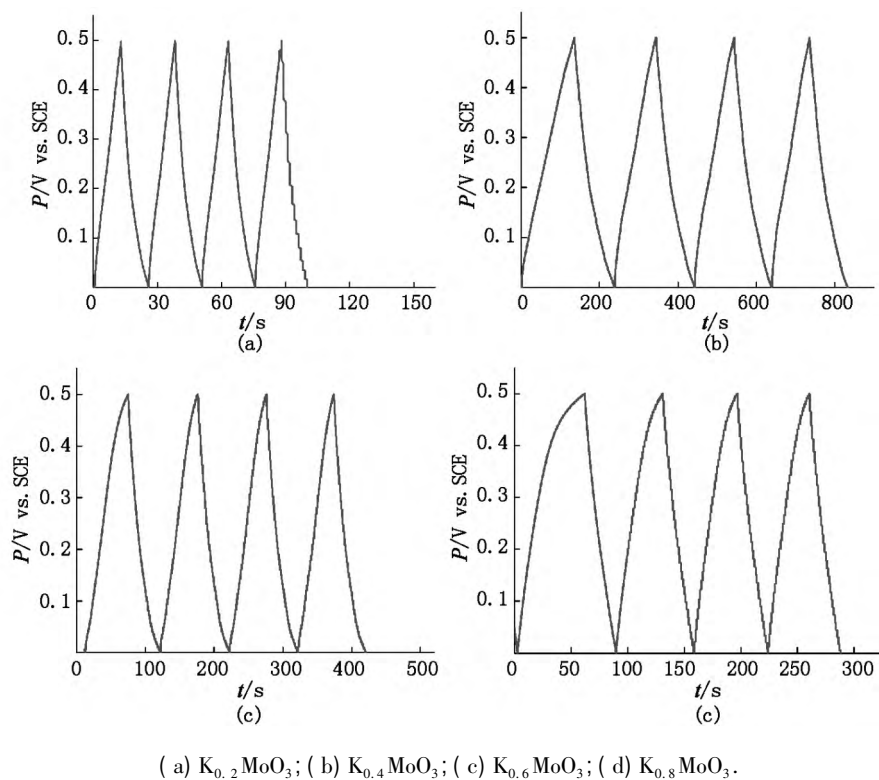


图4 $K_x\text{MoO}_3$ ($x = 0.2 \sim 0.8$) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ 溶液中电流密度为 $0.001 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线

2.3.3 $K_x\text{MoO}_3$ 电极材料的交流阻抗特性和循环性能 图5(a)是 $K_{0.4}\text{MoO}_3$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

K_2SO_4 中经600个循环前后的交流阻抗图谱.由图可得在600次循环前后,交流阻抗曲线在高频端与

Z' 轴的截距不变,即等效串联电阻($0.4\ \Omega$) 在循环前后没有发生变化;同时,在高频端没有出现圆弧,意味着 $K_{0.4}MoO_3$ 电极在 K_2SO_4 电解液中的转移电阻很小;在低频端倾斜直线近似垂直于 Z' 轴,表明 $K_{0.4}MoO_3$ 电极材料具有典型的电容特性^[15-16]。循环前后的交流阻抗图谱曲线基本重合,意味着 $K_{0.4}MoO_3$ 电极在 K_2SO_4 中的循环可逆性较好,这与恒流充放电曲线所得结论是一致的。循环性能是衡

量电极材料电化学性能的一个重要参考指数。图 5 (b) 是 $K_{0.4}MoO_3$ 电极在 $0.5\ mol \cdot L^{-1}\ K_2SO_4$ 中的循环性能曲线,在 600 次循环前后, CV 曲线的形状基本保持不变,根据 CV 曲线所围成的面积跟比电容之间的定性关系可以得出在循环前后其比电容保持不变,意味着该材料在 K_2SO_4 中具有良好的循环可逆稳定性^[17]。

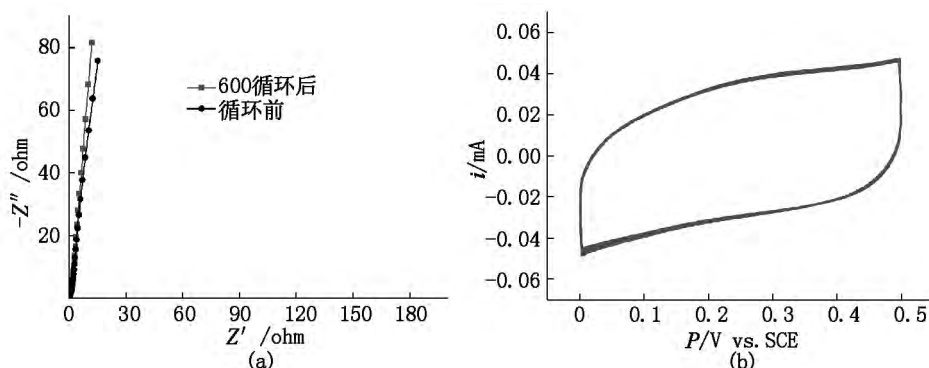


图5 (a) $K_{0.4}MoO_3$ 电极 600 个循环前后的交流阻抗图谱; (b) $K_{0.4}MoO_3$ 电极的循环伏安性能曲线

3 结论

本文采用简单的高温固相法制备了 $K_{0.4}MoO_3$ 电极材料,该材料表现出良好的倍率性能与循环稳定性能。这可能为获得高性能电化学电容器电极材料提供了新的选择。

4 参考文献

- [1] Qu Qunting, Wang Gaojun, Liu Lili, et al. Excellent electrochemical behavior of $LiMn_2O_4$ in aqueous electrolyte [J]. *Funt Mater Lett* 2011, 3(3): 3-5.
- [2] Largeot C, Portet C, Chmiola J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor [J]. *J Am Chem Soc* 2008, 130: 2730-2731.
- [3] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nat Mater* 2008, 7: 845-854.
- [4] Zhang Qifeng, Uchaker E, Candelaria S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage [J]. *Chem Soc Rev* 2013, 42: 3127-3171.
- [5] Wang Faxing, Xiao Shiyang, Hou Yuyang, et al. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *RSC Adv* 2013, 3: 13059-13084.
- [6] 朱杨军, 代芳, 于峰, 等. 硝酸改性活性炭电极材料的电化学性能研究 [J]. *复旦学报: 自然科学版* 2014, 53(1): 93-98.
- [7] 万厚钊, 缪灵, 徐葵, 等. MnO_2 基超级电容器电极材料

[J]. *化工学报* 2013, 64(3): 801-813.

- [8] Li Hong, Balaya P, Maier J. Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides [J]. *J Electrochem Soc* 2004, 151(11): A1878-A1885.
- [9] Tang Wei, Liu Lili, Zhu Yusong, et al. An aqueous rechargeable lithium battery of excellent rate capability based on a nanocomposite of MoO_3 coated with PPy and $LiMn_2O_4$ [J]. *Energy Environ Sci* 2012, 5(5): 6909-6913.
- [10] Liu Yu, Zhang Baihe, Yang Yaqiong, et al. Polypyrrole-coated $\alpha-MoO_3$ nanobelts with good electrochemical performance as anode materials for aqueous supercapacitors [J]. *J Mater Chem A* 2013, 1(43): 13582-13587.
- [11] 杨顺毅, 王先友, 魏建良, 等. Na-Mn-O 正极材料的合成及电化学性能 [J]. *物理化学学报* 2008, 24(9): 1669-1674.
- [12] 朱杨军, 代芳, 谭军艳, 等. OMS-5 型纳米 MnO_2 电极材料的制备与电化学性能研究 [J]. *兵器材料科学与工程* 2016, 39(2): 33-37.
- [13] 刘亚菲, 胡中华, 任炼文, 等. 高性能活性炭电极材料在双电层电容器中的应用 [J]. *新型炭材料* 2007, 22(4): 355-360.
- [14] 孙现众, 张熊, 张大成, 等. 活性炭基 Li_2SO_4 水系电解液超级电容器 [J]. *物理化学学报* 2012, 28(2): 367-372.
- [15] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. *Carbon* 2001, 39(6): 937-950.
- [16] 朱杨军, 谭军艳, 徐雅梅, 等. 纳米层状二氧化锰的制备及电化学性能研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学*

版 2015 39(6):551-555.

[17] Borgohain R, Li J, Selegue J P et al. Electrochemical study of functionalized carbon nano-onions for high-performance

supercapacitor electrodes [J]. J Phys Chem C 2012, 116 (28): 15068-15075.

Preparation and Electrochemical Property of Submicron-Structured $K_{0.4}MoO_3$ Electrode Material

DAI Fang^{1,2}, ZHU Yangjun^{1,2}, ZHANG Zhichao^{1,2}, LIAO Qiansheng¹, LI Ping², ZHANG Lei^{2*}, WEN Zubiao²

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive & Control, Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi 330099, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: The electrode materials of submicron-structured K_xMoO_3 ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) were synthesized by high temperature solid-state method using $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ and K_2CO_3 as reactants. X-ray diffraction, scanning electron microscopy were used to investigate the crystal structure, morphology of the prepared materials, respectively. Their electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that specific capacitance of K_xMoO_3 is in the order of $K_{0.4}MoO_3 > K_{0.8}MoO_3 > K_{0.6}MoO_3 > K_{0.2}MoO_3$ at same scan rates or current density. Meanwhile, $K_{0.4}MoO_3$ electrode material exhibits excellent rate capability and super-cycling behavior of 600 charge-discharge cycles in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_2SO_4$ electrolyte, which maybe have a promising prospect for application in electrochemical capacitors.

Key words: electrochemical capacitors; electrode material; electrochemical property; $K_{0.4}MoO_3$

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 132 页)

Controlled Teleportation of 4 Particle Cluster State

ZANG Peng, YI Tulin, HU Chaobin, TIAN Fei

(Huangpi NCO School, Air Force Early Warning Academy, Wuhan Hubei 430345, China)

Abstract: In order to achieve a more economical and secure teleportation of the 4 particle cluster state, two controlled teleportation schemes using 6 particle cluster states as the quantum channel are proposed. It is the three party involved in the controlled teleportation and the four party to participate in the controlled teleportation. The probability of success of the two schemes is consistent with the coordination of the control er, and the probability is $4|a|^2$. The successful transmission rate is 100% when the 6 particle cluster states of the maximal entanglement are used as the quantum channel. Through the comparison of the two schemes, it is found that the increase of the control side can effectively improve the security of information transmission, but also make the operation of the receiver to restore the original information more complex.

Key words: six-particle cluster state; four-particle cluster state; Bell state measurement; controlled teleportation

(责任编辑: 冉小晓)