

文章编号: 1004 - 0609(2006)08 - 1468 - 06

α -MoO₃/CRF 复合电极的制备及其在超级电容器中的应用^①

李 俊, 王先友, 黄庆华, 戴春玲
(湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105)

摘 要: 以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 HAc 为原料, 制备了超级电容器电极活性材料 α -MoO₃ 粉末, 并以间苯二酚(R)和甲醛(F)为原料, 碳酸钠(C)为催化剂, 制备了炭气凝胶(CRF)。用 X 射线衍射仪和扫描电镜对 α -MoO₃ 和 CRF 进行了表征。研究了不同配比的 α -MoO₃ 和炭气凝胶组成的 α -MoO₃/CRF 复合电极的电化学性能。循环伏安、恒流充放电实验显示了所制备的炭气凝胶以及 α -MoO₃/CRF 复合电极材料具有良好的电化学性能。炭气凝胶电极的比容量为 110.8 F/g, 而当 α -MoO₃ 含量在 10% 时, α -MoO₃ 与炭气凝胶复合制成的新型电极材料的比容量为 279.8 F/g, 且所制备成的电容器的比电容可达 47.6 F/g。

关键词: α -MoO₃; 超级电容器; 电极材料; 炭气凝胶; 比电容

中图分类号: TM 53

文献标识码: A

Preparation of α -MoO₃/CRF composite electrodes for application of supercapacitor

LI Jun, WANG Xianyou, HUANG Qing-hua, DAI Chunling
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: α -MoO₃ powders for the application of supercapacitor active material was prepared by using $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and HAc as raw materials. Carbon aerogel was prepared by the polycondensation of resorcinol (R) with formaldehyde (F), and sodium carbonate was added as a catalyst (C). The physical properties of α -MoO₃ and carbon aerogel were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical performances of α -MoO₃/CRF composite electrodes with different ratios were studied. The good electrochemical performances of carbon aerogel electrode and α -MoO₃/CRF composite electrodes were confirmed by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurement. The results indicate that the specific capacitance of carbon aerogel electrode is approximately 110.8 F/g. However, when the loading quantity of MoO₃ is 10%, the specific capacitance of α -MoO₃/CRF can reach 279.8 F/g, and the specific capacitance of the supercapacitor is 47.6 F/g.

Key words: α -MoO₃; supercapacitor; electrode material; CRF; specific capacitance

超级电容器是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型储能单元, 20 世纪 80 年代国外已进入商业规模。超级电容器按储能机理可以分为两类: 采用高比表面积活性炭为电极的双电层电容器; 采用

RuO₂ 等金属氧化物作为电极的法拉第准电容器。双电层电容和准电容相比, 后者的比电容是前者的 10~100 倍左右, 也有不少研究者将 RuO₂ 等贵金属与碳材料组合制备成复合材料, 作为超级电容器

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472080); 湖南省自然科学基金资助项目(04JJ3040, 05JJ20013); 湖南省教育厅/教育部重点资助项目(04A054, 205109)

收稿日期: 2006-05-21; 修订日期: 2005-11-21

通讯作者: 王先友, 教授; 电话: 0732-8293043; E-mail: wxianyou@yahoo.com

的电极材料, 得到较好的结果^[15]。近年来, MoO_3 作为电极材料已有很多报道^[4~9], 但作为超级电容器电极材料报道不多。Sugimoto 等^[6]将高比表面积活性炭加入到 MoCl_5 的甲醇溶液中制备出的 MoO_3/AC 复合电极比电容高达 177 F/g。炭气凝胶是一种新型轻质纳米级多孔性非晶碳素材料, 具有比表面积较大, 孔径分布宽及导电性能好等特点, 在超级电容器电极材料中显示了较好的应用前景^[10~14]。但是, 关于 MoO_3 /CRF 复合电极的研究尚未见报道。本文作者采用新型轻质多孔性炭气凝胶与所制备的 αMoO_3 相复合的方法, 制备成新型超电容器电极材料并对该材料的电化学特性进行研究。

1 实验

1.1 αMoO_3 /CRF 复合电极材料的制备

MoO_3 的制备: 将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀氨水中, 加入冰醋酸粗调溶液 pH 值, 再滴加 HAc (36%) 溶液, 使 pH 值为 3.50, 静置 24 h 后, 抽滤沉淀。将所得沉淀于 150 °C 进行热分解, 时间为 24 h, 然后于 350 °C 下焙烧 2 h。将焙烧后的产品研磨后可得到 αMoO_3 粉末。

炭气凝胶的制备^[15]: 将间苯二酚、甲醛以 1:2 的摩尔比混合, 加入二次蒸馏水作为溶剂, 用适量碳酸钠作催化剂, 搅拌使其均匀混合, 将混合液移至密闭玻璃容器内, 放入恒温箱((55±3) °C)内。经过 4 d 的反应(即溶胶-凝胶过程), 最后生成红色的有机凝胶(RF)。将 RF 凝胶切成柱状, 放入丙酮中, 进行溶剂交换, 时间为 6 d, 并且不断更换丙酮溶剂, 然后放在空气中干燥 3 d, 即得到 RF 气凝胶。干燥后的 RF 气凝胶在惰性气体的保护下, 升温到 800 °C 并维持 3 h, 以使 RF 气凝胶炭化均匀, 这样便可以得到黑色炭气凝胶。

电极材料 αMoO_3 /CRF 的制备: 将 αMoO_3 按照不同比例与 CRF 进行碾磨, 时间为 1 h, 即可得到 αMoO_3 /CRF 复合电极材料。

1.2 样品的物性测试

用日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪, 对样品进行测试, $\text{Cu K}\alpha$, 波长 0.154 056 nm, 石墨单色器, 管流 100 mA, 管压 50 kV。用日本电子的 JSM 6360LV 扫描电镜进行材料的形貌测试。

1.3 电化学性能测试

活性物质、石墨和 PTFE 按比例混合均匀, 调成糊状, 均匀地涂在泡沫镍集流体上, 80 °C 干燥 24 h, 然后压制成极片。

在碱性介质中用 Hg/HgO 电极作参比电极, 在酸性介质中以饱和甘汞电极作参比电极, 镍片作辅助电极, 经典的三电极体系, 用 CHI660A 电化学工作站分别在 6.0 mol/L KOH、2.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中进行循环伏安测试, 并组装成超级电容器用 BS-9300SM 二次电池性能检测仪进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 微观组织分析

图 1(a) 所示为 MoO_3 的 SEM 像。所制得的 MoO_3 颗粒部分形貌呈现棱柱形, 同时有少量不规则的粒子存在, MoO_3 粒径在 0.1~5 μm 范围内, 粒子分散性较好。在图 1(b) 中, 粒子之隙和通道, 分散性较好, 是炭气凝胶的扫描电镜测试结果。由图 1(b) 可知, 常压干燥法制备的炭气凝胶具有珍珠串式的无序多孔的网络结构, 与文献报道的超临界干燥法制备的炭气凝胶结构相类似^[16, 17], 且有机前驱体的碳环结构没有因为炭化而被破坏, 其立体结构中存在大量的孔洞, 颗粒较大, 网络结构较

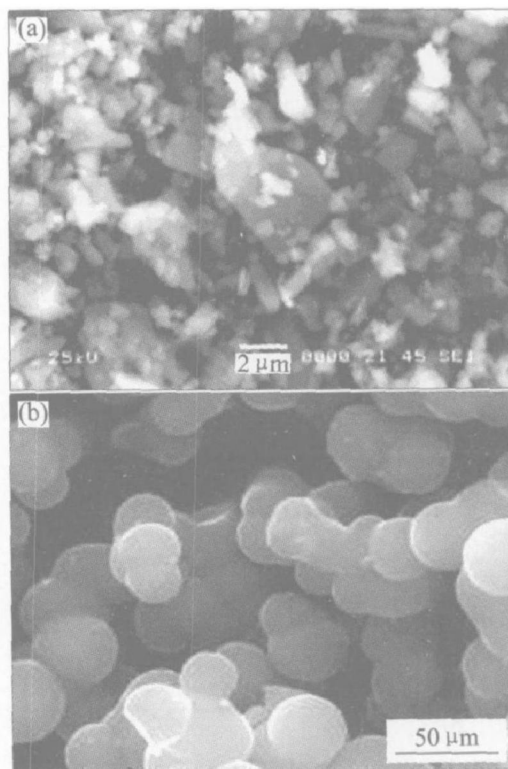


图 1 MoO_3 和炭气凝胶的 SEM 像

Fig. 1 SEM photographs of MoO_3 (a) and CRF (b)

疏松,有利于电解液与电极材料的充分接触,增加了电极的有效比表面积。此外,炭气凝胶的孔洞结构有利于与 MoO_3 颗粒的复合, MoO_3 粒子进入到高导电性炭气凝胶的孔洞中,可以提高材料的活性物质利用率,从而提高材料的比电容。因此, MoO_3/CRF 复合材料适合做超级电容器的电极材料。

2.2 XRD 分析

为了进一步确定 MoO_3 和炭气凝胶的结构,图 2 所示为 2 种材料的 X 射线衍射谱。图 2(a) 所示为 MoO_3 的 X 射线衍射谱。所得样品的晶格参数与标准卡片 5-508 理论值接近,表明所制得样品为 $\alpha\text{-MoO}_3$ 。根据衍射峰的半峰宽和强度可以知道,材料的结晶度比较高,按照 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda B_{1/2} \cos \theta$ 可以算出 MoO_3 粒径范围为 40~80 nm。图 2(b) 所示为炭气凝胶的 X 射线衍射谱。可以看到有 2 个宽峰,其中 2θ 分别为 23.5° 和 43.8° ,类似于石墨的 C(002) 和 C(101) 衍射峰。由此可知,所制备的炭气凝胶具有一定的石墨化程度。

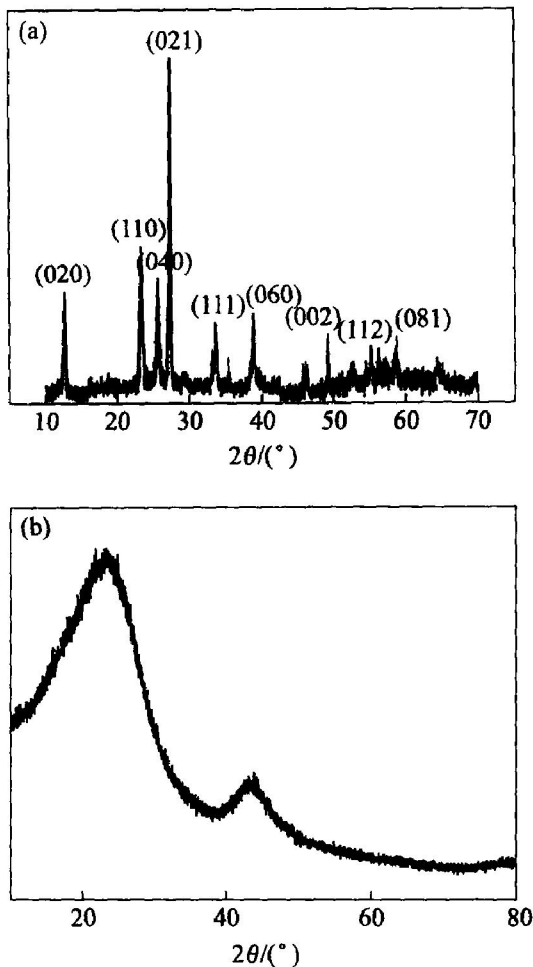


图 2 MoO_3 和 CRF 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of MoO_3 (a) and CRF (b)

2.3 电化学性能分析

炭气凝胶是一种新型的多孔性非晶碳素材料,具有比表面积大、导电性能好等特点,其性能的开发利用有广阔的前景,已经有科研工作者对炭气凝胶为超级电容器的电极材料进行了研究^[10~15],但是由于炭气凝胶电极以双电层电容为主,其比电容不大。为了进一步增加炭气凝胶的比电容,发挥金属氧化物的准法拉第电容效应,在多孔的炭气凝胶中添加了纳米级的 MoO_3 颗粒,考察 MoO_3/CRF 复合电极的电化学行为。

用 CHI 660A 电化学工作站进行循环伏安测试所得到的单电极比容量 MoO_3/CRF 复合电极比电容($C_{s,t}$)可计算为^[15]

$$C_{s,t} = \frac{I_a + |I_c|}{2m(dV/dt)} \quad (1)$$

式中 I_a 为循环伏安图中阳极支的中点电流; I_c 为循环伏安图中阴极支的中点电流; m 为电极上活性物质的质量; dV/dt 为电位扫描速度。

超级电容器的单电极比电容(C_m)可以由下式计算^[15, 18]:

$$C_m = 2Q/(mV) = 2 \times 3600 \times 0.001 C_m / (mV) = 7.2 C_{\text{measure}} / mV \quad (2)$$

式中 C_m 为电容单电极活性物质比容量值, F/g; Q 为电容存储的电量, C; C_{measure} 为通过电池测试系统所测得的容量值, mA·h; m 为单电极质量(不计集流体质量), g; V 为充放电电压区间, V。

2.3.1 MoO_3 含量对 MoO_3/CRF 复合电极比电容的影响

MoO_3 与炭气凝胶的配比不同会影响复合材料的电化学性能。通过循环伏安测试,根据循环伏安测试结果,按照式(1)计算可得到不同配比的复合电极的比电容。表 1 列出不同比例的复合电极在 6.0 mol/L KOH 中,不同扫描速度下的比电容。

表 1 KOH 电解液中不同扫描速度下不同配比的复合电极的比电容

Table 1 Specific capacitance of electrode with different scanning rates in KOH electrolyte (F/g)

Scanning rate/ (mV · s ⁻¹)	$w(\text{MoO}_3) / \%$						
	0	5	10	20	30	50	70
10	103.0	109.4	256.0	245.6	228.3	82.2	72.8
5	110.8	120.1	279.8	266.2	209.7	90.6	77.9

由表 1 可知,随着 MoO_3 含量的增加,复合电极的比电容增加,当增加至 10% 时,比电容最大可

达到 279.8 F/g , 这是因为 MoO_3/CRF 复合电极的伏安行为既体现有双电层电容行为, 又有法拉第准电容行为。 MoO_3 的电化学反应如下^[1]:



上述反应是快速、可逆的电化学过程, 复合电极在充放电过程中将电荷储存/释放出来, 表现出法拉第准电容性质, 因而复合电极电容行为明显优于纯炭气凝胶电极。

炭气凝胶具有多孔网络结构, 且有效比表面积大, 孔径较宽, MoO_3 活性物质容易复合到其表面或大的孔洞中, 从而增加电极的活性点, 使得比电容增加; 另一方面, 由于具有立体网络结构的炭气凝胶有较好的导电率, 使得复合电极导电性增强。但是, 当继续增加 MoO_3 含量时, 比电容呈减小趋势, 特别是在 MoO_3 含量达到或超过 50% 时, 复合电极的比电容大大减小, 甚至低于炭气凝胶电极的比电容, 这可能是由于随着 MoO_3 的大量填入, 使得电解液进入炭气凝胶的网络多孔结构中的量减少, 致使其利用率下降, 从而导致电极的双电层电容部分减少; 此外, 由于 MoO_3 是半导体材料, 随着 MoO_3 含量的增加, 由于部分 MoO_3 不是进入炭气凝胶孔洞中, 而是包覆在炭气凝胶表面, 从而导致复合电极的导电性下降。另外, 扫描速度对复合电极的比电容也有一定的影响, 当扫描速度为 5 mV/s 时, 比电容最高, 这是因为炭气凝胶的电容表现为双电层电容, 在低扫描速度下, 电解液与电极材料可以充分的接触, 活性物质得到充分利用, 比电容有所增加。而随着扫描速度的增大, 电极的电化学极化和浓差极化都将增大, 因此, 比电容降低。

2.3.2 不同电解液中复合电极的电化学性能

MoO_3/CRF 复合电极在不同电解液中的电化学行为有一定的差异。图 3 所示为不同配比的复合电极在 6.0 mol/L KOH 和 $2.0 \text{ mol/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中的循环伏安曲线, 扫描速度为 10 mV/s 。图 4 所示为不同配比的复合电极在 KOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中比电容。

由图 3 可知, 复合电极在 6.0 mol/L KOH 和 $2.0 \text{ mol/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中表现出较好的电容行为, 循环伏安曲线呈现较规则的四边形, 具有类似电容器的典型特征; 相比较而言在 KOH 中, 复合电极的循环伏安曲线有些扭曲, 可逆性有所下降, 而在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 形状更加接近矩形, 其可逆性更好。由图 4 可知, MoO_3/CRF 复合电极在 KOH 电解液中的比电容要比其在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

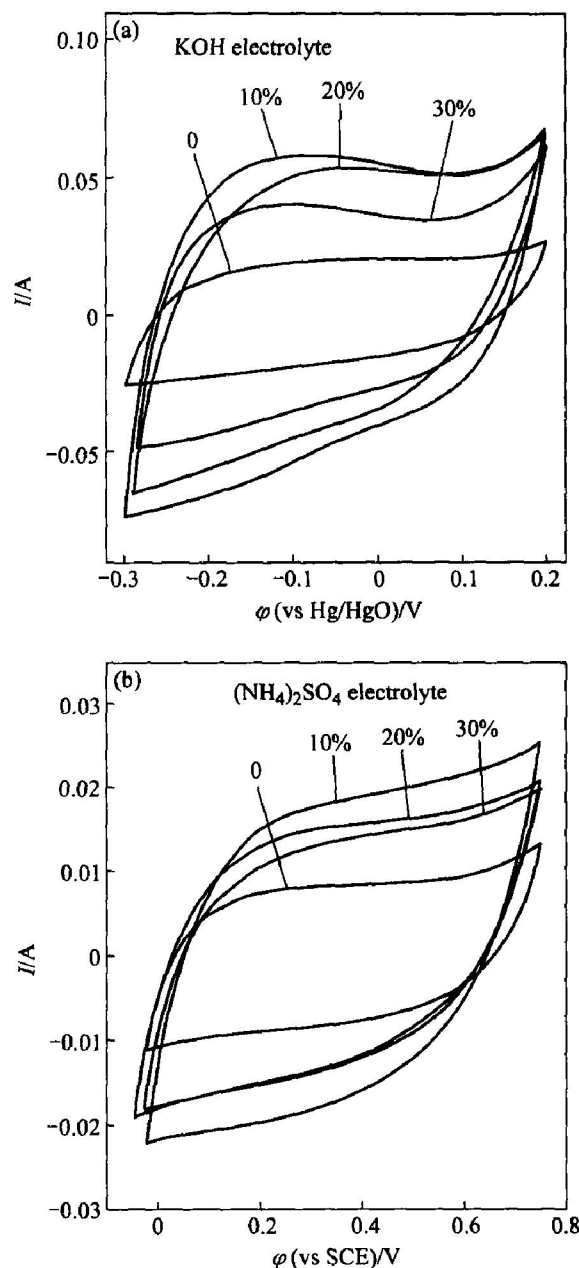


图 3 不同电解液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of electrodes with different MoO_3 content in different electrolytes

电解液中的比电容大, 可能是因为 KOH 电解液具有较高的导电性, 且 K^+ 和 OH^- 离子的电迁移率比 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的要大。虽然复合电极是在不同的电解液下进行循环伏安测试, 但是不同配比的复合电极比电容的变化趋势是一致的。由上可知, 复合电极在水溶液电解液中具有良好的电容行为。

2.3.3 恒电流充放电测试

将 MoO_3 含量为 10% 的复合电极材料制备成模拟超级电容器, 并与炭气凝胶模拟电容器进行比较。在一定电压区间对模拟电容器进行恒流充放电, 通过充放电曲线可以知道电容的充放电的可逆

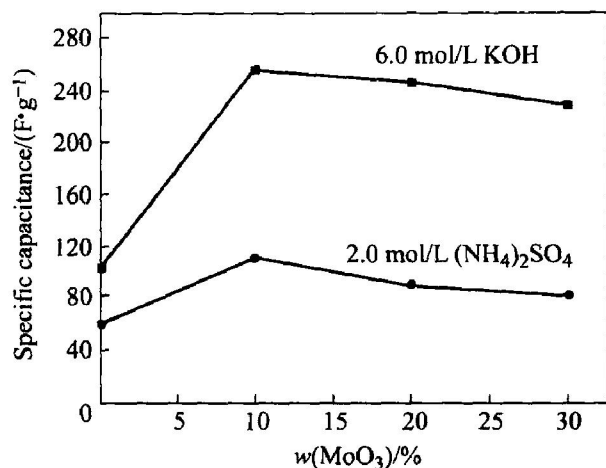


图 4 不同配比的复合电极在不同电解液中比电容的比较

Fig. 4 Specific capacitance of electrodes with different MoO₃ content in different electrolytes

性以及电容的大小。图 5 所示为炭气凝胶电容器和 MoO₃ 含量为 10% 的 MoO₃/CRF 复合电极在 6 mol/L KOH 中, 采用 10 mA 恒电流进行充放电, 所得的充放电曲线图。由图 5 可知, 曲线都呈现出典型的三角形对称分布, 表现出理想的电化学电容特性。根据式 (2) 计算可知, MoO₃/CRF 复合模拟电容器在 10 mA 恒定电流下的比电容可达到 47.6 F/g, 而炭气凝胶模拟电容器的比电容仅为 28 F/g。由此可知, 当 MoO₃ 的加入大大增加了电容器的比电容, 这是因为在 MoO₃/CRF 复合电容器中, 准电容和双电层电容同时存在, 两者共同作用极大地提高了电极的比电容。

3 结论

1) 所制备的 MoO₃ 为 α -MoO₃, 结晶度好; 炭气凝胶则具有珍珠串式的无序多孔的网络结构, 有利于 MoO₃ 微粒的嵌入。

2) 对不同组成的 MoO₃/CRF 电极进行循环伏安实验发现, MoO₃ 含量在 10% 时, 电极比电容最大。在 6.0 mol/L KOH 和 2.0 mol/L (NH₄)₂SO₄ 电解液中溶液具有良好的电化学性能。其中在 6.0 mol/L KOH 溶液中, 比电容高达 279.8 F/g。

3) 对 MoO₃/CRF 复合材料做成的超级电容器进行充放电测试, 可知电容器的电化学性能稳定, 电容器的比电容为 47.6 F/g。

因此, 可知 MoO₃/CRF 复合材料具有良好的

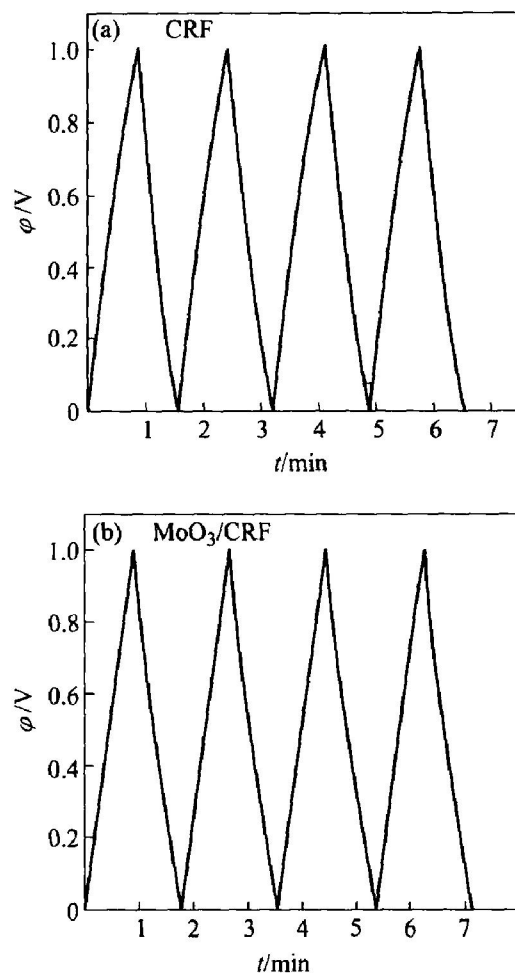


图 5 炭气凝胶电容器和 10% MoO₃/CRF 复合电容器的充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge curves of carbon aerogel and 10% MoO₃/CRF supercapacitors

电化学性能, 适合做超级电容器的电极材料。

REFERENCES

- [1] 李俊, 王先友, 黄伟国. 超级电容器用 MoO₃/AC 复合电极的制备[J]. 电池, 2005, 35(6): 440-442.
LI Jun, WANG Xian-you, HUANG Wei-guo. Preparation of MoO₃/AC composite electrode for supercapacitor[J]. Battery, 2005, 35(6): 440-442.
- [2] 冯杨柳, 张密林, 陈野, 等. 掺 Cr 改性 MnO₂ 的制备及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 316-320.
FENG Yang-liu, ZHANG Mi-lin, CHEN Ye, et al. Preparation and electrochemical performance of Cr doped MnO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 316-320.
- [3] Andrew B. Ultracapacitor: why, how, and where is the technology[J]. J Power Sources, 2000, 91: 37-

- 40.
- [4] Conway, B E. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66: 1 - 14.
- [5] 张琳, 刘洪波. 采用循环伏安法研究微孔型多孔炭电极的电容特性[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(1): 164 - 169.
- ZHANG Lin, LIU Hong-bo. Capacitance characteristic of porous carbon electrodes with micropores studied by cyclic voltammetry[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(1): 164 - 169.
- [6] Dong W, Mansour A N. Structural and electrochemical properties of amorphous and crystalline molybdenum oxide aerogels[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144: 31 - 40.
- [7] Sugimoto W, Ohnuma T, Murakami Y, et al. Molybdenum oxide/carbon composite electrodes as electrochemical supercapacitors[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(9): 145 - 147.
- [8] Li Q M, Chen W, Xu Q. Effect of modification by poly(ethylene oxide) on the reversibility of Li insertion/extraction in MoO_3 nanocomposite films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 66: 199 - 205.
- [9] Cruz A M, Ramirez I J. Electrochemical lithium insertion into amorphous $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133(2): 268 - 271.
- [10] 孟庆函, 刘玲, 宋怀河. 炭气凝胶为电极的超级电容器电化学性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(3): 593 - 598.
- MENG Qing-han, LIU Ling, SONG Huai-he. Electrochemical properties of carbon aerogels electrode for supercapacitor[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(3): 593 - 598.
- [11] Wei Y Z, Fang B, Iwasa S, et al. A novel electrode material for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141: 386 - 391.
- [12] Wu D C, Fu R W, Mildred S D, et al. Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying[J]. *Carbon*, 2004, 42: 2033 - 2039.
- [13] Kim S J, Hwang S W, Hyun S H. Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 725 - 731.
- [14] Zhang S Q, Huang C G, Zhou Z Y. Investigation of the microwave absorbing properties of carbon aerogels[J]. *Mater Sci Eng B*, 2002, B90: 38 - 41.
- [15] Li J, Wang X Y, Huang Q H, et al. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158: 784 - 788.
- [16] Wu D C, Fu R W, Zhang S. The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 336: 26 - 31.
- [17] Maldonado-Hodar F J, Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives[J]. *Carbon*, 1999, 37: 1199 - 1205.
- [18] 苏岳锋, 吴锋, 赵淑红, 等. 新型复合电化学电容器的研究[J]. *电源技术*, 2004, 28(4): 223 - 226.
- SU Yue-feng, WU Feng, ZHAO Shu-hong, et al. Study on a new hybrid electrochemical capacitor[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2004, 28(4): 223 - 226.

(编辑 陈爱华)