

## Preparation and electrochemical performance investigation of molybdenum dioxide nanorods

Zengli GAO<sup>1,2,3</sup>, Shouzhi YI<sup>1\*</sup>, Haiyan TANG<sup>2,3\*</sup>, Hongbin XU<sup>2,3,4</sup>

1. College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China

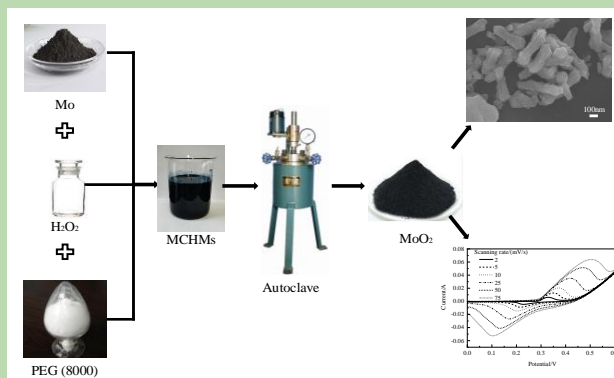
2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. National Engineering Laboratory of Hydrometallurgy Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** With high conductivity, high melting point and large specific capacity, molybdenum dioxide ( $\text{MoO}_2$ ) nanorods have a wide application prospect in the field of electrode materials for supercapacitors. Although there are many methods to prepare  $\text{MoO}_2$  nanorods, most of them have disadvantages of a complicated process, low yield, high production cost and easy to introduce impurities. Moreover, the prepared  $\text{MoO}_2$  products have the characteristics of non-uniform morphology, poor dispersibility and inferior electrochemical performances. In this work, the precursor of peroxy molybdic acid prepared by hydrogen peroxide and molybdenum powder was used as the source of molybdenum, and PEG (8000) was used as the template. The molybdenum-containing hybrid with a band structure was prepared by mixing the precursor and template with stirring and thermal insulation. The nano-rod-shaped  $\text{MoO}_2$  was prepared through a two-stage hydrometallurgical process using the hybrid compound as raw material. X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), X-ray energy spectrometer (EDS) and scanning electron microscope (SEM) were used to analyze the phase, surface composition and morphology of the obtained  $\text{MoO}_2$  nanorods. The electrochemical capacitance behavior of  $\text{MoO}_2$  nanorods was studied using a three-electrode system and two-electrode system, and the performance of  $\text{MoO}_2$  nanorods as electrode assembly capacitors was also investigated. The results showed that the prepared  $\text{MoO}_2$  had a rod-like structure with 500 to 800 nm in length and with 100 to 200 nm in width. The  $\text{MoO}_2$  had uniform morphology and size with good dispersion and high purity. The specific capacitance of  $\text{MoO}_2$  nanorods was 366.7 F/g for the three-electrode system at the current density of 1 A/g, and the specific capacitance for the two-electrode system was 290.4 F/g, and the capacitance retention rate was higher than 72% after 2000 cycles of charging and discharging at 5 A/g current density, both showing the good electrochemical performance of  $\text{MoO}_2$  nanorods. The research results of this study can provide a new method for the preparation of other nano metal oxides.

**Key words:** molybdenum dioxide; nanorods; hydrometallurgy; preparation; electrochemical performance



收稿: 2020-11-02, 修回: 2021-01-04, 网络发表: 2021-01-13; Received: 2020-11-02, Revised: 2021-01-04, Published online: 2021-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51874270)

作者简介: 高增礼(1994-), 男, 河北省沧州市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 15122541555@163.com; 通讯联系人, 衣守志, E-mail: yshzh@tust.edu.cn; 唐海燕, E-mail: hytang@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 高增礼, 衣守志, 唐海燕, 等. 二氧化钼纳米棒的制备及电化学性能研究. 过程工程学报, 2021, 21(11): 1338-1345.

Gao Z L, Yi S Z, Tang H Y, et al. Preparation and electrochemical performance investigation of molybdenum dioxide nanorods (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(11): 1338-1345, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220355.

# 二氧化钼纳米棒的制备及电化学性能研究

高增礼<sup>1,2,3</sup>, 衣守志<sup>1\*</sup>, 唐海燕<sup>2,3\*</sup>, 徐红彬<sup>2,3,4</sup>

1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300222

2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所), 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

4. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** MoO<sub>2</sub>纳米棒具有高电导率、高熔点及比容量较大, 在超级电容器电极材料领域应用前景广泛。现有MoO<sub>2</sub>纳米棒制备方法大多存在操作复杂、收率低、成本高、易引入杂质等问题, 且这些方法制备的MoO<sub>2</sub>产品存在形貌不均一、分散性差、电化学性能低的问题。基于此, 本工作以双氧水和钼粉制备的过氧钼酸前驱体为钼源, PEG (8000)为模板剂制备出带状结构含钼杂化物, 然后以浆态带状杂化物为原料采用两段式全湿法工艺制备纳米棒状MoO<sub>2</sub>。利用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线能谱(EDS)和扫描电子显微镜(SEM)等对二氧化钼纳米棒的物相、表面组成与形貌进行了分析, 同时分别采用三电极和两电极体系研究了MoO<sub>2</sub>纳米棒的电化学电容行为, 考察了MoO<sub>2</sub>纳米棒直接作为电极组装电容的性能。结果表明, 所制的MoO<sub>2</sub>为长约500~800 nm、宽约100~200 nm的棒状结构, 形貌与尺寸均匀, 具有良好的分散性和较高的纯度。以MoO<sub>2</sub>纳米棒制备的电极在1 A/g的电流密度下, 三电极和两电极体系所测得比电容分别为366.7和290.4 F/g; 在5 A/g电流密度下循环充放电2000次后电容保持率均高于72%, 展现出了良好的电化学性能。该研究结果可为纳米金属氧化物的制备提供新方法。

**关键词:** 二氧化钼; 纳米棒; 湿法; 制备; 电化学性能

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)11-1338-08

## 1 前言

超级电容器作为一种储能器件, 具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快等优点, 成为现代社会所关注的热门器件<sup>[1-3]</sup>。赝电容器的电极材料通常是导电聚合物或过渡金属氧化物。虽然导电聚合物具有较大的特异值, 但导电过程中聚合物材料循环的膨胀和收缩会导致其降解, 因此, 极大地限制了它们的应用<sup>[4,5]</sup>。用于超级电容器研究最广泛的金属氧化物无疑是RuO<sub>2</sub>, 它具有相当高的比电容<sup>[6-8]</sup>, 但是, 由于RuO<sub>2</sub>的高成本促使人们寻找其他过渡金属氧化物, 如MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等<sup>[9-14]</sup>。

研究表明, 由于纳米结构可增加电极与电解液接触面积, 因此纳米结构的氧化物可获得更高的比容量, 此外, 纳米结构电极可增加超级电容器的循环稳定性<sup>[15]</sup>。在众多金属氧化物纳米材料中, 纳米棒、纳米管、纳米线等一维纳米结构在解决空间受限输运现象和应用方面具有很大的发展潜力<sup>[16-20]</sup>。MoO<sub>2</sub>纳米棒具有较高电导率、高熔点以及较大比容量, 是一种广泛用作超级电容器电极材料的过渡金属氧化物纳米材料<sup>[21]</sup>。近年来, MoO<sub>2</sub>纳米材料得到了广泛关注。

目前, 制备MoO<sub>2</sub>纳米材料的方法主要有超声高温分解法、水热法、溶剂热法和模板法等。Rajeswari等<sup>[15]</sup>

在氮气气氛保护下, 通过热分解法成功制备了一维MoO<sub>2</sub>纳米棒, 在1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中不同电流密度下进行恒流充放电测试, 结果表明其比电容为140 F/g。祁琰媛等<sup>[22]</sup>以双氧水和钼粉制备的过氧钼酸溶胶为钼源, 乙醇为还原剂, 采用水热法制备了超细MoO<sub>2</sub>纳米棒。Kim等<sup>[23]</sup>以乙醇和水(体积比4:1)的混合物为溶剂采用溶剂热法制备了MoO<sub>2</sub>纳米晶体。结果发现, 溶剂热法可制备出结晶性良好、球形度较高的MoO<sub>2</sub>晶体。模板法是利用一定尺寸和结构的模板作为主体, 基于模板的空间限域作用, 实现纳米材料尺寸、形貌和结构调控的制备方法, 根据模板剂种类的不同分为硬模板法和软模板法。Shi等<sup>[24]</sup>以磷钼酸为前驱体, 介孔二氧化硅KIT-6为硬模板, 在10%氢气和90%氩气氛下, 通过硬模板法制备了纳米介孔二氧化钼。由此可见, MoO<sub>2</sub>一维纳米材料的研究已得到众多学者的广泛关注, 具有巨大的应用前景。尽管制备纳米MoO<sub>2</sub>的方法有很多, 但大部分方法存在过程复杂、易引入杂质、成本高、产率低, 且所制备的产物存在形貌粒径不均一、分散性较差、电极比电容与循环性差等缺点。

软模板法通过分子间作用力及空间限域能力, 引导和调控游离前驱体的规律性组装, 从而达到控制材料相貌、尺寸、取向和排布等目标的制备方法, 具有操作简单、反应条件温和, 可有效控制产物形貌与粒径, 且所得

产物具有良好的分散性。但对模板剂的选取与用量要求较严格,且对温度控制要求苛刻<sup>[25,26]</sup>。同时全湿法制备工艺具有流程短、过程清洁、产物纯度较高、成本低、产率高等优点,在控制颗粒形貌尺寸、阻止颗粒团聚方面展现出较好效果。但目前关于全湿法制备 $\text{MoO}_2$ 纳米棒研究报道不多,制备工艺对形貌影响以及电化学性能研究还处于初级阶段<sup>[22,27]</sup>。将两者结合起来,有望获得形貌/粒径均匀、分散性好、纯度高的 $\text{MoO}_2$ 纳米材料。因此,本研究将其应用于 $\text{MoO}_2$ 纳米棒制备过程。

综上,本工作提出先软模板法后全湿法制备工艺,以期得到性能优越的 $\text{MoO}_2$ 纳米材料,并为纳米金属氧化物的制备提供一种新方法。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

钼粉(化学纯)和聚乙二醇(PEG) 8000(分析纯)购于天津光复精细化工有限公司,30%过氧化氢、无水乙醇、氢氧化钾、N-甲基吡咯烷酮均为分析纯(国药集团化学试剂北京有限公司),聚偏氟乙烯(分析纯,法国阿克玛公司),乙炔黑(电池级,天津亿博瑞化工有限公司),泡沫镍(英可高新技术材料有限公司),铂片和氧化汞电极(天津艾达恒晟科技发展有限公司),氢气(纯度为99.5%)、氮气(纯度为99.9%)和压缩空气(北京环宇京辉京城科技气体有限公司),去离子水为实验室Option-Q净水系统自制。以上所有试剂和原料均直接使用,未经过预处理。

### 2.2 实验设备与分析仪器

881型电热鼓风干燥箱(江苏同福烘箱制造有限公司),769YP-24B油压机(天津市科器高新技术公司),DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司),KCF01-10哈氏合金高压反应釜(烟台科立化工设备有限公司),ML104/02电子天平(梅特勒-托利多有限公司),G10型医用高速离心机(北京白洋离心机设备有限公司),FD-1C-50冷冻干燥机(北京博益康实验仪器有限公司),CHI760E电化学工作站(上海华辰仪器有限公司),JSM-7001F场发射扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL公司),Empyrean X射线衍射仪(荷兰PANalytical公司),ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(EDS, Thermo Fisher Scientific),CS-2800G高频红外碳硫分析仪(钢研纳克检测技术有限公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 含钼杂化物的制备

取4.78 g钼粉于三口烧瓶中,在冰水浴下,向其中逐滴加入40 mL双氧水,滴加同时进行机械搅拌并持续2

h使钼粉完全被氧化,形成0.5 mol/L(以钼计)清澈的橙黄色钼前驱体溶液。将1 g平均分子量为8000的PEG聚合物加入到60 mL去离子水中,待搅拌溶解后即得PEG水溶液。将上述所制备的钼前驱体溶液和PEG水溶液充分混合,保持300 r/min的机械搅拌速度搅拌2 h确保二者混合均匀,然后将其置于油浴中加热到70℃保温16 h。溶液由橙黄色变为深蓝色,得到带状结构含钼杂化物(MCHMs)溶液<sup>[26]</sup>。

#### 2.3.2 $\text{MoO}_2$ 纳米棒的制备

将所得蓝色带状钼杂化物溶液放入反应釜中通氧气进行浆态氧化反应,在氧气分压2 MPa,温度200℃的条件下,反应4 h,反应结束后溶液由蓝色变为浅绿色,沉淀由蓝色变为白绿色 $\text{MoO}_3$ 。然后向高压釜内通氮气排净空气后,再通氢气进行还原反应,在氢气分压6 MPa,还原温度200℃的条件下反应6 h,反应结束后溶液由浅绿色变为紫色,沉淀由白绿色变为紫色 $\text{MoO}_2$ 。反应结束后,冷却至室温,过滤,沉淀物使用无水乙醇和去离子水洗涤,冷冻干燥即可得到粉末状 $\text{MoO}_2$ 纳米棒。

#### 2.3.3 分析与表征方法

用XRD进行产物物相分析,测试采用Cu靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.15406$  nm,管电压和电流分别为40 kV和40 mA,角度扫描范围为5°~90°,扫描速率为26.2°/min。用SEM对样品进行微观形貌和结构分析,加速电压为10 kV。采用EDS对产物成分进行分析,加速电压15 kV。用XPS对所得产物的元素组成、含量以及所含元素价态进行分析,功率为150 W,激发源:Al  $\text{K}\alpha$  (1486.6 eV),XPS谱图中的结合能以腔体残留的碳氢化合物C1s (284.6 eV)为标准进行校正。采用碳硫分析仪来对产物含碳量进行分析,以 $\text{CaSO}_4$ 为废样使气路对硫的吸附提前饱和,以生铁为低碳测试标样进行校准。

### 2.4 电化学测试和电极

#### 2.4.1 电极的制备

将泡沫镍在乙醇和去离子水中超声30 min后放入0.01 mol/L盐酸中浸泡5 min去除氧化层,然后用去离子水清洗,60℃干燥12 h备用。将 $\text{MoO}_2$ 纳米棒、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1置于称量瓶中,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂搅拌均匀。将混合浆料涂覆到1 cm×5 cm的泡沫镍集流体上,涂覆面积约为1 cm×1 cm。然后,在60℃的电热鼓风干燥箱中干燥12 h,去除浆料中的NMP。为避免测试过程中活性物质的脱落,在进行电化学测试前,将干燥好的电极片在10 MPa的压力下压制60 s。活性物质的负载量按泡沫镍涂覆前后的质量差计算,负载量为5~10 mg/cm<sup>2</sup>。

#### 2.4.2 电化学测试



采用电化学工作站对 $\text{MoO}_2$ 纳米棒分别采用三电极体系与两电极体系进行电化学性能测试对比,三电极体系中 $\text{MoO}_2$ 纳米棒电极为工作电极,汞/氧化汞电极为参比电极,Pt电极为对电极;两电极体系采用正负极都为质量相等的 $\text{MoO}_2$ 纳米棒电极,组装成对称型超级电容器,其他设置参数保持与三电极体系一致。电解液为1 mol/L KOH溶液,测试前向KOH电解液中通入氮气30 min,排净电解液中的溶解氧,消除外部因素的干扰。根据循环伏安曲线和恒流充放电曲线来估算 $\text{MoO}_2$ 纳米棒的比容量,并对此电极进行多次恒流充放电来计算其稳定性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 产物物相分析

为探究产物的物相组成,对其进行XRD测试。图1为氧化后产物XRD衍射图。从图中可以看出氧化处理后,产物的XRD衍射图谱与JCPDS卡片No.76-1003相吻合,说明产物为 $\text{MoO}_3$ 。图2为氢还原处理后所得产物XRD衍射图。从图中可以看出,产物的XRD衍射图谱与JCPDS卡片No.01-0615相吻合,说明产物为 $\text{MoO}_2$ 。产物衍射峰尖锐而且强度大,说明产物有良好的结晶性。

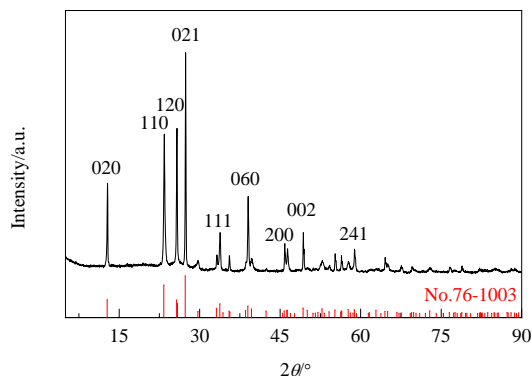


图1  $\text{MoO}_3$ 的XRD衍射图  
Fig.1 XRD pattern of  $\text{MoO}_3$

#### 3.2 产物组成分析

为探究产物组成,对其进行XPS,EDS及碳含量分析。用XPS证实 $\text{MoO}_2$ 的表面化学状态,图3为 $\text{MoO}_2$ 中Mo原子的XPS测量光谱。 $\text{MoO}_2$ 的高分辨Mo3d谱图显示出两个峰,均归属于 $\text{Mo}^{4+}$ 。对应 $\text{MoO}_2$ 峰为 $\text{Mo}^{4+}(3d_{3/2})$  (232.6 eV)和 $\text{Mo}^{4+}(3d_{5/2})$  (230.0 eV)。由图4中EDS能谱可知O和Mo原子百分比分别为66.39%和33.61%。图中还存在C,Ni和Pt的峰,其中C来源于导电胶,Ni可能

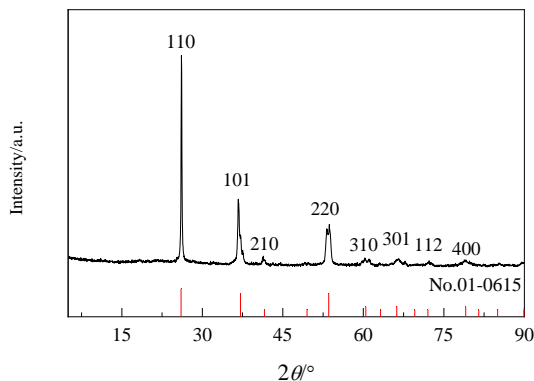


图2  $\text{MoO}_2$ 纳米棒XRD衍射图  
Fig.2 XRD pattern of  $\text{MoO}_2$  nanorod

是由于镍合金高压釜设备在实验过程中有少量镍被腐蚀析出,Pt来源于测试喷金过程中所喷的Pt。高能红外碳硫分析仪测试结果显示,所得产物含碳量为0.00003%,说明前期氧化非常彻底。上述分析结果表明,制得的二氧化钼纳米棒为纯二氧化钼。说明本实验制备方法可有效避免其他方法易引入杂质的问题<sup>[28]</sup>。

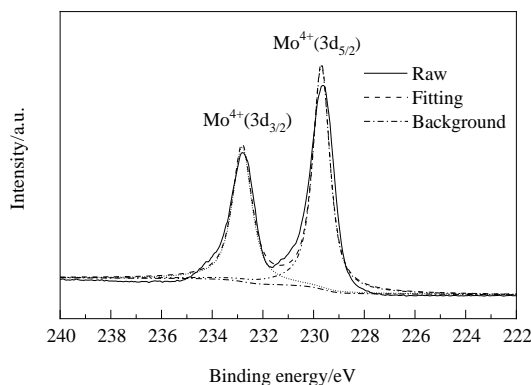


图3  $\text{MoO}_2$ 纳米棒XPS曲线图  
Fig.3 XPS curve of  $\text{MoO}_2$  nanorod

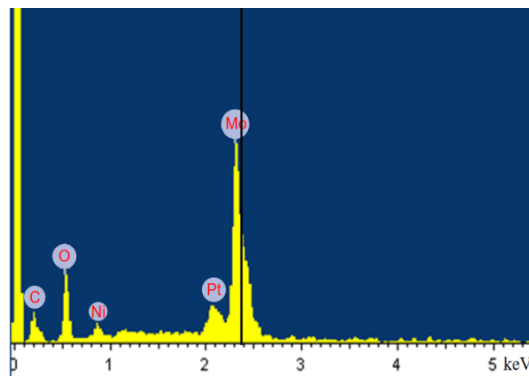


图4  $\text{MoO}_2$ 纳米棒EDS谱图  
Fig.4 EDS spectrum diagram of  $\text{MoO}_2$  nanorod

### 3.3 SEM 分析

图 5 分别是含钼杂化物、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{MoO}_2$  及其局部放大 SEM 图片。从图 5(a,b) 和 5(c,d) 可看出含钼杂化物和氧化后所得  $\text{MoO}_3$  形貌较均匀且分散性较好。含钼杂化物为带状结构, 其粒径长约为  $8\sim 10\ \mu\text{m}$ , 宽约为  $0.5\ \mu\text{m}$ 。 $\text{MoO}_3$  与杂化物形貌保持一致, 为中间长方体且两头逐渐变为针型的亚微米带状结构, 但其粒径有所减小, 长约  $5\ \mu\text{m}$ , 宽约  $0.3\ \mu\text{m}$ 。这是由于在氧化环境下随反应压力和温度升高, PEG 模板剂逐渐脱除, 氧钼酸盐逐渐裸露于表面被氧化为结晶性良好的  $\text{MoO}_3$ , 反应前期 PEG 作为骨架支撑形貌的稳定, 随着反应的进行 PEG 逐渐减少  $\text{MoO}_3$  逐渐增多而起到骨架作用, 从而达到保持形貌的效果。因此生成粒径更小且形貌一致的稳定相  $\text{MoO}_3$  微米带<sup>[23,29]</sup>。对所得  $\text{MoO}_3$  继续进行氢还原得到  $\text{MoO}_2$  纳米棒, 如图 5(e) 和 5(f) 所示, 由图 5(e) 可看出  $\text{MoO}_2$  纳米棒同样具有良好的分散性且形貌较均匀, 对其进行局部放大后可看到所得  $\text{MoO}_2$  纳米棒长度约为  $500\sim 800\ \text{nm}$ 。

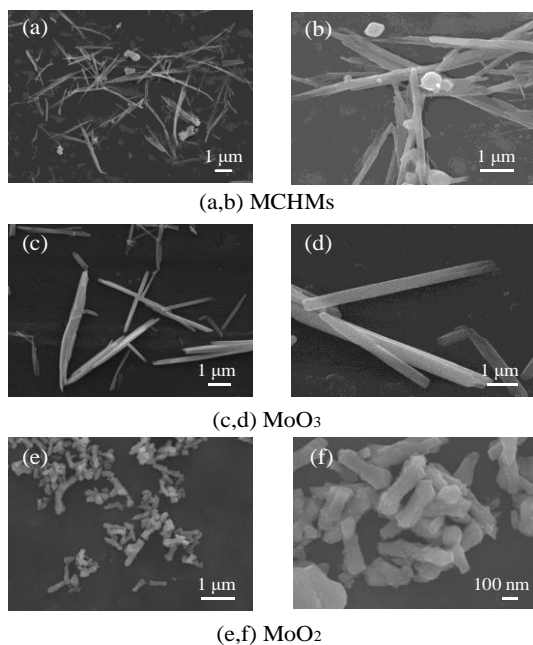


图 5 含钼杂化物、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{MoO}_2$  扫描电镜图  
Fig.5 SEM images of MCHMs,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{MoO}_2$

图 6(a) 和 6(b) 分别为水热法<sup>[22]</sup> 和溶剂热法<sup>[23]</sup> 所制备的  $\text{MoO}_2$  纳米棒 SEM 图, 由图 6(a) 可看出水热法所制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒存在粒径大小不一且分散性较差, 由图 6(b) 可看出溶剂热法所制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒形貌不规整且粒径较大。由此可见, 全湿法制备工艺可良好的解决水热法和溶剂热法所制备产物的微观组织形貌的缺点。由图 5 结果推断二氧化钼纳米棒的形成过程如下: 反应

初期, 溶液处于氧化环境, PEG 逐渐脱除, 含钼杂化物先生成一维  $\text{MoO}_3$  亚微米带; 随后进行还原反应, 在氢气作用下  $\text{MoO}_3$  亚微米带表面出现氧空位, 氧空位向晶体内部扩散, 断裂成  $\text{MoO}_2$  纳米棒<sup>[22]</sup>。

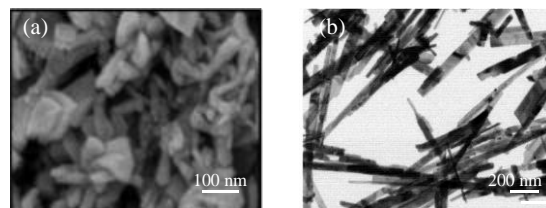


图 6 (a) 水热法<sup>[22]</sup> 和 (b) 溶剂热法<sup>[23]</sup> 所制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒 SEM 图

Fig.6 SEM images of  $\text{MoO}_2$  nanorods prepared by (a) hydrothermal method<sup>[22]</sup> and (b) solvent thermal method<sup>[23]</sup>

### 3.4 电化学测量分析

分别为采用三电极和两电极测试方法对  $\text{MoO}_2$  纳米棒在  $1\ \text{mol/L}\ \text{KOH}$  电解液中不同扫描速率下的循环伏安曲线进行了测试, 结果如图 7 和 8 所示。结果显示在电压窗口为  $0\sim 0.6\ \text{V}$  的范围内, 不同扫描速率下的  $\text{MoO}_2$  纳米棒都有一对明显的氧化还原峰, 表明其具有良好的赝电容特性。根据循环伏安曲线可计算出  $\text{MoO}_2$  纳米棒的比电容量  $C_{\text{sp}}(\text{F/g})$ , 如式(1)所示:

$$C_{\text{sp}} = \frac{\int IdV}{2sm\Delta V} \quad (1)$$

式中,  $C_{\text{sp}}$  为比容量( $\text{F/g}$ ),  $I$  为响应电流( $\text{A}$ ),  $m$  为活性电极材料负载量( $\text{g}$ ),  $\Delta V$  为电极的测试电压窗口( $\text{V}$ ),  $s$  为扫描速率( $\text{mV/s}$ )。根据式(1)及每条循环伏安曲线可计算出 2, 5, 10, 25, 50 和  $75\ \text{mV/s}$  三电极所测比电容分别为 247.3, 239.8, 231.8, 215.5, 199.6 和  $188.8\ \text{F/g}$ , 两电极所测比电容分别为: 251.2, 230.5, 206.7, 210.8, 190.2 和  $180.6\ \text{F/g}$ 。由图 7 和 8 可看出  $\text{MoO}_2$  纳米棒电极的比电

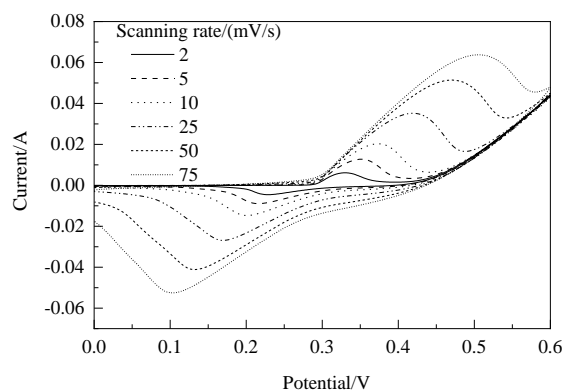


图 7 三电极体系不同扫描速率的循环伏安曲线  
Fig.7 Cyclic voltammetry curves of three electrode system at different scanning rates

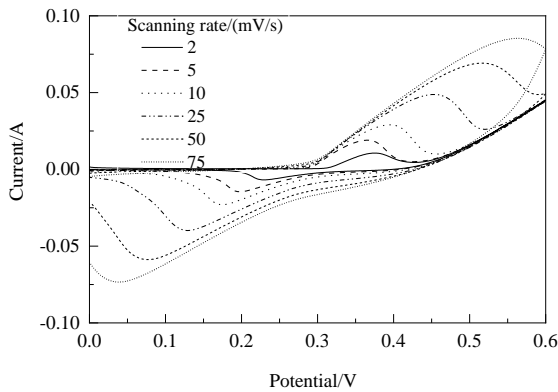


图 8 两电极体系不同扫描速率的循环伏安曲线  
Fig.8 Cyclic voltammetry curves of two electrode system at different scanning rates

容随扫描速率降低而增加。材料的这种电化学特性是由于离子电阻率的降低和 $\text{MoO}_2$ 纳米棒电极材料充分暴露于电解质中与电解质离子充分接触而相互作用所导致<sup>[30]</sup>。

图 9 和 10 显示了 $\text{MoO}_2$ 纳米棒电极分别在三电极与两电极体系中不同电流密度下的电化学响应。三电极系统比电容可用式(2)从放电电流估算：

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

两电极体系比电容可用式(3)从放电电流估算<sup>[31]</sup>：

$$C = 4 \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

式中,  $C$  为比容量( $\text{F/g}$ ),  $I$  为电流密度( $\text{A}$ ),  $m$  为活性电极材料负载量( $\text{g}$ ),  $\Delta V$  为电极的测试电压窗口( $\text{V}$ ),  $\Delta t$  为放电时间( $\text{s}$ )。根据以上公式计算 $\text{MoO}_2$ 纳米棒在电流密度为 1, 2, 3, 5 和 7  $\text{A/g}$  的三电极测试比电容分别为 366.7, 333.3, 325, 250 和 175  $\text{F/g}$ , 两电极测试比电容分别为 290.4, 285.5, 258, 199.4 和 130  $\text{F/g}$ 。在低电流密度时, 由

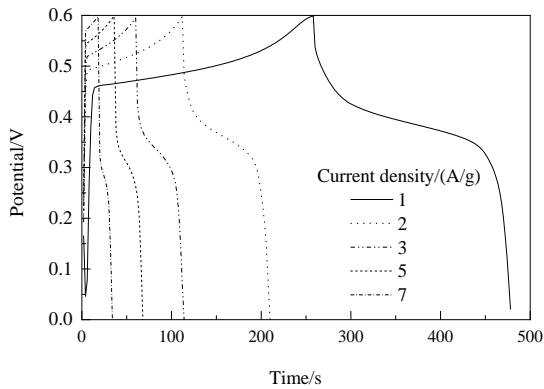


图 9 三电极体系不同电流密度下的恒流充放电曲线  
Fig.9 Constant current charge-discharge curves of three electrode system at different current densities

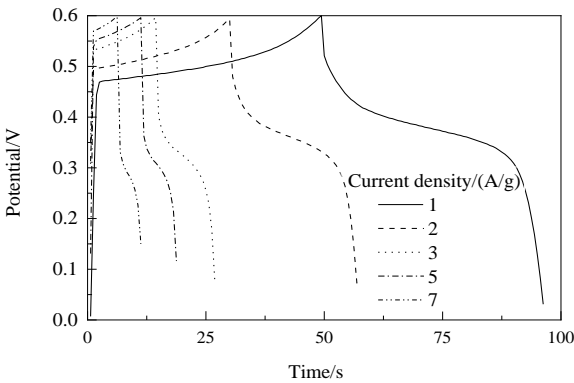


图 10 两电极体系不同电流密度下的恒流充放电曲线  
Fig.10 Constant current charge-discharge curves of two electrode system at different current densities

于低欧姆降, 电极内部活性位点或小孔可与电子充分接触, 因此, 可获得较高的比电容<sup>[32,33]</sup>。本研究中 $\text{MoO}_2$ 赝电容器主要是基于 $\text{Mo}^{4+}$ - $\text{Mo}^{6+}$ 的氧化还原过程, 电极的比电容值随电流密度增加而降低, 是由于随电流密度增大, 导致电极电解液界面会吸附大量电解质离子, 从而导致界面处电解质离子浓度迅速下降, 浓差极化增大, 而维持高的电流密度需要更高的激发电压, 但界面电荷数却没有增加, 所以会导致比电容随电流密度增加而降低。

循环稳定性是通过在电流密度 5  $\text{A/g}$  时 2000 次循环恒流充放电测量的。由图 11 和 12 可分别看出三电极体系和两电极体系下 2000 次循环后电容保持率分别约 75% 和 72%。在前 100 次循环中电容保持率均为 85% 以上, 表明 $\text{MoO}_2$ 纳米棒电极具有良好的可逆性。

根据文献[15]报道, 高温热分解法所制备的 $\text{MoO}_2$ 纳米棒在 1  $\text{A/g}$  的电流密度下比电容为 140  $\text{F/g}$ , 50 次循环充放电后电容保持率为 86%。通过数据对比显示全

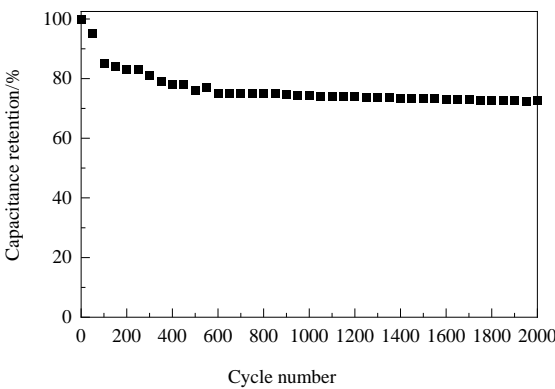


图 11 三电极体系电极 2000 次循环电容保持曲线  
Fig.11 Capacitance retention curve of the electrode for 2000 cycles of the three-electrode system

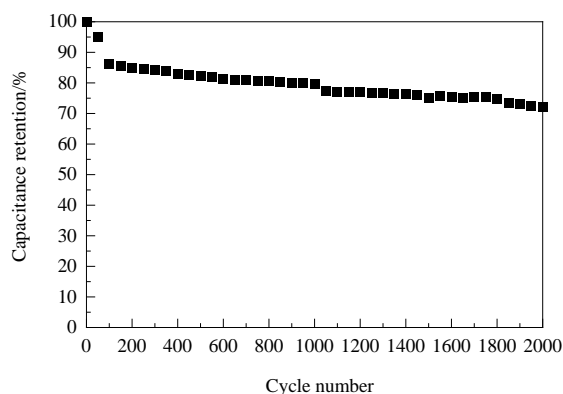


图 12 两电极体系电极 2000 次循环电容保持曲线

Fig.12 Capacitance retention curve of the electrode for 2000 cycles of the two-electrode system

湿法所制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒其比电容量与循环稳定性均优于高温热分解法。由于其他方法所制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒未进行电化学研究,因此无法进行电化学性能对比。

全湿法所制备的  $\text{MoO}_2$  纳米棒具有良好的电化学性能,主要是由于其具有优良的微观组织形貌,可增加电极与电解液接触面积,因此可获得更高的比容量。

## 4 结 论

本工作以聚乙二醇(8000)为模板剂,过氧钼酸为钼源,通过模板法与全湿法工艺成功制备出  $\text{MoO}_2$  纳米棒,并对其进行了 XRD, XPS, SEM, EDS 及含碳量分析,同时对其电化学性能进行了研究,得到如下结论:

(1) 通过全湿法工艺条件可成功制得  $\text{MoO}_2$  纳米棒,为纳米金属氧化物的制备提供了新方法。

(2) 所得  $\text{MoO}_2$  具有长 500~800 nm, 宽 100~200 nm 的棒状结构,且分散性较好,具有良好的结晶性及较高的纯度。

(3) 在 1 A/g 的电流密度下,三电极和两电极体系下  $\text{MoO}_2$  纳米棒的比电容分别为 366.7 和 290.4 F/g; 在 5 A/g 电流密度下循环充放电 2000 次后电容保持率均为 72% 以上;具有优良的电化学性能,有望成为其他贵金属电极的替代品。

## 参考文献

[1] Ye J S, Liu X, Cui H F, et al. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(3): 249–255.

[2] Wei W, Cui X, Chen W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1697–1723.

[3] 张家赫, 邢春贤, 张海涛. 纳米  $\text{SiO}_2$  填料对离子凝胶电解质及高压超级电容器性能的影响 [J]. *过程工程学报*, 2020, 20(3):

354–361.

Zhang J H, Xing C X, Zhang H T. Effects of nano- $\text{SiO}_2$  fillers on the performance of ion-gel electrolytes and high pressure supercapacitors [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(3): 354–361.

- [4] Wang D, Li Y, Wang Q, et al. Nanostructured  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(6): 2095–2102.
- [5] 朱修锋, 王君, 景晓燕, 等. 超级电容器电极材料 [J]. *化工新型材料*, 2002, 30(4): 5–8.
- Zhu X F, Wang J, Jing X Y, et al. Electrode materials for supercapacitors [J]. *Chemical New Materials*, 2002, 30(4): 5–8.
- [6] 穆学超, 王欣然, 郑诗礼, 等. 钙掺杂钒青铜超级电容器电极材料的制备及其性能 [J]. *过程工程学报*, 2013, 5(13): 882–888.
- Mu X C, Wang X R, Zheng S L, et al. Preparation and properties of calcium doped vanadium bronze supercapacitor electrode materials [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2013, 5(13): 882–888.
- [7] Fang W C, Chyan O, Sun C L, et al. Arrayed  $\text{CN}_x\text{NT-RuO}_2$  nanocomposites directly grown on Ti-buffered Si substrate for supercapacitor applications [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(2): 239–244.
- [8] Hu C C, Chang K H, Lin M C, et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous  $\text{RuO}_2$  for next generation supercapacitors [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2690–2695.
- [9] Reddy R N, Reddy R G. Porous structured vanadium oxide electrode material for electrochemical capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 700–704.
- [10] Shinde V R, Mahadik S B, Gujar T P, et al. Supercapacitive cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) thin films by spray pyrolysis [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(20): 7487–7492.
- [11] Wang S Y, Ho K C, Kuo S L, et al. Investigation on capacitance mechanisms of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  electrochemical capacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(1): A75–A80.
- [12] Venkat S. An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(8): L210–L213.
- [13] Li X C, Zhang L, He G.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  doped double-shelled hollow carbon spheres with hierarchical pore network for durable high-performance supercapacitor [J]. *Carbon*, 2016, 4(99): 514–522.
- [14] Wee G, Soh H Z, Cheah Y L, et al. Synthesis and electrochemical properties of electrospun  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanofibers as supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6720–6725.
- [15] Rajeswari J, Kishore P S, Viswanathan B, et al. One-dimensional  $\text{MoO}_2$  nanorods for supercapacitor applications [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(3): 572–575.
- [16] Kim D W, Hwang I S, Kwon S J, et al. Highly conductive coaxial  $\text{SnO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  heterostructured nanowires for Li ion battery electrodes [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 3041–3045.
- [17] Zhao G Y, Li H L. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles composited  $\text{MnO}_2$  nanowire arrayed electrode [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(10): 3232–3235.
- [18] Ahn Y R, Park C R, Jo S M, et al. Enhanced charge-discharge characteristics of  $\text{RuO}_2$  supercapacitors on heat-treated  $\text{TiO}_2$  nanorods [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(12): 122106.
- [19] Chen Z, Augustyn V, Wen J, et al. High-performance supercapacitors based on intertwined  $\text{CNT/V}_2\text{O}_5$  nanowire



- nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 791–795.
- [20] Guo B K, Fang X, Li B, et al. Synthesis and lithium storage mechanism of ultrafine  $\text{MoO}_2$  nanorods [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(3): 457–463.
- [21] Zhou E, Wang C, Zhao Q, et al. Facile synthesis of  $\text{MoO}_2$  nanoparticles as high performance supercapacitor electrodes and photocatalysts [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2198–2203.
- [22] 祁琰媛, 周静, 杨雪, 等. 水热法制备  $\text{MoO}_2$  纳米棒的自组装生长机理研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(8): 8076–8080.
- Qi Y Y, Zhou J, Yang X, et al. Study on the self-assembly growth mechanism of  $\text{MoO}_2$  nanorods prepared by hydrothermal method [J]. *Functional Materials*, 2015, 46(8): 8076–8080.
- [23] Kim W S, Kim H C, Hong H S, et al. Gas sensing properties of  $\text{MoO}_3$  nanoparticles synthesized by solvothermal method [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(6): 1889–1896.
- [24] Shi Y F, Guo B, Corr S A, et al. Ordered mesoporous metallic  $\text{MoO}_2$  materials with highly reversible lithium storage capacity [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4215.
- [25] Hussain S, Liu T M, Aslam N, et al. Polymer-assisted co-axial multi-layered circular  $\text{ZnO}$  nanodisks [J]. *Materials Letters*, 2015, 152(1): 260–263.
- [26] Li X Y, Xiao Q G, Ning P, et al. Morphological and structural diversity of molybdenum oxide-based hybrid materials prepared through PEG induction [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(3): 1512–1518.
- [27] 傅慧君, 董秀秀, 陈子键, 等. 水热法合成过渡金属氧化物纳米材料及其在食品安全检测传感器中的应用进展 [J]. *分析测试学报*, 2016, 7(35): 905–912.
- Fu H J, Dong X X, Chen Z J, et al. Hydrothermal synthesis of transition metal oxide nanomaterials and its application in food safety detection sensors [J]. *Journal of Analytical Testing*, 2016, 7(35): 905–912.
- [28] 刘婷婷, 牛铃, 谢成根, 等. C-C 模板的纳米二氧化钼制备研究 [J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(6): 1002–1006.
- Liu T T, Niu L, Xie C G, et al. Studies on the preparation of nano- $\text{MoO}_2$  with C-C template [J]. *Chemical Research and Application*, 2018, 30(6): 1002–1006.
- [29] 祁琰媛, 陈文, 麦立强, 等. 水热合成  $\text{MoO}_3$  纳米带的生长机理研究 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(11): 1895–1900.
- Qi Y Y, Chen W, Mai L Q, et al. Study on the growth mechanism of hydrothermal  $\text{MoO}_3$  nanorods [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(11): 1895–1900.
- [30] 李盼盼. 三氧化钼和其碳复合物的制备及其在超级电容器领域的应用 [D]. 合肥: 安徽大学, 2018: 8.
- Li P P. Preparation of molybdenum trioxide and its carbon complex and its application in the field of supercapacitors [D]. Hefei: Anhui University, 2018: 8.
- [31] 米娟, 李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算 [J]. *电源技术*, 2014, 38(7): 1394–1398.
- Mi J, Li W C. Calculation of specific capacitance of supercapacitor under different test technologies [J]. *Power Technology*, 2014, 38(7): 1394–1398.
- [32] Cheng Y, Zhang H, Lu S, et al. Flexible asymmetric supercapacitors with high energy and high power density in aqueous electrolytes [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(3): 1067–1073.
- [33] Maheswari N, Muralidharan G. Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416(15): 461–469.