

三氧化钼/活性炭钠离子电化学电容器

赵立平^a 齐力^a 王宏宇^{a,b*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室 长春 130022;

^b常州储能材料与器件研究院 常州 213002)

摘要 以三氧化钼(MoO_3)作为负极材料,活性炭(AC)作为正极材料,组成混合型电化学电容器。研究了电容器在1 mol/L NaPF_6 的碳酸丙烯酯(PC)中的电化学性能,其电位窗为0~3 V,能量密度和功率密度分别达到33.0 W·h/kg和595.6 W/kg,经1000次循环后容量为第20次的93.8%,库仑效率在经过20次循环后达到95.1%以上。

关键词 三氧化钼,活性炭,钠离子,电化学电容器

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1189-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20562

混合型电容器是指两电极采用2种电化学性质完全不同的电极材料组合而成的电容器,大多数混合型电容器采用锂离子电池用材料为电极材料、锂基有机溶液为电解液。随着锂离子电池和锂离子电容器的大量生产和广泛应用,人们对锂源的需求日益增大,然而锂的价格昂贵且世界锂资源的储量并不丰富。因此,寻找价格更低廉且储量更丰富的材料用以代替锂的任务显得十分紧迫。而有望代替锂且最有前景的材料就是钠基材料,因为其价格低廉、储量丰富。钠基材料相应的储能器件就是钠离子电池,近年来,钠离子电池再度成为研究热点,并且大多数研究集中于钠离子电池正极材料^[1-5]。Chevrier^[6]和Ong等^[7]理论计算的研究表明,大多数钠基材料的电压比相应的锂基材料低0.18~0.57 V。这意味着如果钠基材料作为正极,其钠嵌入电位较低,那么钠离子电池的能量密度将会降低。相反,其较低的钠嵌入电位使得这些钠基材料可能更适合作为负极^[8]。研究者提出了一种新的钠基储能系统,即以活性炭为正极,钠离子嵌入化合物为负极,以钠离子有机液为电解液组成钠离子混合型电容器。多孔碳的使用可以解决钠离子嵌入材料倍率性能较低的问题,因此,关键在于选择合适的负极材料。人们在开发钠离子电池负极材料方面做出了较大努力,已被尝试的负极材料有各种碳、钠金属等。碳材料的缺点在于容量衰减严重^[9-11],金属钠的缺点在于安全性差及容量衰减严重。Yin等^[12]已采用具有层状结构的钛酸钠为负极,活性炭为正极,组装成钠离子电容器,性能非常可观。

基于以上事实,我们尝试将具有独特结构的三氧化钼用做钠离子电容器负极材料。三氧化钼存在3种常见物相:正交相($\alpha\text{-MoO}_3$)、六方相($h\text{-MoO}_3$)和单斜相($\beta\text{-MoO}_3$)。正交相三氧化钼具有独特的层状结构,其层间距为0.6929 nm^[13],适合于单价或二价小离子可逆地脱嵌。六方相和单斜相三氧化钼具有 ReO_3 类型的钨青铜结构。三氧化钼的晶格结构中存在有趣的四面体、八面体空穴,结构中的通道大小适合小离子的插入和脱出,表现出有趣的锂插层性质,吸引了科学家的极大兴趣,并进行了较为广泛深入的研究^[14-16]。由于其电压平台在2.5 V左右,所以不仅能作为正极也能作为负极材料^[17-19]。基于此,本文提出一个新的电化学电容器体系,即尝试将 MoO_3 作为负极材料与活性炭配伍,并以钠离子有机溶液为电解液组装成电化学电容器,并讨论了其电化学性能。

2012-12-03 收稿,2013-01-21 修回

国家自然科学基金(21173206),国家重大科学研究计划(973项目2011CB935702,2012CB932800)和教育部留学回国人员科研启动基金

通讯联系人:王宏宇,研究员; Tel/Fax:0431-85262287; E-mail:hongyuwang@ciac.jl.cn; 研究方向:电化学和能源材料

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

负极材料为商业化 MoO_3 (美国 Sigma Aldrich 公司), 正极材料 AC (日本 Kureha 公司, PW15M13130), 溶剂 PC (美国 Sigma Aldrich 公司), 电解质盐 NaPF_6 (英国 Alfa Aesar 公司)。所有实验用水均为二次蒸馏水, 其电阻为 $18.2 \text{ M}\Omega$ 。AFA-II 型自动涂膜器 (上海普申化工机械有限公司), D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (德国 BRUKER 公司), XL-30 ESEM 型扫描电子显微镜 (荷兰飞利浦公司) 和 LAND CT2001A 电池测试系统 (武汉金诺公司)。

1.2 负极材料表征

采用 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 对 MoO_3 进行 XRD 测试, 波长 0.154 nm , 扫描范围 $10^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜测试 MoO_3 形貌和颗粒尺寸, 加速电压为 20 kV 。

1.3 电极制备

将活性物质 (正极 AC, 负极 MoO_3)、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和乙炔黑 (Super-P) 按质量比 $8:1:1$ 混合, 加适量 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 调浆, 用自动涂膜器将浆料涂敷到铝箔上, 干燥后将其冲压成面积为 1.0 cm^2 的电极圆片, 130°C 真空干燥。其中含活性物质约 4 mg 。

1.4 电化学性能测试

电容器组装: 分别以 AC 和 MoO_3 电极为正、负极, 1 mol/L NaPF_6 -PC 溶液为电解液, 构成电容器。

三电极组装: 分别以 AC 和 MoO_3 电极作为正、负极, 金属 Na 电极作为参比电极, 电解液为 1 mol/L NaPF_6 -PC 溶液。上述扣式电池均采用两层玻璃纤维为隔膜, 电池壳型号为 CR2032, 组装环境为充满 Ar 气手套箱, 测试温度为室温, 采用 LAND 电池测试系统进行电化学性能测试, 测试电流密度为 0.2 A/g , 正、负极活性物质质量比为 $1:1$, MoO_3/AC 电容器电压范围为 $0 \sim 3 \text{ V}$, AC/AC 电容器电压范围为 $0 \sim 2.5 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 负极材料表征

图 1 为 MoO_3 的 XRD 图。特征衍射峰可归属为正交晶相 MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$), 与标准卡片 JCPDS No. 05-0508 一致。从图 1 可以看出, 峰强度很大, 说明 MoO_3 结晶性良好, 且没有杂峰。图 2 为 MoO_3 扫描电子显微镜图。由图 2 可见, MoO_3 呈片状, 厚约 $1 \mu\text{m}$, 长度 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

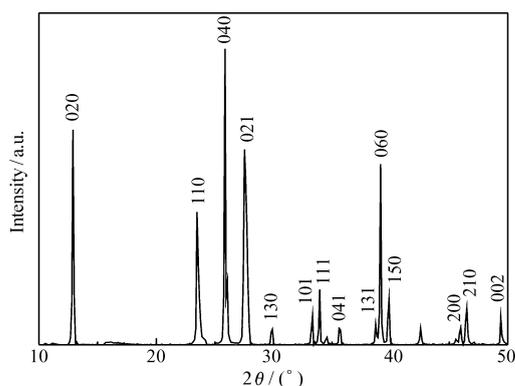


图 1 MoO_3 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of MoO_3

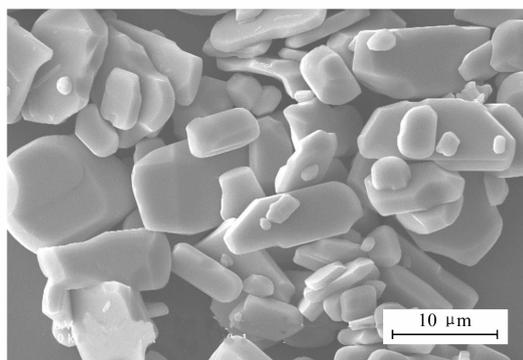


图 2 MoO_3 的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM image of MoO_3

2.2 电容器电位窗分析

众所周知, 电化学电容器的最高工作电压由正区的最高可用电压和负区的最低可用电压决定, 图 3 为三电极体系的首圈恒流放电曲线。由图 3 可知, 正极相对金属 Na 参比电极的最高电压约为 4.7 V ,

负极相对金属 Na 参比电极的最低电压约 1.7 V, 上述 2 个过程决定了 MoO₃/AC 电容器的工作电压为 0 ~ 3 V。

2.3 电容器充放电曲线分析

图 4 为混合型电容器 MoO₃/AC 和对称型电容器 AC/AC 的充放电曲线, 通过比较可知, 混合电容器 MoO₃/AC 的放电电压(0 ~ 3 V) 高出对称电容器 AC/AC(0 ~ 2.5 V), 且混合型电容器充放电曲线为非线性变化, 而对称型电容器 AC/AC 充放电曲线则主要呈现线性变化, 这主要是由于 MoO₃ 和 AC 的储能机理不同, 在混合电容器中, 活性炭正极在充电时利用双电层原理吸收阴离子 PF₆⁻, 放电时相反; MoO₃ 负极在充电时钠离子嵌入而在放电时钠离子脱出, 发生了法拉第反应, 存在一定的充放电电势平台。而活性炭是物理吸附, 其电势变化呈线性。

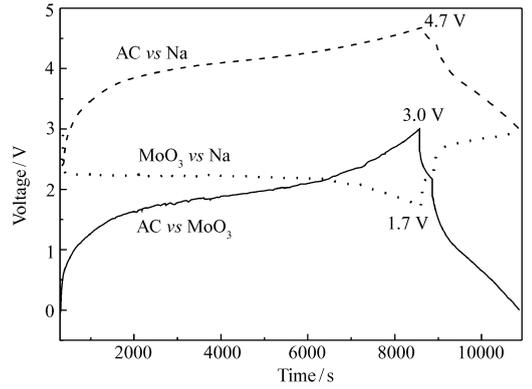


图 3 三电极曲线

Fig. 3 Potential profiles of the 3-electrode cell
0.2 A/g, $m(\text{AC}):m(\text{MoO}_3) = 1:1$

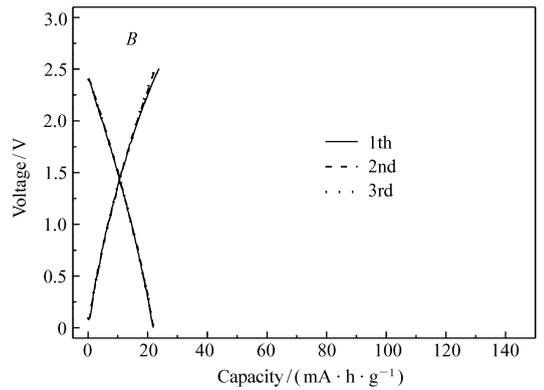
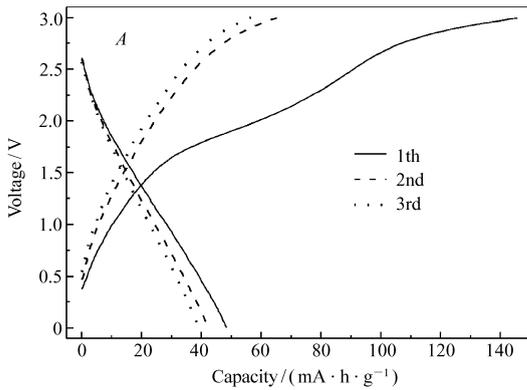


图 4 MoO₃/AC(A) 和 AC/AC(B) 电容器的前几圈充放电曲线

Fig. 4 Initial charge/discharge curves for MoO₃/AC(A) and AC/AC(B) capacitors
0.2 A/g, $m(\text{AC}):m(\text{MoO}_3) = 1:1$

2.4 正、负极材料质量比对容量的影响

电极的容量与两电极活性材料用量比有关, 只有在适当的配比下, 电容器才能够安全地使用并且表现出良好的电化学性能。图 5 比较了放电容量与正、负极材料质量比的关系。由图 5 可知, 总体趋势是放电容量随正、负极材料质量比增加而增加, 在低比率下 ($m_{\text{正}}/m_{\text{负}} \leq 4$), 放电容量随正、负极材料质量比增加而显著增加, 而在高比率下 ($m_{\text{正}}/m_{\text{负}} > 4$), 放电容量随正、负极材料质量比增加而缓慢增加且趋于平稳。出现这种现象的原因是随正、负极材料质量比的提高, 储钠容量增大。

2.5 Ragone plots 特性

能量密度和功率密度是衡量电化学电容器性能的 2 个重要指标, 其中能量密度 ($\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$) = 放电能量 ($\text{W} \cdot \text{h}$) / 正、负极活性材料总质量 (kg); 功率密度 (W/kg) = 功率 (W) / 正、负极活材料总质量 (kg), 其中功率 (W) = 放电中压 (V) × 测试电流 (A)。依次以 0.1、0.4、0.7、1、2、3、4、5、6 和 7 mA 为测试电流对电容器进行充放电测试, 每个测试电流下均可

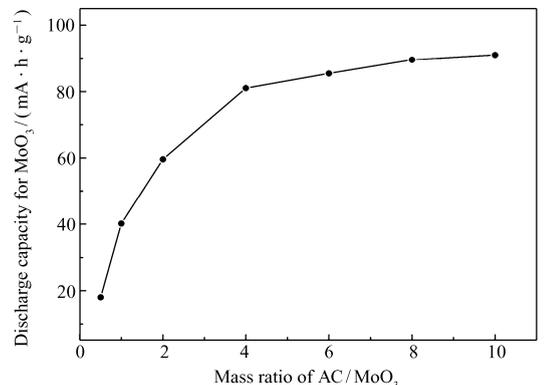


图 5 首圈放电容量与 AC/MoO₃ 质量比的关系

Fig. 5 Dependence of AC/MoO₃ mass ratio on the first cycle discharge capacity

以直接从 LAND 测试系统中直接读出一个放电能量和放电中压数据,代入上述公式即可计算出对应测试电流下的能量密度和功率密度,分别以功率密度和能量密度为横纵坐标作图即得到电容器的 Ragone plots 曲线.图6为 MoO_3/AC 混合型电容器的 Ragone plots 曲线,当正、负极活材料质量相等时,混合型电容器的能量密度和功率密度分别可达 $33.0 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $595.6 \text{ W}/\text{kg}$,而当 $m_{\text{正}}:m_{\text{负}}=2:1$ 时,混合型电容器的能量密度和功率密度分别可达 $56.0 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $691.9 \text{ W}/\text{kg}$.

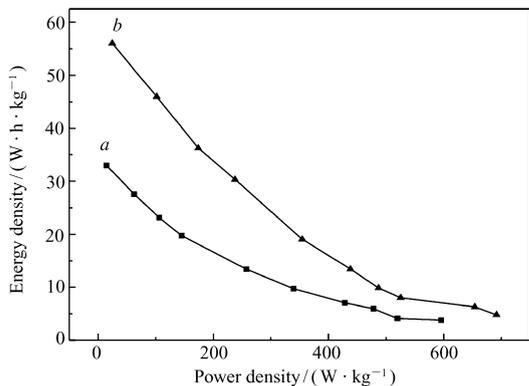


图6 MoO_3/AC 电容器的 Ragone plots 曲线

Fig. 6 Ragone plots of MoO_3/AC capacitors

$m(\text{AC}):m(\text{MoO}_3)$: a. 1:1; b. 2:1

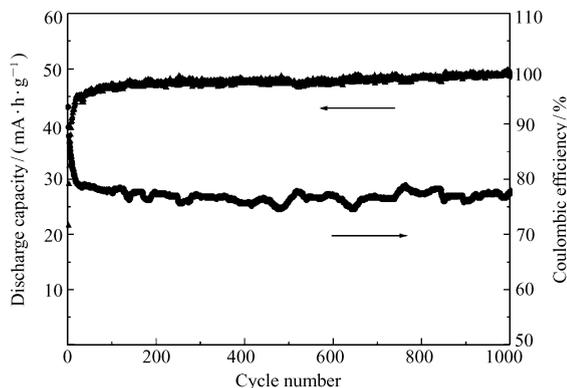


图7 MoO_3/AC 电容器的长循环曲线

Fig. 7 Long-cycling curves of MoO_3/AC capacitor

$0.2 \text{ A}/\text{g}$, $m(\text{AC}):m(\text{MoO}_3)=1:1$

2.6 长循环特性

图7为 MoO_3/AC 电化学电容器的循环放电容量及充放电效率曲线。从图7可以看出,前20圈容量迅速衰减,原因是随着钠离子的脱嵌行为会引起 MoO_3 发生不可恢复的相变过程,从而导致容量损失。20圈以后容量非常稳定,衰减很小。经1000圈高电流密度循环后容量是第20圈的93.8%,库伦效率在经过20圈循环后达到95.1%以上。与Yin等^[12]的钠离子电化学电容器相比容量稍低,原因是本文采用体相材料作为电极材料,与纳米材料相比存在离子电导率低等问题,但与纳米材料相比直接以体相材料为电极材料更易于商业化。

3 结论

实验数据表明, MoO_3/AC 电容器具有较高的能量密度和功率密度以及较好的循环稳定性,由此说明 MoO_3 可以作为钠离子电容器负极材料而表现出比较优良的性质。 MoO_3/AC 钠离子电容器的正极材料、负极材料和电解液均是非常价廉易得的,因此, MoO_3/AC 钠离子电容器具有实用价值。

参 考 文 献

- [1] Doeff M M, Ma Y P, Visco S J, *et al.* Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon[J]. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(12): L169-L170.
- [2] Cao Y L, Xiao L F, Wang W, *et al.* Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(28): 3155-3160.
- [3] Yamada Y, Doi T, Tanaka I, *et al.* Liquid-Phase Synthesis of Highly Dispersed NaFeF_3 Particles and Their Electrochemical Properties for Sodium-ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(10): 4837-4841.
- [4] Liu H M, Zhou H S, Chen L P, *et al.* Electrochemical Insertion/Deinsertion of Sodium on $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ Nanorods as Cathode Material of Rechargeable Sodium-based Batteries[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(2): 814-819.
- [5] Kim D, Kang S H, Slater M, *et al.* Enabling Sodium Batteries Using Lithium-substituted Sodium Layered Transition Metal Oxide Cathodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2011, **1**(3): 333-336.
- [6] Chevrier V L, Ceder G. Challenges for Na-ion Negative Electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, **158**(9): A1011-A1014.
- [7] Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, *et al.* Voltage, Stability and Diffusion Barrier Differences Between Sodium-ion and Lithium-ion Intercalation Materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(8): 3680-3688.
- [8] Senguttuvan P, Rousse G, Seznec V, *et al.* $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries[J]. *Chem Mater*, 2011, **23**(18): 4109-4111.

- [9] Wenzel S, Hara T, Janek J, *et al.* Room-temperature Sodium-ion Batteries; Improving the Rate Capability of Carbon Anode Materials by Templating Strategies[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(9):3342-3345.
- [10] Alcantara R, Jimenez J M, Tirado J L. Negative Electrodes for Lithium- and Sodium-ion Batteries Obtained by Heat-treatment of Petroleum Cokes Below 1000 °C[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, **149**(2):A201-A205.
- [11] Stevens D A, Dahn J R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-ion Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**(4):1271-1273.
- [12] Yin J, Qi L, Wang H Y. Sodium Titanate Nanotubes as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Capacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**(5):2762-2768.
- [13] Kihlborg L, Ark K. Least-squares Refinement of the Crystal Structure of Mo Trioxide[J]. *J Power Sources*, 1963, **21**:357-364.
- [14] West W C, Whitacre J F. Long Cycle Life Elevated Temperature Thin-film Batteries Incorporating MoO₃ Cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(5):A966-A969.
- [15] Wiecek B, Twardoch U. Electrochemical Study of Molybdenum Oxide Film Electrodes[J]. *J Phys Chem Solids*, 2004, **65**(2/3):263-268.
- [16] Spahr M E, Novak P, Hass O, *et al.* Electrochemical Insertion of Lithium, Sodium, and Magnesium in Molybdenum(VI) Oxide[J]. *J Power Sources*, 1995, **54**(2):346-351.
- [17] Komaba S, Kumagai N, Kumagai R, *et al.* Molybdenum Oxides Synthesized by Hydrothermal Treatment of A₂MoO₄ (A = Li, Na, K) and Electrochemical Lithium Intercalation into the Oxides[J]. *Solid State Ionics*, 2002, **152/153**(12):319-326.
- [18] Besenhard J O, Heydecke J, Wudy E, *et al.* Characteristics of Molybdenum Oxide and Chromium Oxide Cathodes in Primary and Secondary Organic Electrolyte Lithium Batteries; Part II. Transport Properties[J]. *Solid State Ionics*, 1983, **8**(1):61-65.
- [19] Julien C, Nazri G A, Guesdon J P, *et al.* Influence of the Growth Conditions on Electrochemical Features of MoO₃ Film-cathodes in Lithium Microbatteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, **73**(3/4):319-326.

Molybdenum Trioxide/Activated Carbon Sodium-ion Electrochemical Capacitors

ZHAO Liping^a, QI Li^a, WANG Hongyu^{a,b*}

(^aState Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bChangzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou 213002, China))

Abstract Hybrid electrochemical capacitors composed with molybdenum trioxide as negative materials and activated carbon as positive materials were studied in 1 mol/L NaPF₆-propylene carbonate(PC). The voltage window of the electrochemical capacitors is in the range of 0 ~ 3 V, the energy density and power density is 33.0 W·h/kg and 595.6 W/kg respectively, the capacity is reduced to 93.8% after 1000 cycles compared with the 20th cycle, and the coulombic efficiency reaches 95.1% of the value of the 20th cycle.

Keywords molybdenum trioxide, activated carbon, sodium-ion, electrochemical capacitors