研究论文

三氧化钼——一种新型有机系钠离子储能器件负极材料

赵立平[a]　蔡兴楠[a]　王宏宇[b]　齐　力[b*]

([a]辽宁石油化工大学　辽宁 抚顺 113001;
[b]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)

摘　要　由于锂资源短缺,我们尝试使用三氧化钼作为钠离子储能装置负极材料。通过一种简单的方法合成了三氧化钼,使用 XRD、SEM 和 TEM 等测试手段对其物性进行了表征。利用三氧化钼作为有机系钠离子储能器件的负极材料,通过循环伏安和恒流充放电测试探讨了负极材料的储钠机理。以三氧化钼(MoO_3)作为负极材料,活性炭(AC)和石墨(graphite)作为正极材料,组装成新型的电化学储能器件,研究了两种器件在 1 mol/L $NaPF_6$ 的碳酸丙烯酯(PC)中的电化学性能。两种器件的电压范围分别为 0 ~ 3.2 V 和 0 ~ 3.5 V,能量密度最高可分别达到 31.6 和 53 Wh/kg,长循环性能远远优于 AC/AC 对称电容器。此种储能装置有望成为锂离子电池的一个很好的替代。

关键词　三氧化钼;活性炭;石墨;负极材料;电化学储能器件
中图分类号:O646　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2017)03-0262-07
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.03.160239

自从 20 世纪 90 年代以来,锂离子电池商业化取得了很大的成功,但是也存在着一系列问题和挑战[1-5]。由于地球上的锂资源有限,锂离子电池的实用化受到限制。近年来,越来越多的研究者开始关注钠离子储能体系[6-8]。已经报道了许多比较理想的电极材料和钠离子储能体系[9-14]。但是它们的综合表现还是不如锂离子电池理想。现在广泛使用的钠离子储能装置负极材料是硬碳,因为它在较低电势下可以释放出比较大的可逆容量。然而,只有当电势低至接近 0 V(*vs.* Na/Na^+)时,大部分的可逆容量才能被释放出来。但是如此低的电势容易导致金属钠沉积,在恶劣条件下甚至会造成电池爆炸,存在严重的安全隐患。因此,寻找安全的钠离子储能装置负极材料刻不容缓。

三氧化钼在众多材料中脱颖而出。三氧化钼存在 3 种常见物相:正交相(α-MoO_3)、六方相(h-MoO_3)和单斜相(β-MoO_3),后二者为热力学介稳相,前者为室温下热力学稳定相,上述 3 种相结构的基本组成单元均为畸变的[MoO_6]八面体。正交相三氧化钼具有独特的层状结构,并且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离子可逆地插嵌和脱出,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[15-20]。实际上,近年来已经有许多关于三氧化钼应用于钠离子储能器件的相关文献报道[21-23]。研究人员利用商业化的三氧化钼与活性炭配伍,组装了有机系钠离子不对称型电化学电容器[23]。但由于商业化的材料粒径较大,电化学性能并不十分理想,因此可以尝试合成粒径更小的材料来提高电化学性能。另外,活性炭物理吸附阴离子的能力有限,电容器的工作电压和能量密度会受到限制,因此可以尝试使用利用插嵌机理储能的石墨作为正极来改善器件的电化学性能。基于此,本文提出一个新的电化学储能体系,即采用简单的方法合成纳米尺寸的α-MoO_3,并将其用作负极材料,两种常见碳材料(活性炭和石墨)作为正极材料,钠离子有机溶液作为电解液组装成电化学储能器件,器件表现出优良的电化学性能,具有实用价值。

2016-06-07 收稿,2016-07-11 修回,2016-08-02 接受
国家重大科学研究计划(2011CB935702,2012CB932800),国家自然科学基金(21173206),辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金资助项目(2016XJJ-020)

通讯联系人:齐力,副研究员; Tel:0431-85262915; Fax:0431-85262287; E-mail:qil@ciac.ac.cn; 研究方向:电化学

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

三甲基十六烷基溴化铵(美国 Alfa Aesar 公司),磷钼酸(北京益利精细化学品有限公司),活性炭(AC,为 PW15M13130)(日本 Kureha 有限公司),石墨(KS6,日本 Timcal 公司),N_2气(纯度 99.99%),无水乙醇(北京精细化工厂),六氟磷酸钠($NaPF_6$)(美国 Alfa Aesar 公司),碳酸丙烯酯(PC,美国 Aldrich 公司),实验用水为 18.2 MΩ/cm 二次蒸馏水。

C20 型库伦法卡尔费休水分测定仪(瑞士 Mettler Toledo 公司),769YP-24B 型粉末压片机(天津市科器高新技术公司),Super1220/750 型手套箱(米开罗那机电技术有限公司),Land-CT2001A 型电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司)。

X 射线衍射(XRD)表征采用日本理学公司 Rigaku-D/MAX-2500PCV 型 X 射线衍射仪,Cu$K\alpha$(λ = 0.15405 nm)为射线源,工作电压为 40 kV,电流为 200 mA。

扫描电子显微镜(SEM)表征采用荷兰飞利浦公司的 XL-30 ESEM 型扫描电子显微镜,加速电压为 20 kV。样品制备:取少量样品,用无水乙醇配成质量分数为 5% 的溶液,超声 5 min 后分散成液体混合物,吸取少量混合物于干净的硅片上,待乙醇完全挥发即可。

高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表征采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电子显微镜,工作电压为 200 kV。样品制备:取少量样品,用无水乙醇配成质量分数为 0.5‰的溶液,超声 5 min 后分散成液体混合物,吸取少量混合物滴到微栅铜网上,待乙醇完全挥发即可。

1.2　实验方法

1.2.1　MoO_3的合成　先将三甲基十六烷基溴化铵($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$)溶于二次水和无水乙醇的混合溶液中,然后逐滴加入磷钼酸。此处三甲基十六烷基溴化铵作为阳离子型表面活性剂并未参与反应,而是促进磷钼酸的水解反应,释放出三氧化钼。化学合成反应如方程式(1)所示:

$$2(H_3PO_4 \cdot 12MoO_3) = 24MoO_3 + 2H_3PO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

再将所得黄色沉淀烘干后在空气中 450 ℃煅烧 5 h,得 α-MoO_3。

1.2.2　电极的制备　将活性物质(质量均为 6 mg)与导电粘合剂 TAB(Teflonized Acetylene Black)按质量比 2∶1 的比例均匀混合后,涂覆在不锈钢网集流体(面积为1 cm^2)上,在 3 MPa 压力下压制成膜,在 130 ℃真空干燥 5 h 后转入无水无氧 Ar 气饱和的手套箱中备用。

1.2.3　电化学测试　两电极体系:正负极电极材料质量比为 1∶1,隔膜为两层玻璃纤维,电解液为 1 mol/L $NaPF_6$-PC,组装成扣式电池。

三电极体系:以 MoO_3为负极,活性炭或石墨为正极,金属钠为参比电极,电解液为 1 mol/L $NaPF_6$-PC。

充放电测试:使用 Land-CT2001A 型电池测试系统进行恒流充放电测试,在手套箱中组装器件。测试电压范围:MoO_3/AC 为 0 ~ 3.2 V, MoO_3/graphite 为 0 ~ 3.5 V, AC/AC 为 0 ~ 2.7 V。电流密度为 83 mA/g。正负极活性物质的质量相等。

循环伏安测试:使用上海辰华仪器有限公司的 CHI700D 型电化学工作站进行循环伏安测试(Cyclic Voltammetry,CV)。以 MoO_3为工作电极,金属钠为对电极和参比电极,电解液为 1 mol/L $NaPF_6$-PC。电压范围为 0 ~ 3 V。

其中,溶剂和电解液在使用前,使用 C20 型库仑法卡尔费休水分测定仪测试其水分含量,水含量均小于 10×10^{-6}。所有体系的组装均在无水无氧的手套箱内完成,手套箱的状态良好,其中水含量 $< 0.5 \times 10^{-6}$,氧含量 $< 0.5 \times 10^{-6}$。所有测试均在常温下进行,温度约为 25 ℃。

2　结果与讨论

2.1　MoO_3的物理表征

MoO_3的晶体结构和相组成通过 XRD 测试表征,见图 1。特征衍射峰可归属为 α-MoO_3(JCPDS 05-0508)。其中 2θ 在 12.8°、23.6°、25.7°、27.4°、29.7°、33.9°、35.5°、39.0°、46.1°、49.4°、52.8°、55.4°、

56.4°和 58.7°的特征衍射峰分别对应(020)、(110)、(040)、(021)、(130)、(111)、(041)、(060)、(210)、(002)、(211)、(112)、(042)和 (081)晶面。通过布拉格方程计算,(021)晶面的平均层间距为 0.32 nm,这个值比理论值 0.33 nm 稍小,应该是高温处理后层间水分子失去导致的。另外,根据著名的谢乐公式计算,MoO_3的平均厚度为 300 nm 左右。

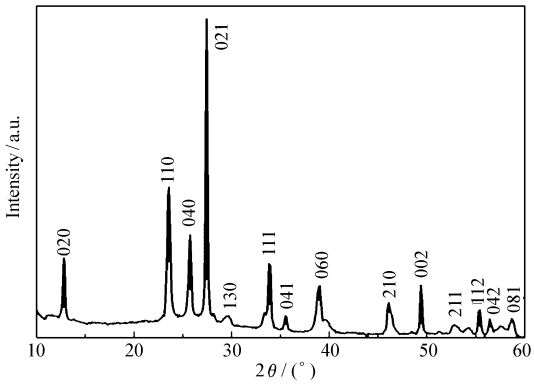

图 1 MoO_3的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of MoO_3

MoO_3的 SEM 照片见图 2*A*,材料的形貌由许多片状组成,长度约 1 μm,宽度约 500 nm。高分辨透射电子显微镜照片见图 2*B*,从图中可以清晰的看出 MoO_3的层状结构。

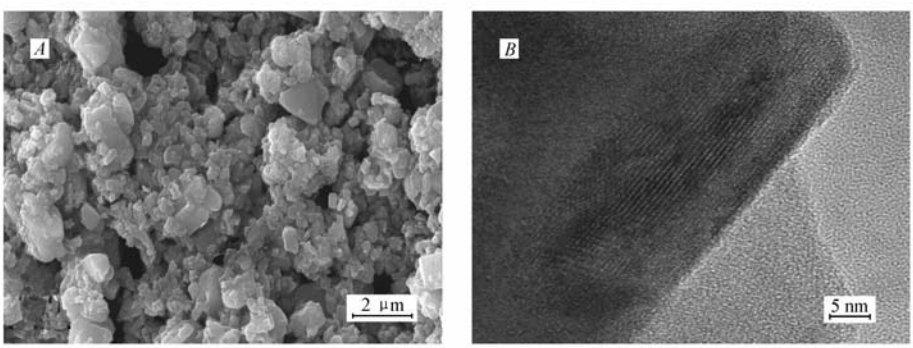

图 2 MoO_3的扫描电子显微镜(*A*)和高分辨透射电子显微镜(*B*)照片

Fig. 2 SEM(*A*) and HRTEM(*B*) images of MoO_3

2.2 MoO_3的电化学行为

MoO_3的储钠能力通过 Na/MoO_3半电池的恒流充放电来测试,见图 3。在 0 ~ 3 V 的电压范围内,

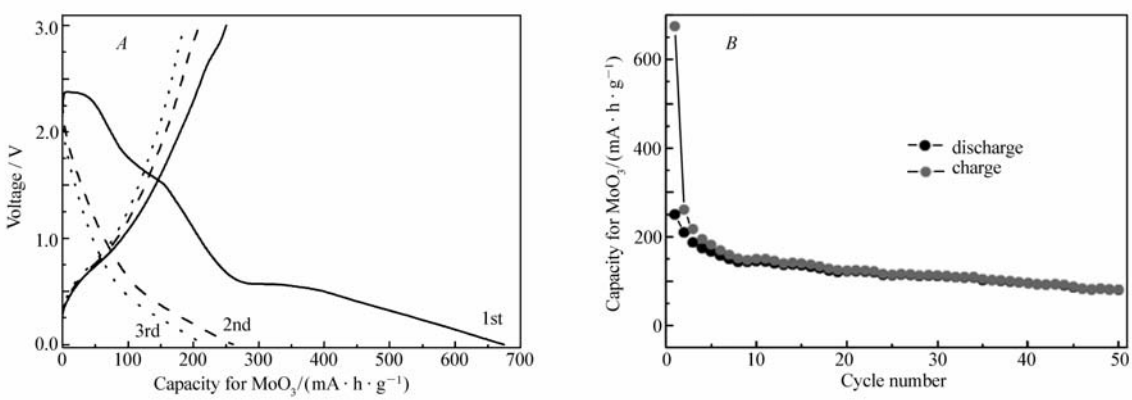

图 3 Na/MoO_3电池的前 3 圈充放电曲线(*A*)和长循环曲线(*B*)(0 ~ 3 V)

Fig. 3 Initial charge-discharge curves(*A*) and cycling stability curves(*B*) of Na/MoO_3 battery in the voltage range of 0 ~ 3 V

MoO_3的首次放电容量和充电容量分别能达到 674.8 和 250.3 mA·h/g,经 50 次循环后,容量稍有衰减。第一次放电曲线有 3 个放电平台,分别在 0.4、1.5 和 2.3 V ,第一次充电曲线有两个平台,分别在 0.8 和 2.7 V。从第二圈开始,放电曲线发生了明显的变化,1.5 和 2.3 V 处的平台消失,而其它的平台也变得不那么明显。

为了研究 MoO_3的充放电机理,对其进行了循环伏安测试。图 4 给出了 0.1 mV/s 扫速下 MoO_3的循环伏安响应图。图中可见,第一圈有 3 个还原峰(0.38、1.52 和 2.27 V)和 2 个氧化峰(0.83、2.72 V)。从第二圈开始,1.52 和 2.27 V 处的还原峰消失,其它的氧化还原峰强度减弱,与充放电容量对应的积分面积也逐渐减小。这个结果与充放电曲线测试一致。

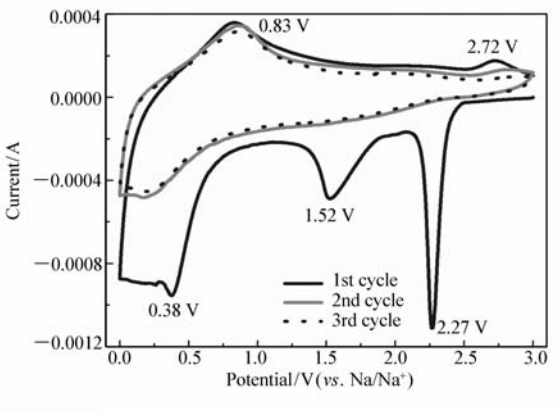

图 4　Na/MoO_3的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammograms of Na/MoO_3 (0.1 mV/s, 0 ~ 3 V)

2.3　MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 钠离子储能器件的电化学性能

以 MoO_3为负极,两种常用碳材料活性炭(AC)和石墨(graphite)为正极,六氟磷酸钠的碳酸丙烯脂溶液为电解液,组装了电化学储能器件。图 5 是 MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 钠离子储能器件的充放电曲线。两种器件使用相同的负极材料和电解液,因此负极都是 MoO_3利用钠离子插嵌机理储能。但是由于使用不同的正极材料,两种器件的电化学表现和正极充放电机理并不相同。对于 MoO_3/AC 器件,正极活性炭的比表面积比较大,可以利用物理吸附 PF_6^-储存电荷,所以 MoO_3/AC 实际上是一种混合型电容器,其工作电压能达到 0 ~ 3.2 V,充放电曲线也表现得较为平滑。而对于 MoO_3/graphite 器件,由于正极石墨的比表面积比较小,不能物理吸附阴离子储能,而是利用在较高电势下阴离子插嵌机理储能,因此能将器件的工作电压提高到 3.5 V。由于正负极都是依靠插嵌机理储存电荷,MoO_3/graphite 器件并不能被称为电容器,而是一种正负极分别储存离子的“双离子储能器件”,其充放电曲线也呈现出比较明显的弯曲。在相同的测试条件下,以石墨为正极时,工作电压较高,往往容量较高,能量密度也较高。

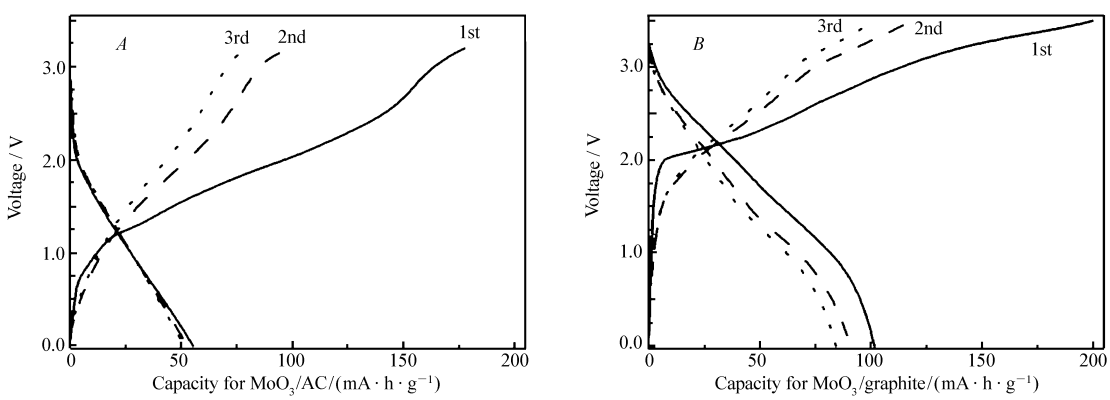

图 5　MoO_3/AC 电容器(0 ~ 3.2 V)(*A*)和 MoO_3/graphite 器件(0 ~ 3.5 V)(*B*)的充放电曲线

Fig. 5　The charge-discharge curves of MoO_3/AC capacitor(0 ~ 3.2 V)(*A*) and MoO_3/graphite device(0 ~ 3.5 V)(*B*)

为了分别检测正极和负极的电势变化情况,在 MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 器件中均引入了一个金属钠参比电极,在全电池恒流充放电过程中,来追踪正负极分别相对金属钠电极的电势变化情况,见图 6。对于 MoO_3/AC 电容器,在工作电压为 0 ~ 3.2 V 的情况下,在刚开始充电时,AC 正极电势缓慢地升至最高点 5.0 V。在这个过程中,PF_6^-吸附到 AC 正极的边缘和表面。另一方面, MoO_3的电势先降到 2.4 V,随后缓慢从 2.4 V 降至 1.8 V。其中后一过程是钠离子插嵌进入 MoO_3晶体结构中的过程。对于

MoO_3/graphite 器件,当工作电压设为 0 ~ 3.5 V 时,石墨正极的电势先升至 4.5 V,这个过程的出现是因为石墨比表面积比较小,不能吸附 PF_6^-。然后上升速度减慢,这个过程是 PF_6^- 开始插嵌进入石墨层状晶体结构中的过程,直至电势升至最高点 5.1 V,这个插嵌过程会导致充放电曲线的弯曲。在 MoO_3/graphite器件中,负极 MoO_3的表现与在 MoO_3/AC 中相同,区别是在 MoO_3/graphite器件中负极相对金属钠的电势能降低至 1.6 V。通过分析分极电势曲线可以得到这样的结论,两种器件在循环过程中,负极 MoO_3均在一个较高电势范围内(高于 1.6 V)工作,如此高的电势,钠离子的插嵌程度也势必是极其浅层的。如此微弱的的插嵌程度根本不会对材料本身结构产生影响,因此器件具有良好的安全性和电化学性能。

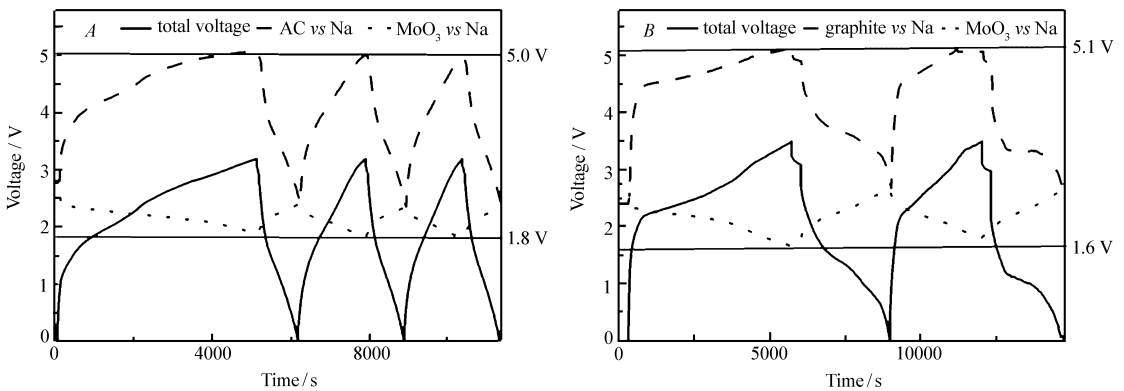

图 6 MoO_3/AC 电容器(0 ~ 3.2 V)(*A*)和 MoO_3/graphite 器件(0 ~ 3.5 V)(*B*)前几圈的恒流充放电曲线

Fig. 6 Potential profiles of MoO_3/AC capacitor in the voltage of 0 ~ 3.2 V(*A*) and MoO_3/graphite device in the voltage of 0 ~ 3.5 V during the galvanostatic charge-discharge process(*B*)

图 7 是 MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 器件的长循环曲线。两种器件的放电容量均是刚开始几十圈时先衰减,然后趋于平稳,起初的衰减应该是由于钠离子的不可逆插嵌导致的。经 1000 次循环后,两种器件的放电容量分别能保持在 31.9 和 33.5 mA·h/g。为了作一个清晰的对比,AC/AC 对称电容器(工作电压为 0 ~ 2.7 V)的长循环曲线也呈现在图 7 中。很明显, MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 器件的长循环性能相比 AC/AC 对称电容器优越很多。

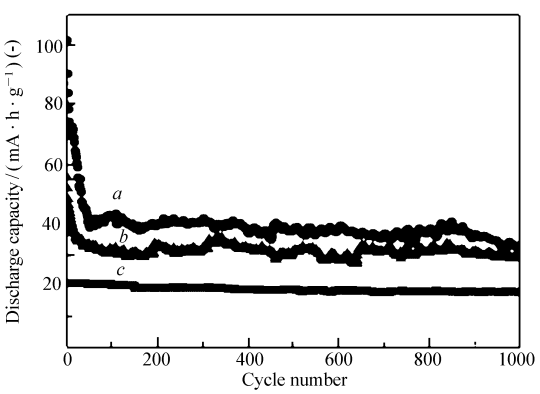

图 7 MoO_3/graphite 器件(*a*)、MoO_3/AC 电容器(*b*)和 AC/AC 电容器(*c*)的长循环曲线

Fig. 7 The cycling stability curves of MoO_3/graphite device (*a*), MoO_3/AC capacitor (*b*) and AC/AC capacitor(*c*)

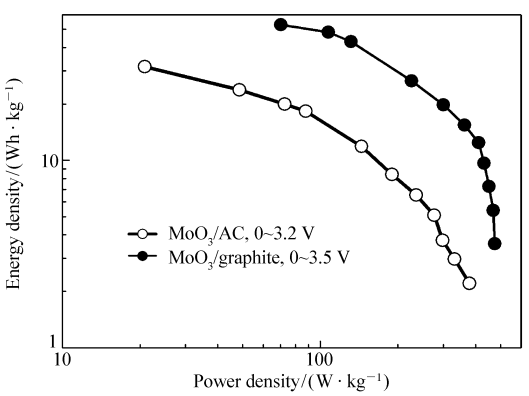

图 8 MoO_3/AC 电容器和 MoO_3/graphite 器件的 Ragone plots 曲线

Fig. 8 Ragone plots of MoO_3/AC capacitor and MoO_3/graphite device

图 8 是 MoO_3/AC 和 MoO_3/graphite 器件的 Ragone plots 曲线,这两个器件的能量密度最高可分别达到 31.6 和 53 Wh/kg。

3 结　论

采用一种简单方法合成了正交相 MoO_3,对其电化学储钠行为进行了探讨,并将其用作负极材料,活性炭和石墨作为正极材料,钠离子有机溶液作为电解液,组装了一种新型的钠离子储能器件。不论是 MoO_3/AC 不对称型电容器,还是 MoO_3/graphite 双离子储钠器件,负极三氧化钼充放电均发生在一个比较高的电势范围,钠离子的插嵌也是比较温和的,对电极材料没有影响,因此这种储能体系体现出了优良的电化学性能,具有实用潜力。

参　考　文　献

[1] Abada S, Marlair G, Lecocq A, *et al*. Safety Focused Modeling of Lithium-ion Batteries: A Review[J]. *J Power Sources*, 2016, **305**(2): 178-192.

[2] Berecibar M, Gandiaga I, Villarreal I, *et al*. Critical Review of State of Health Estimation Methods of Li-ion Batteries for Real Applications[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, **56**(4): 572-587.

[3] WANG Hong, ZHANG Weide. Surface-coating Modification of Li-rich Cathode Materials $Li[Li_{0.2}Mn_{0.4}Fe_{0.4}]O_2$ [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(6): 705-709(in Chinese).
王洪,张伟德. 富锂正极材料 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.4}Fe_{0.4}]O_2$的表面包覆改性[J]. 应用化学, 2013, **30**(6): 705-709.

[4] TANG Anping, LIU Lihua, XU Guorong, *et al*. Progress in Borate Electrode Materials for Lithium ion Batteries[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(11): 1221-1230(in Chinese).
唐安平,刘立华,徐国荣,等. 锂离子电池硼酸盐电极材料的研究进展[J]. 应用化学, 2012, **29**(11): 1221-1230.

[5] YU Zhongbao, ZHANG Shengli, YANG Shuting, *et al*. Effects of Sintering Temperature on the Structure and Electrochemical Property of $LiCoO_2$[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **16**(4): 102-104(in Chinese).
余仲宝,张胜利,杨书廷,等. 烧结温度对锂离子电池正极材料 $LiCoO_2$结构与电话学性能的影响[J]. 应用化学, 2012, **16**(4): 102-104.

[6] Kim S, Seo H, Ma X, *et al*. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, **2**(7): 710-721.

[7] Ellis B, Nazar L. Sodium and Sodium-ion Energy Storage Batteries[J]. *Curr Opin Solid Mater Sci*, 2012, **16**(4): 168-177.

[8] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, *et al*. Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(3): 5884-5901.

[9] Ivana H, Stefano P, Jusef H. Characteristics of an Ionic Liquid Electrolyte for Sodium-ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, **303**(1): 203-207.

[10] Yan D, PanL K. A New Sodium Storage Mechanism of TiO_2 for Sodium Ion Batteries[J]. *Inorg Chem Frontiers*, 2016, **3**(4): 464-468.

[11] Zhang Y, Hou H S, Yang X M, *et al*. Sodium Titanate Cuboid as Advanced Anode Material for Sodium Ion Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, **305**(2): 200-208.

[12] Komaba S, Mikumo T, Yabuuchi N, *et al*. Electrochemical Insertion of Li and Na Ions into Nanocrystalline Fe_3O_4 and α-Fe_2O_3 for Rechargeable Batteries[J]. *Electrochem Comm*, 2010, **157**(1): A60-A65.

[13] Abouimrane A, Weng W, Eltayeb H, *et al*. Sodium Insertion in Carboxylate Based Materials and Their Application in 3.6 V Full Sodium Cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(11): 9632-9638.

[14] Zhang Z A, Zhao X X, Li J, *et al*. SnSe″x Flowerlike Composites as Anode Materials for Sodium Ion Batteries[J]. *Mater Lett*, 2016, **162**(1): 169-172.

[15] West W C, Whitacre J F. Batteries, Fuel Cells, and Energy Conversion-Long Cycle Life Elevated Temperature Thin-Film Batteries Incorporating MoO_3 Cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(5): A966-A969.

[16] Wiecek B, Twardoch U. Electrochemical Study of Molybdenum Oxide Film Electrodes[J]. *J Phys Chem Solids*, 2004, **65**(2): 263-268.

[17] Spahr M E, Novak P, Hass O. Electrochemical Behaviour of Coated Lithium-Carbon Electrodes[J]. *J Power Sources*, 1995, **54**(2): 346-351.

[18] Zhou L, Yang L C, Yuan P, *et al*. α-MoO_3 Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(49): 21868-21872.

[19] Hassan M F, Guo Z P, Chen Z, *et al*. Carbon-coated MoO_3 Nanobelts as Anode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, **195**(8): 2372-2376.

[20] Srirama H, Kuppan S, Palani B, *et al*. @a-MoO_3: A High Performance Anode Material for Sodium-ion Batteries[J]. *Electrochem Comm*, 2013, **31**(8): 5-9.
[21] Zhao L P, Qi L, Wang H Y. Sodium Titanate Nanotube/Graphite, an Electric Energy Storage Device Using Na^+-based Organic Electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2013, **242**(11): 597-603.
[22] Zhao L P, Qi L, Wang H Y. MoS_2-C/Graphite, an Electric Energy Storage Device Using Na^+-based Organic Electrolytes [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(20): 15431-15437.
[23] ZHAO Liping, QI Li, WANG Hongyu. Molybdenum Trioxide/Activated Carbon Sodium-ion Electrochemical Capacitors[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(10): 1189-1193(in Chinese).
赵立平, 齐力, 王宏宇. 三氧化钼/活性炭钠离子电化学电容器[J]. 应用化学, 2013, **30**(10): 1189-1193.

Molybdenum Trioxide: A New Type Negative Electrode Material for Electric Energy Storage Devices Using Na^+-based Organic Electrolytes

ZHAO Liping[a], CAI Xingnan[a], WANG Hongyu[b], QI Li[b*]
([a]*Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning* 113001, *China*;
[b]*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun*, 130022, *China*)

Abstract Owing to the shortage of lithium resources, we investigated the sodium-ion storage device using MoO_3 as the negative electrode materials. MoO_3 was prepared through a simple method and characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). MoO_3 was used as the negative electrode materials for electric energy storage devices using Na^+-based organic electrolytes. The charge storage mechanism at the MoO_3 negative electrode was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests. A new type of electric energy storage devices was constructed with MoO_3 as negative materials and activated carbon (or graphite) as positive materials. The electrochemical properties were studied in 1 mol/L $NaPF_6$-propylene carbonate(PC). The MoO_3/AC and MoO_3/graphite devices owns the voltage ranges of 0 ~ 3.2 V and 0 ~ 3.5 V, energy densities of 31.6 Wh/kg and 53 Wh/kg, respectively. The long-cycling stabilities of both devices are superior to the AC/AC symmetric capacitor obviously. This kind of energy storage devices would be a good substitute for lithium-ion batteries.

Keywords molybdenum trioxide; activated carbon; graphite; negative electrode materials; electric energy storage devices

Received 2016-06-07; Revised 2016-07-11; Accepted 2016-08-22
Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CB935702, No. 2012CB932800), the National Natural Science Foundation of China(No. 21173206), Talent Scientific Research Fund of LSHU(No. 2016XJJ-020)
Corresponding author: QI Li, associate professor; Tel: 0431-85262915; Fax: 0431-85262287; E-mail: qil@ciac.ac.cn; Research interests: electrochemistry