

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.03.003

## MoO<sub>2</sub>/石墨烯多尺度纳米复合材料构筑 及其电化学性能

陆小龙<sup>1,2</sup>, 徐志伟<sup>1,2</sup>, 季佳雯<sup>1</sup>, 黄倩<sup>1</sup>, 许爱民<sup>1</sup>, 胡春峰<sup>1</sup>, 袁宁一<sup>1,2</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心(常州大学), 江苏 常州 213164)

**摘要:** 石墨烯具有导电率高、比表面积大以及机械性能优良等特性, 因此在超级电容器领域具备极佳的应用前景, 但纯石墨烯活性电极材料又面临着比容量相对较低的问题。文章通过一步水热法将零维 (0D) 二氧化钼 (MoO<sub>2</sub>) 纳米点修饰在 2D 石墨烯纳米片上, 组装形成 3D 多孔复合材料, 实现了 0D-2D-3D 多尺度材料的构建, 并研究了其作为超级电容器活性电极材料的电化学性能。结果表明, 在 2 mV/s 扫速下, 该纳米复合材料的比容量高达 499 F/g, 显示出优越的容量特性。

**关键词:** 石墨烯; MoO<sub>2</sub>; 多尺度; 纳米复合; 超级电容器

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)03-0017-06

## Construction of MoO<sub>2</sub>/graphene multi-scale nanocomposites and study of their electrochemical performance

LU Xiaolong<sup>1,2</sup>, XU Zhiwei<sup>1,2</sup>, JI Jiawen<sup>1</sup>, HUANG Qian<sup>1</sup>,  
XU Aimin<sup>1</sup>, HU Chunfeng<sup>1</sup>, YUAN Ningyi<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Due to the fact that graphene possesses high conductivity, large specific surface area and excellent mechanical properties, it has excellent application prospects in the field of supercapacitors. However, when it's directly used as the active electrode materials of supercapacitors, pure graphene face the problem of relatively low specific capacitance. In this paper, 3D porous nanocomposites composed of 2D graphene nanosheets, which was modified by 0D molybdenum dioxide (MoO<sub>2</sub>) nanodots,

收稿日期: 2022-10-15。

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上资助项目(20KJD430003); 江苏省光伏科学与技术国家重点实验室培育建设点开放课题资助项目(SKLPST202002)。

作者简介: 陆小龙(1987—), 男, 江苏常州人, 博士, 讲师。E-mail: xllu@cczu.edu.cn

引用本文: 陆小龙, 徐志伟, 季佳雯, 等. MoO<sub>2</sub>/石墨烯多尺度纳米复合材料构筑及其电化学性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(3): 17-22.

were synthesized by one-step hydrothermal method. And the electrochemical properties of this kind of 0D-2D-3D multi-scale composites were studied as the active electrode materials of supercapacitors. The results showed that the specific capacitance was as high as 499 F/g at 2 mV/s, displaying excellent capacity performance.

**Key words:** graphene; MoO<sub>2</sub>; multi-scale; nanocomposite; supercapacitor

针对石化能源逐步枯竭以及石化能源消耗日益严峻的问题,国内外专家学者开发了多种新型清洁能源。新能源产业的成长、繁荣,极大地刺激了能源存储与转化领域的蓬勃发展。超级电容器(SCs)作为一种新型、绿色、高功率、长寿命的储能装置,应用前景巨大<sup>[1-2]</sup>。电极材料是 SCs 的关键,决定着器件的主要性能指标,高性能电极材料的研发对 SCs 器件开发至关重要<sup>[3-4]</sup>。

二维(2D)纳米材料,如石墨烯、二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)、黑磷(BP)和过渡金属碳/氮化物(MX-ene)等是 SCs 电极材料研究的热点<sup>[5]</sup>。相比其他二维材料,石墨烯具备导电率高、比表面积大、机械性能优良等特性,因而在 SCs 领域具备极佳的应用前景<sup>[6-8]</sup>。

石墨烯基 SCs 电极可采用抽滤、喷涂、印刷等方法制得自支撑薄膜,直接用作不含黏接剂和导电剂的柔性电极,进一步提升能量密度。但是,石墨烯片层会因范德华力和  $\pi-\pi$  作用力产生自堆叠,导致活性位点减少,离子传输受限,从而影响其 SCs 的电化学性能<sup>[8]</sup>。采用水热、冷冻干燥、模板等方法构筑三维(3D)多孔石墨烯,可有效抑制其片层间的自堆叠。但纯石墨烯 SCs 活性电极材料因其电双层存储机理,又面临着比容量相对较低的问题。将具备高电化学活性的材料如过渡金属氧化物(TMO)与石墨烯复合,构筑纳米复合材料,可有效抑制石墨烯片层间的自堆叠,扩展离子传输通道,并进一步提升电极容量。同时,与石墨烯复合也可有效解决 TMO 材料电导率低的问题。

通过一步水热法将零维(0D)二氧化钼(MoO<sub>2</sub>)纳米点修饰在 2D 石墨烯纳米片上,并组装形成 3D 多孔复合材料,实现了 0D-2D-3D 多尺度材料的构建,并研究了其作为超级电容器活性电极材料的电化学性能。

## 1 实 验

### 1.1 样品制备

以天然石墨、浓硫酸、高锰酸钾和双氧水为原料,采用改良的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)。氧化完成后,采用离心方法多次清洗去除酸液和杂质,直至 GO 水溶液的 pH 为 6 左右。放置在 70 °C 的烘箱中烘干,研磨成粉末,随后经探针超声分散,配制成 2 mg/mL 的 GO 水溶液。

称取 1 g 的三氧化钼粉末置于烧杯中,滴加 4 mL 30% 的过氧化氢,于常温下搅拌 24 h。搅拌结束后,将溶液倒入锥形瓶中,加入一定量的无水乙醇,然后在 60 °C 下搅拌、冷凝回流,去除多余的过氧化氢,最后用无水乙醇定容,配制成 25 mL 的氧化钼前驱体溶液。

量取 20 mL 上述配置的 GO 溶液,加入 1 mL 的氧化钼前驱体,再加入 5 mL 乙醇和 10 mL 超纯水,超声分散 20 min 后,倒入聚四氟内胆中。采用水热反应釜进行水热反应,反应温度为 180 °C,反应时间为 6, 12 h,制得 MoO<sub>2</sub> 修饰还原氧化石墨烯(rGO@MoO<sub>2</sub>)复合水凝胶。采用超纯水多次清洗水凝胶,而后进行冷冻干燥(-50 °C, 24 h),制得 3D 复合材料。

### 1.2 形貌与结构表征

采用 X 射线衍射(XRD)分析样品的物相结构,仪器型号为 Bruker D8 advance,采用铜靶激发

射线 (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ), 扫描速度为  $10\ (^{\circ})/\text{min}$ , 扫描范围为  $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用 RenishawRM-2000 拉曼光谱仪进行拉曼 (Raman) 检测, 光源为 Ar 离子激光, 波长为  $514\ \text{nm}$ , 功率为  $5\ \text{mW}$ , 光谱分辨率  $1\ \text{cm}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜 (SEM, SUPRA55) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100) 来表征样品的形貌。

### 1.3 电化学性能测试

采用三电极体系在 CHI660E 电化学工作站进行电化学性能测试。按照  $m(\text{rGO@MoO}_2) : m(\text{聚四氟乙烯}) : m(\text{导电炭黑}) = 8 : 1 : 1$  配制工作电极。铂片和 Ag/AgCl 分别作为对电极和参比电极, 不锈钢网作为集流体, 电解液为  $1\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。在电压窗口为  $0\sim 1.0\ \text{V}$  范围内分别测试其循环伏安 (CV) 曲线、恒流充放电 (CP) 曲线和交流阻抗 (EIS) 谱。依据 CV 曲线和式 (1) 计算活性材料的质量比容量

$$C = \int_a^b \frac{IdU}{2mv(b-a)} \quad (1)$$

式中:  $C$  为质量比容量,  $\text{F/g}$ ;  $a, b$  分别为测试体系的工作电压窗口上下限,  $\text{V}$ ;  $I$  为电流,  $\text{A}$ ;  $U$  为电压,  $\text{V}$ ;  $m$  为活性物质的质量,  $\text{g}$ ;  $v$  为扫描速率,  $\text{mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GO 的合成与分析

文章首先采用了改良 Hummers 法制备 GO 纳米片, 并通过 XRD 和 Raman 分析验证其有效合成。如图 1 (a) 所示, 在  $10.2^{\circ}$  时出现一个显著的衍射峰, 该峰对应于 GO 的 (002) 晶面, 对应的层间距为  $0.87\ \text{nm}$ , 相比石墨的层间距 (约  $0.33\ \text{nm}$ ) 显著增大, 这是因为合成过程中石墨片层被氧化后在片层表面和边缘位置引入了羟基、羧基和环氧等官能团。如图 1 (b) 所示, Raman 表征中, 石墨在  $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  附近有一个尖锐的特征峰。而对于 GO, 其在  $1\ 589, 1\ 344\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了 2 个相对较宽的特征峰 (D 峰和 G 峰), 分别来源于  $\text{sp}^2$  碳原子的面内振动和  $\text{sp}^3$  碳原子的振动<sup>[9]</sup>。石墨片层在氧化过程中引入了官能团, 破坏了原本规则的电子结构, 并导致了孔隙等缺陷的产生, 因而导致  $\text{sp}^3$  向  $\text{sp}^2$  转变<sup>[10]</sup>。进一步采用 TEM 表征观察 GO 纳米片的形貌, 结果如图 1 (c) 所示, GO 显示出较为规整的片状结构, 片层表面出现部分褶皱, 进一步证实了 GO 的成功制备。

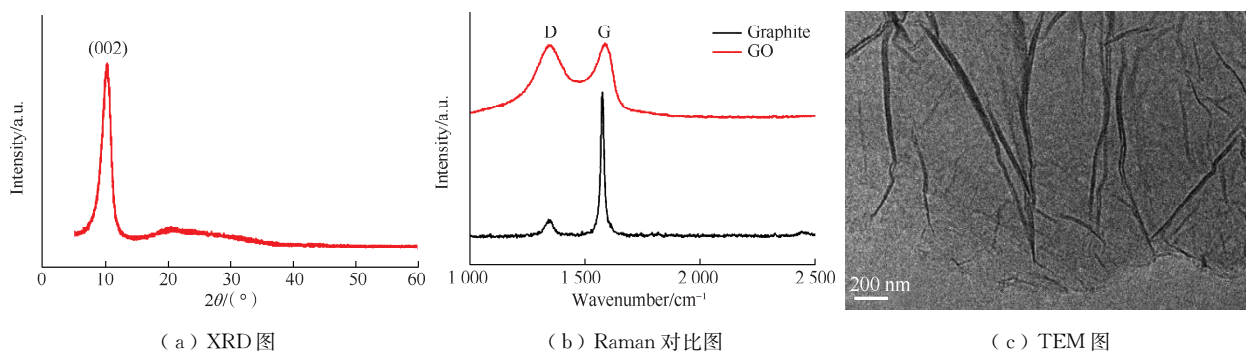


图 1 GO 表征图

Fig.1 Characterization images of GO

### 2.2 rGO@MoO<sub>2</sub> 的合成与表征

以 GO 纳米片和氧化钼的过氧化物前驱体溶液为原料, 采用一步水热法合成 MoO<sub>2</sub> 纳米点修饰的

rGO@MoO<sub>2</sub> 3D 水凝胶。再经冷冻干燥处理, 制得 0D-2D-3D 多尺度纳米复合材料。采用 XRD, SEM 和 TEM 分别对该复合材料的结构和形貌进行表征, 其结果如图 2 所示。XRD 图中, 在 26.0°, 36.8°, 53.6°时, 分别出现了 3 个较为尖锐的特征峰, 这 3 个峰均隶属于 MoO<sub>2</sub> 纳米点 (PDF # 32-0671), 分别对应其 (-111) (200) 和 (-222) 晶面峰。而峰值位于 24.5°的宽峰则隶属于水热还原后的 rGO。SEM 表征显示合成的 rGO@MoO<sub>2</sub> 具备多孔结构, 孔隙尺寸介于数百纳米至 1 μm, 其来源于 GO 在水热还原过程中的自组装。TEM 表征证实 MoO<sub>2</sub> 颗粒以纳米点的形式修饰在 rGO 表面。纳米点平均粒径为 9.6 nm, 晶型良好, 可明显观察到其晶格条纹。由此证实由 0D 的 MoO<sub>2</sub> 纳米点修饰在 2D 的 rGO 纳米片表面后, 自组制备了 3D 多孔复合材料。

此外, MoO<sub>2</sub> 纳米点的颗粒尺寸还可以通过调整水热反应时间来进行有效调控。水热 6 h 制得的 rGO@MoO<sub>2</sub> 的表征图如图 3 所示, 缩短水热反应时间至 6 h, MoO<sub>2</sub> 纳米点的尺寸显著减小, 其平均粒径仅为 1.8 nm, 同时其分散程度更为均匀。这是因为水热反应时间缩短, 导致纳米点颗粒并未产生奥斯瓦尔德熟化、生长。XRD 表征中 MoO<sub>2</sub> 特征峰基本消失, 同样证实了 MoO<sub>2</sub> 纳米点尺寸减小。

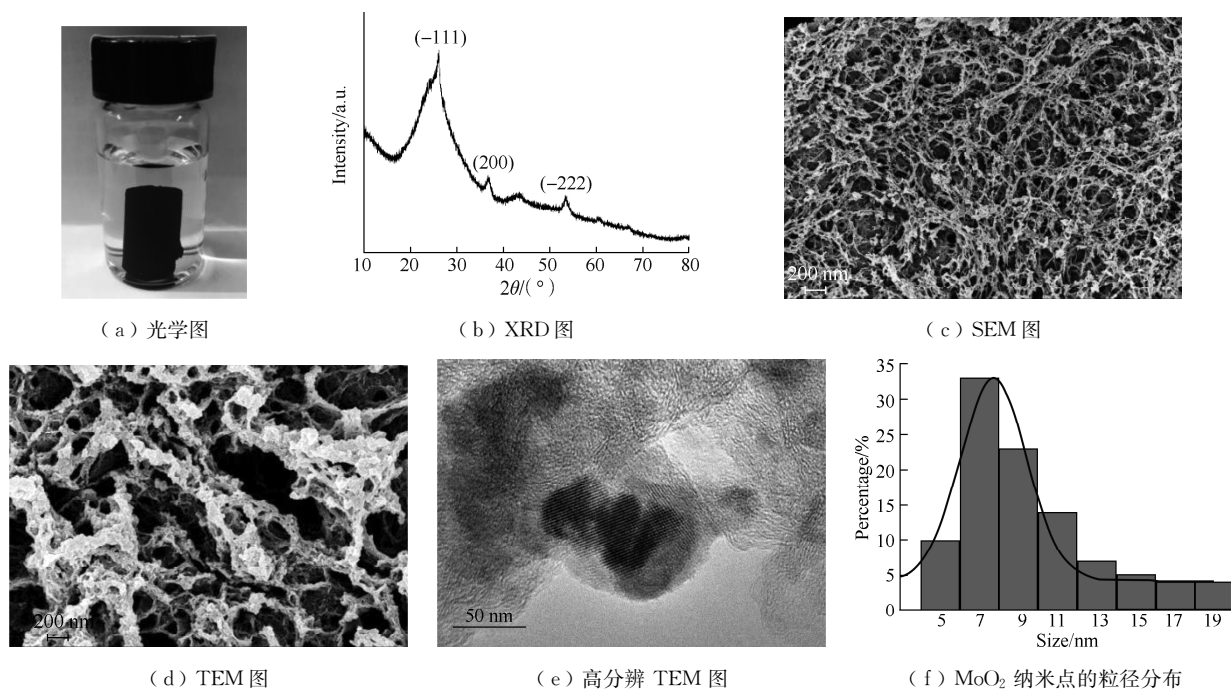


图 2 rGO@MoO<sub>2</sub> 表征图

Fig.2 Characterization images of rGO@MoO<sub>2</sub>

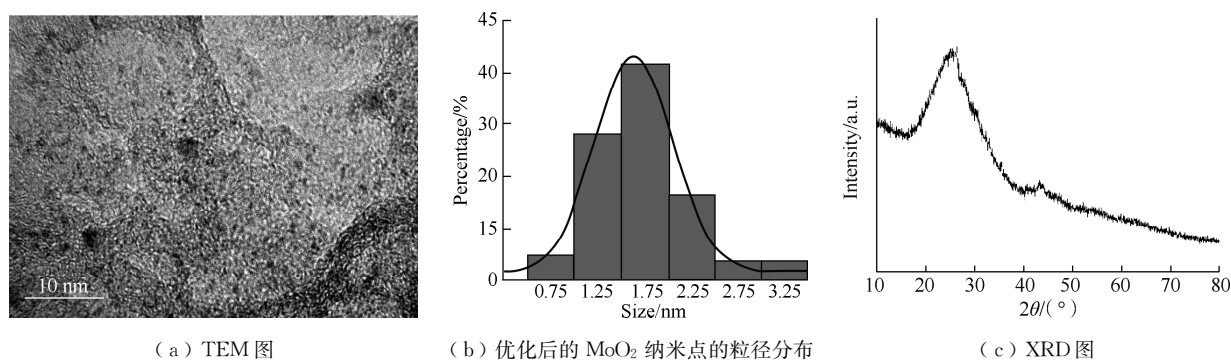


图 3 优化后的 rGO@MoO<sub>2</sub> 表征图

Fig.3 Characterization images of modified rGO@MoO<sub>2</sub>

### 2.3 电化学性能研究

将水热 12 h 合成的 rGO@MoO<sub>2</sub> 多尺度多孔复合材料用作 SCs 活性电极材料,通过三电极法对其进行电化学性能测试。分别以铂片和 Ag/AgCl 电极作为对电极和参比电极,以不锈钢网作为集流体,以 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液为电解液,在 0~1.0 V 的电压窗口内进行测试。

电化学性能测试结果如图 4 所示。图 4 (a) 为该纳米复合材料在不同扫描速率下的 CV 曲线,其呈现出显著的赝电容特性。曲线在 0.3 V 和 0.55 V 左右出现一对显著的氧化还原宽峰,其主要由于电化学反应下电解液中的 H<sup>+</sup> 与 MoO<sub>2</sub> 中的 O 原子结合产生羟基,进而使得 Mo 原子的化学价态发生变化,产生赝电容效应。另外,因为水热还原后 rGO 片层表面还会残留一些含氧官能团,这些官能团同样可以提供部分赝电容。根据 CV 曲线计算制得的复合材料的质量比容量,所得结果如图 4 (b) 所示。在扫描速率为 2 mV/s 时,该纳米复合材料的比容量高达 499 F/g,相比纯石墨烯(通常小于 200 F/g)显示出了优越的容量特性。这主要是由于制得的复合材料的多孔特性,显著提升了电解液离子在电极材料内部的输运。同时,MoO<sub>2</sub> 纳米点较小的尺寸也确保了更多电化学活性位点参与反应。

CP 曲线被用于进一步验证该纳米复合材料的赝电容特性。如图 4 (c) 所示,CP 曲线呈非对称性,说明了电化学反应中的赝电容机理。图 4 (d) 为 3D 的 rGO 与 rGO@MoO<sub>2</sub> 的 EIS 对比图。由图 4 (d) 可知,rGO@MoO<sub>2</sub> 的界面电荷转移电阻显著小于 rGO,可见 MoO<sub>2</sub> 纳米点的引入显著提升了整体电导率。同时,对比阻抗低频部分斜线的斜率,可见电解液离子在 rGO@MoO<sub>2</sub> 内的扩散电阻明显小于 rGO。这是由于 MoO<sub>2</sub> 纳米点的引入抑制了石墨烯片层的自堆叠,促进了电解液离子在材料内部迁移,从而提升了整体的电化学性能。当然,采用水热方法还原所制得纳米复合材料的导电性依然有待提升,这也解释了为什么其在高扫速下的容量保留率较为一般。

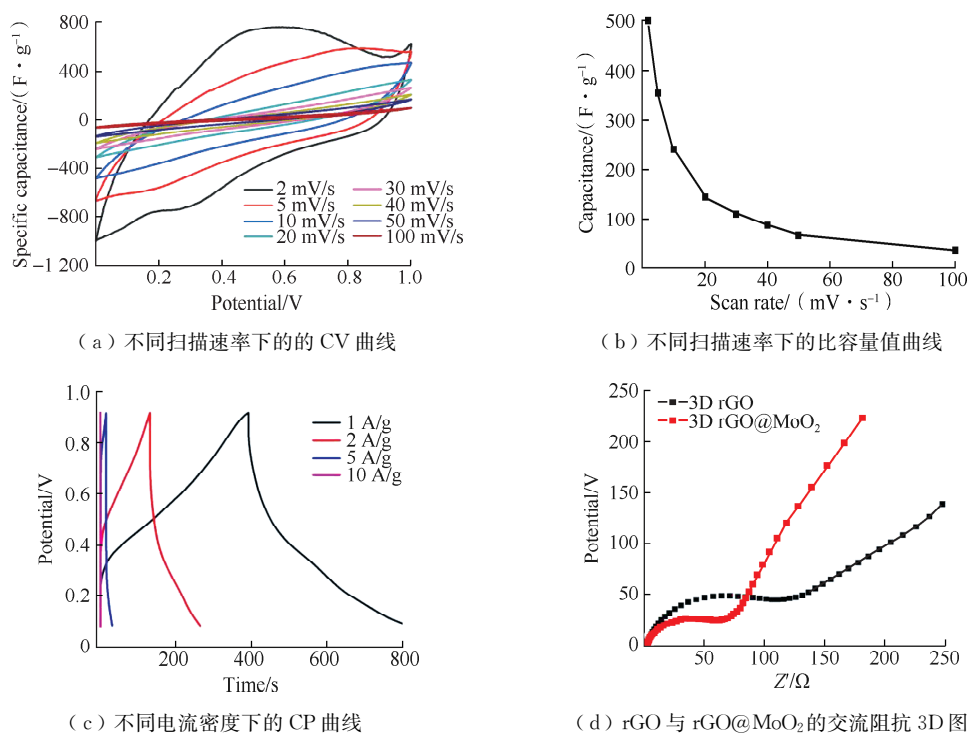


图 4 rGO@MoO<sub>2</sub> 的电化学性能测试图

Fig.4 Electrochemical performance images of rGO@MoO<sub>2</sub>

### 3 结 论

综上所述,文章通过一步水热法将粒径可调的 0D  $\text{MoO}_2$  纳米点修饰在 2D rGO 纳米片上,制备了 3D 多孔纳米复合材料,实现了 0D-2D-3D 多尺度结构构建。由于纳米点优异的赝电容特性,以及 rGO 的高导电性和复合结构的多尺度、多孔结构,该复合材料制得的 SCs 活性电极显示出了优异的容量性能,在 2 mV/s 扫速下的比容量高达 499 F/g。

### 参考文献:

- [1] WANG Y G, SONG Y F, XIA Y Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21): 5925-5950.
- [2] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 5(1): 5-19.
- [3] 范壮军. 超级电容器概述[J]. 物理化学学报, 2020, 36(2): 9-11.
- [4] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 16098.
- [5] LV H Z, PAN Q, SONG Y, et al. A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 1-56.
- [6] LI Z, HUANG T Q, GAO W W, et al. Hydrothermally activated graphene fiber fabrics for textile electrodes of supercapacitors[J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 11056-11065.
- [7] RACCICHINI R, VARZI A, PASSERINI S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 271-279.
- [8] HU C G, SONG L, ZHANG Z P, et al. Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(1): 31-54.
- [9] LU Y Z, JIANG Y Y, WEI W T, et al. Novel blue light emitting graphene oxide nanosheets fabricated by surface functionalization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(7): 2929-2934.
- [10] KUDIN K N, OZBAS B, SCHNIEPP H C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets[J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 36-41.

(责任编辑:李艳)