

花状纳米 Bi_2MoO_6 /EG复合材料构建高性能非对称超级电容器

胡萃辉, 陈哲, 潘姮, 曾婷

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年3月4日; 录用日期: 2025年4月2日; 发布日期: 2025年4月14日

摘要

本文针对超级电容器赝电容材料导电性差的问题, 通过溶剂热法将 Bi_2MoO_6 纳米花负载于膨胀石墨(EG)表面, 成功制备了 Bi_2MoO_6 /EG复合负极材料。EG的引入显著提升了材料的导电性, 电化学测试表明, Bi_2MoO_6 /EG在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容达 $886.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时仍保持 $427.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (倍率性能48%), 且循环2500次后电容保持率为90.5%。同时, 以Ni-MOF为前驱体合成了NiO/C正极材料, 其比电容为 $683.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $25\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下倍率性能达76.9%, 循环稳定性优异(2500次后保持95.5%)。基于上述材料构建的 Bi_2MoO_6 /EG//NiO/C非对称超级电容器(ASC)在1.8 V工作电压下, 最大能量密度为 $45.05\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (功率密度 $1800\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$), 7000次循环后电容保持率91.2%。研究结果表明, Bi_2MoO_6 /EG复合材料通过EG的导电网络与赝电容协同效应显著提升了储能性能, 为非对称超级电容器的实际应用提供了新思路。

关键词

非对称超级电容器, 膨胀石墨, 花状纳米 Bi_2MoO_6 /EG复合材料

Construction of High-Performance Asymmetric Supercapacitors with Nanoflower Bi_2MoO_6 /EG Composites

Bihui Hu, Zhe Chen, Heng Pan, Ting Zeng

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Mar. 4th, 2025; accepted: Apr. 2nd, 2025; published: Apr. 14th, 2025

Abstract

To address the issue of poor conductivity of pseudocapacitive materials in supercapacitors, Bi_2MoO_6

文章引用: 胡萃辉, 陈哲, 潘姮, 曾婷. 花状纳米 Bi_2MoO_6 /EG 复合材料构建高性能非对称超级电容器[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 637-649. DOI: 10.12677/ms.2025.154069

nanoflowers were loaded onto expanded graphite (EG) using a solvothermal method. The incorporation of EG markedly improved the material's electrical conductivity. Electrochemical tests revealed that the $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ composite attained a specific capacitance of $886.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ and maintained $427.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at $30 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (rate performance of 48%), with a capacitance retention of 90.5% following 2500 cycles. Furthermore, the NiO/C cathode material, obtained from Ni-MOF precursors, had a specific capacitance of $683.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ and a rate capability of 76.9% at $25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, in addition to remarkable cycling stability with 95.5% retention after 2500 cycles. The fabricated $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}/\text{NiO}/\text{C}$ asymmetric supercapacitor (ASC) functioned at 1.8 V, achieving a peak energy density of $45.05 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (power density: $1800 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) and maintained 91.2% of its original capacitance after 7000 cycles. The results show that the $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ composite material improves energy storage performance significantly through the synergistic effect of EG's conductive network and pseudocapacitance, providing new ideas for asymmetric supercapacitors.

Keywords

Asymmetric Supercapacitor, Expanded Graphite, Nanoflower $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ Composites

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

如今,世界面临着能源短缺以及环境污染问题,绿色清洁的可再生能源的开发变得尤为重要[1] [2],同时,以更高效的方式来进行能源的存储也具有重要的实际意义[3] [4]。超级电容器(SCs)是现如今较为热门的新型储能技术,高的功率密度、长的循环使用寿命以及环境友好等特性使其受到了广泛关注。超级电容器按照电荷存储机制可分为双电层电容器(EDLCs)和赝电容器(PCs),而赝电容器因为涉及到了可逆的法拉第氧化还原反应,往往会具备更大的比电容,由于赝电容器的电化学表现主要依赖于电极活性材料的性能,因此如何开发新型且具有实用价值的材料具有重要意义。

二元金属氧化物 Bi_2MoO_6 由于其自身优异的电化学性能目前已经应用在了各个领域(光催化、消毒、电存储等) [5] [6],在超级电容器中也能够作为电极材料来构建 SC 器件,但其导电性较差的因素使得其在应用时屡屡受限,因此通过提高其电导率是对其进行改善的重要途径。

为了克服 Bi_2MoO_6 导电性差的限制,研究者们通过多种策略提升其电导率。一是对 Bi_2MoO_6 进行掺杂,通过引入金属离子(如 Fe^{3+} 、Cu)来优化其电子结构,从而提高电导率[7] [8]。二是采用纳米化技术,将 Bi_2MoO_6 制备成纳米片、纳米线等纳米结构,增加其比表面积和活性位点,促进电荷传输[9]。三是构建异质结构,将 Bi_2MoO_6 与其他半导体材料(如 TiO_2 、 MoS_2)复合,形成异质结,可增强其导电效率[10]。这些策略从不同角度改善了 Bi_2MoO_6 的电化学性能,为超级电容器等应用提供了更多可能性。

而膨胀石墨(EG)为大块的片层碳材料,具备良好的导电性和优异的电化学稳定性,同时大的比表面积也可以为反应提供更多反应活性位点,在电化学实验中受到了广泛应用[11] [12]。本章通过在 Bi_2MoO_6 的合成步骤中引入膨胀石墨,制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 复合材料,EG 的引入加快了离子的传输效率,有利于更加快速高效的储存电荷;同时以 Ni-MOF 为前驱体制备了 NiO/C 正极材料,C 的掺杂使得其具备良好的循环稳定性能。最终构建了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}/\text{NiO}/\text{C}$ ASC 器件,并对其电化学性能进行了测试和分析。

2. 实验部分

2.1. 正负极材料的制备

Bi₂MoO₆/EG 负极活性材料的制备: 分别称取 0.1215 g Na₂MoO₄·2H₂O 和 0.4851 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 各溶解于 5 mL 的乙二醇中, 同时以 20 mL 乙醇作为溶剂, 将 30 mg 的膨胀石墨(EG)超声分散均匀, 然后将所有溶液转移至同一烧杯中搅拌 30 min, 最后将混合好的溶液装入 50 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜中, 160℃反应 12 h, 然后对产品进行洗涤烘干得到 Bi₂MoO₆/EG, 同时通过同样的方法, 不加 EG 制备了单纯的 Bi₂MoO₆。

NiO/C 正极活性材料的制备: 准确称取 0.5234 g Ni(NO₃)₃·6H₂O 和 0.1087 g 对苯二甲酸溶解于 60 mL 50%的 DMF 溶液中, 超声至完全溶解后, 将溶液转移到 100 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜中, 在 120℃的温度下反应 4 h, 将得到的产品用乙醇和去离子水洗涤, 然后在 60℃的烘箱中烘干过夜得到 Ni-MOF, 紧接着将 Ni-MOF 在马弗炉中以 5℃·min⁻¹ 的速率在 300℃时煅烧 2 h 得到 NiO/C。

2.2. 工作电极的制备

正负极工作电极是根据已报道的方法制备成浆液均匀涂抹在石墨纸上的, 其中, 活性材料与乙炔黑(导电剂)、聚四氟乙烯(10% PTFE, 粘合剂)的质量比为 8:1:1, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂, 制作成浆液后均匀的涂抹在石墨纸上, 然后将其转移到 60℃的烘箱中干燥过夜, 每个电极的负载量约为 1.0~2.0 mg。NiCoS 正极材料通过是电沉积制备的, 可在烘干后直接用作工作电极。

在三电极体系中, 以 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液作为电解质溶液, Hg/HgO 作为参比电极, Pt 片为对电极, 以石墨纸为基底的电极材料作为工作电极进行测试。在两电极体系中, 通过正负极质量进行配比后, 构建成器件进行电化学测试。

3. 结果与讨论

3.1. 电极材料的物理表征

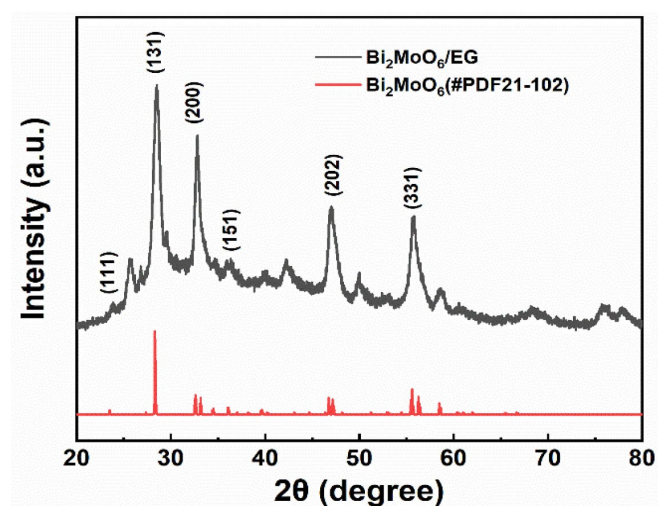


Figure 1. XRD spectra of Bi₂MoO₆/EG

图 1. Bi₂MoO₆/EG 的 XRD 谱图

Bi₂MoO₆/EG 的晶形结构和物相分析是通过 X 射线粉末衍射(XRD)进行的。如图 1 所示, 所显示出的衍射峰位于 23.6°、28.2°、32.7°、36.3°、46.9°和 55.6°所对应的 2θ 值处, 分别对应 Bi₂MoO₆ (#PDF21-102)

中(111)、(131)、(200)、(151)、(202)与(331)处的特征晶面,与此同时,在 $2\theta=25^\circ$ 左右处有一归属于膨胀石墨(EG)的特征峰,证明了EG与 Bi_2MoO_6 的成功复合。

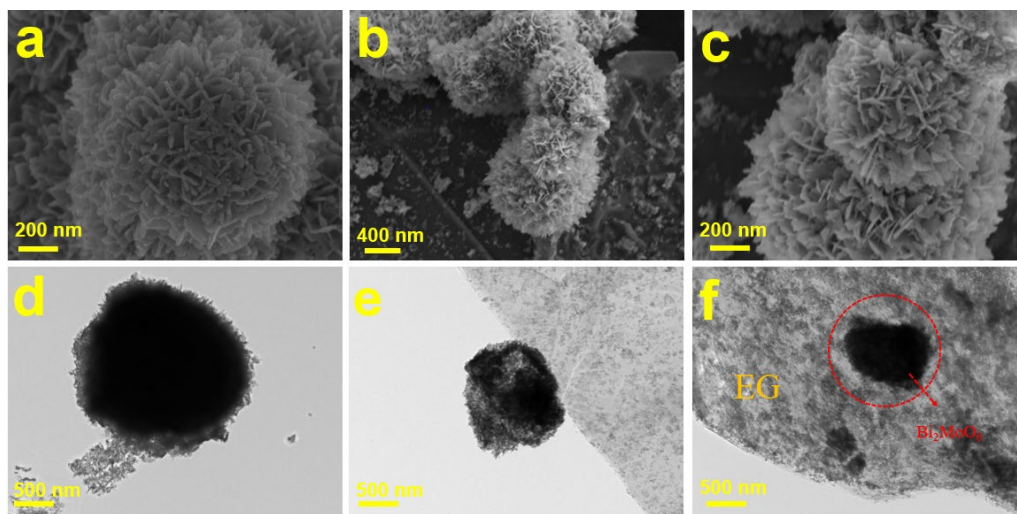


Figure 2. SEM (a) and TEM (d) for Bi_2MoO_6 ; SEM plot (b), (c) and TEM plot (e) (f) for $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$
图 2. Bi_2MoO_6 的 SEM 图(a)与 TEM 图(d); $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 的 SEM 图(b) (c)与 TEM 图(e) (f)

通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料的微观结构进行了进一步的表征。从图 2(a)可以看出, Bi_2MoO_6 是由大小不一的纳米花形状组成,直径在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右,且团聚现象严重,多个球堆叠形成了一个超大的微球,从图 2(b)中可以看到 Bi_2MoO_6 的纳米花是由片状的纳米阵列构成的,其 TEM (图 2(d))也很好的对应了其形貌和尺寸,从图 2(b),图 2(c)中可以看出 Bi_2MoO_6 纳米花形貌保持良好,生长在了膨胀石墨表面,且团聚现象有所改善,这有利于材料与电解质溶液的更好的接触,从 TEM (图 2(e),图 2(f))也可以看出, Bi_2MoO_6 纳米花生长在了片状的膨胀石墨上,大块片状的膨胀石墨为 Bi_2MoO_6 的生长提供了支撑,同时其大的比表面积也可以为反应提供更多的活性位点。

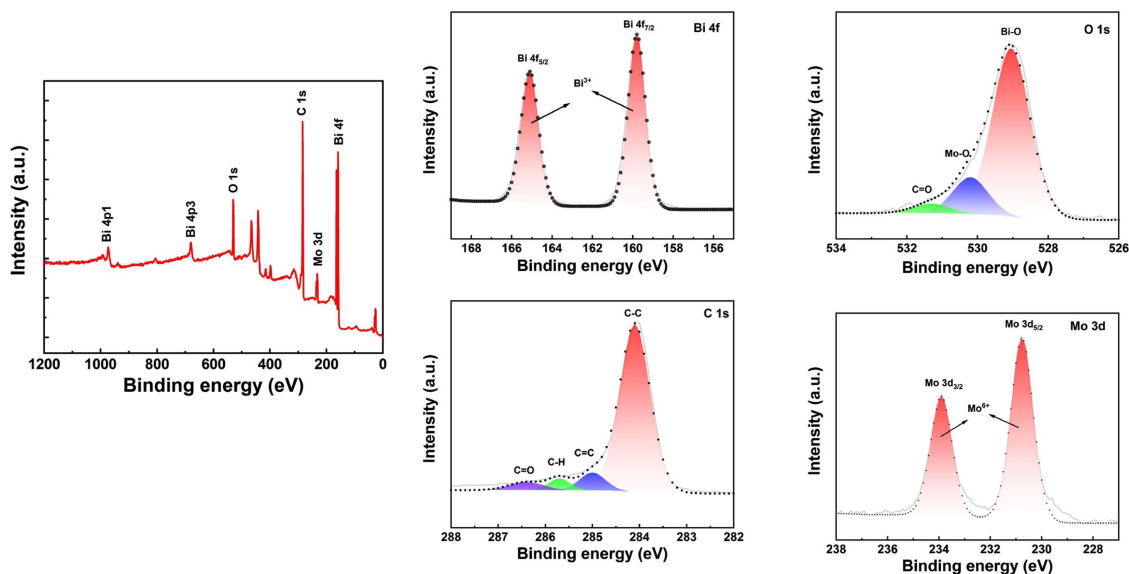


Figure 3. XPS spectrum of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$. (a) Full spectrum, (b) Bi 4f, (c) Mo 3d, (d) O 1s, (e) C 1s
图 3. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 的 XPS 图谱。(a) 全谱图, (b) Bi 4f, (c) Mo 3d, (d) O 1s, (e) C 1s

对材料的元素价态进行了 XPS 分析。如图 3 所示, 全谱图中显示了 Bi、Mo、O、C 的存在, 从 Bi 4f 图中可以看出, 159.1 eV 与 164.4 eV 处的一对峰对应 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 揭示了 Bi 以 Bi³⁺ 的形式存在[13]; 在 Mo 3d 图中 230.8 eV 和 233.9 eV 处的峰分别对应了 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 证明其存在形式为 Mo⁶⁺; O 1s 图中的 529.3 eV、530.2 eV 以及 531.3 eV 处的峰分别对应金属键 Bi-O、Mo-O 以及膨胀石墨中的 C=O 键; C 1s 图谱中主要为 C-C、C=C、C-H 以及 C=O 的特征峰, 分别为结合能 284.1 eV、285.0 eV、285.7 eV 和 286.4 eV 处。

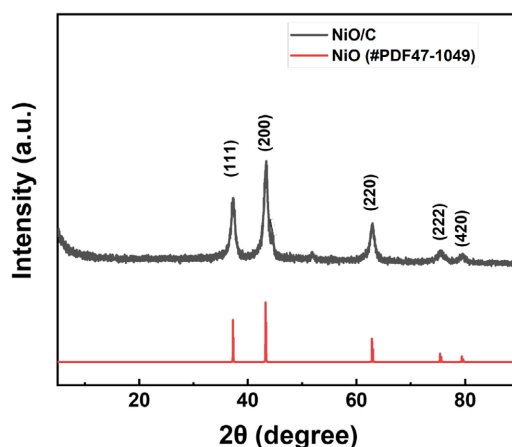


Figure 4. XRD spectra of NiO/C

图 4. NiO/C 的 XRD 图谱

NiO/C 的 XRD 测试如图 4 所示, 在 $2\theta = 37.3^\circ$ 、 43.2° 、 62.9° 、 75.5° 、 79.5° 处所对应的衍射峰与 NiO 标准卡(#PDF47-1049)的(111)、(200)、(220)、(222)、(420)晶面有着很好的对应, 证明了材料中 NiO 的存在。但是在图谱中并未清晰的发现 C 所对应的特征峰, 这可能跟其含量较少或者结晶度不高有关[14]。

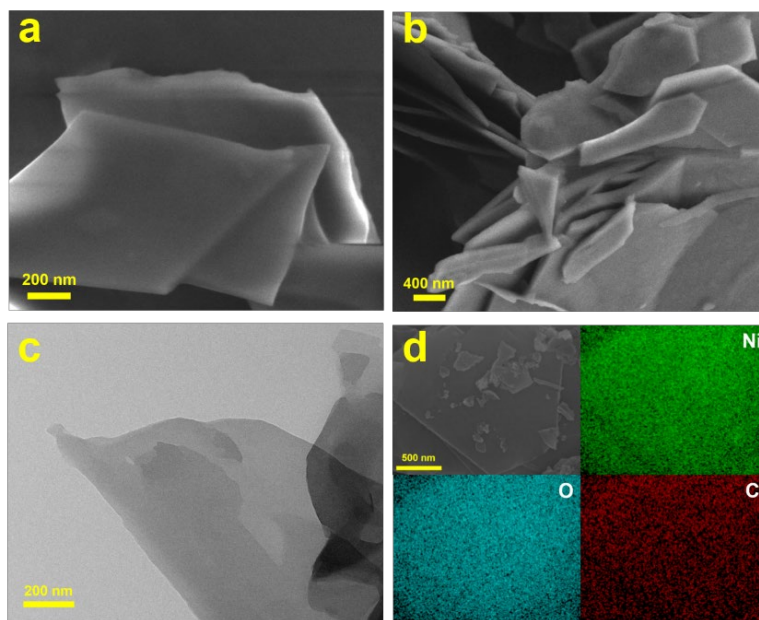


Figure 5. SEM plots (a), (b), TEM plots (c) and EDS mapping characterization (d) of NiO/C

图 5. NiO/C 的 SEM 图(a), (b), TEM 图(c)以及 EDS mapping 表征(d)

从 NiO/C 的 SEM 和 TEM 图中我们可以看出, 其结构是由纳米片构成, 片的大小不一, 从图 5(b) 中可以看出其紧密的堆叠在一起, 这种结构可能有助于在电极反应时保证结构的稳定, 从而提升电极的循环稳定性。TEM 图中可以看出其薄的纳米片结构且有一定的堆叠, 这与 SEM 的结果是一致的。在进一步的 EDS mapping 表征中图 5(d) 可以发现 Ni、O、C 三种元素的均匀分布, 其中 Ni 和 O 的集中分布证实了 NiO 的存在, C 元素的分布在 Ni、O 处并不明显, 可能是因为 C 元素被 NiO 所包裹的缘故。

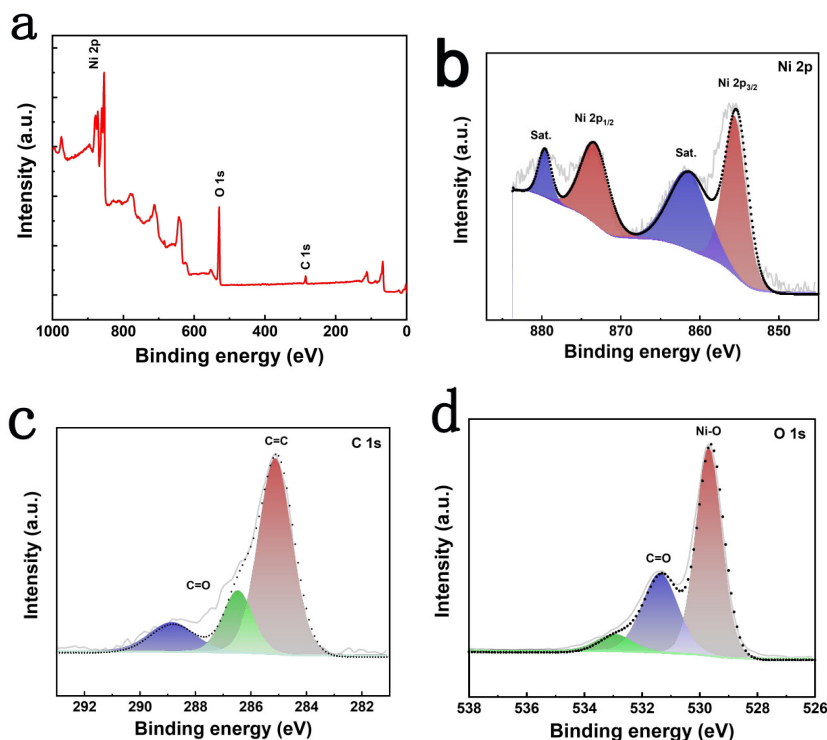


Figure 6. XPS spectrum of NiO/C. (a) Full spectrum, (b) Ni 2p, (c) C 1s, (d) O 1s

图 6. NiO/C 的 XPS 图谱。(a) 全谱图, (b) Ni 2p, (c) C 1s, (d) O 1s

从 NiO/C 的 XPS 全谱图 6(a) 中可以看出 Ni、O、C 三种元素的存在。图 6(b) 所示在结合能为 855.4 eV 和 873.9 eV 分别对应 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 轨道, 说明 Ni 主要以 Ni²⁺ 的形式存在[15]; 图 6(c) 的 C 1s 图谱中证实了材料中 C 元素的存在, 285.0 eV 与 286.4 eV 的峰对应 C=C 和 C=O; 而图 6(d) 的 O 1s 的 XPS 图谱中 529.9 eV 与 531.4 eV 处的峰分别对应氧金属键(Ni-O)和 C=O [16], 533.2 eV 处的信号峰与吸附水有关[17]。

3.2. Bi₂MoO₆/EG 负极材料的电容性能

使用三电极体系对 Bi₂MoO₆ 和 Bi₂MoO₆/EG 进行了电化学测试。从 CV 曲线图 7(a) 中可以看出, 两种材料均有一个阴极峰与两个阳极峰, 虽然峰电位大致相同, 但峰电流的响应大小却存在差异。Bi₂MoO₆/EG 复合材料的积分面积明显大于单纯的 Bi₂MoO₆ 电极, 同时在 2 A·g⁻¹ 的电流密度下对两种材料进行测试图 7(b), 我们发现 Bi₂MoO₆/EG 复合材料有着更长的放电时间, 意味着有着更大的比电容, 这可能是 Bi₂MoO₆ 的赝电容行为与膨胀石墨的双电层行为共同作用的结果。同时, 随着膨胀石墨的加入, 倍率性能也有所提高图 7(c), 通过 EIS 测试结果我们可以看出, 膨胀石墨大大提高了材料的导电性, 其 R_{ct} 值从 0.74 Ω 降低到了 0.54 Ω, 这对于材料电化学性能的提升是毋庸置疑的, 电化学阻抗的降低可以加快电荷转移, 提高电化学储能的效率。

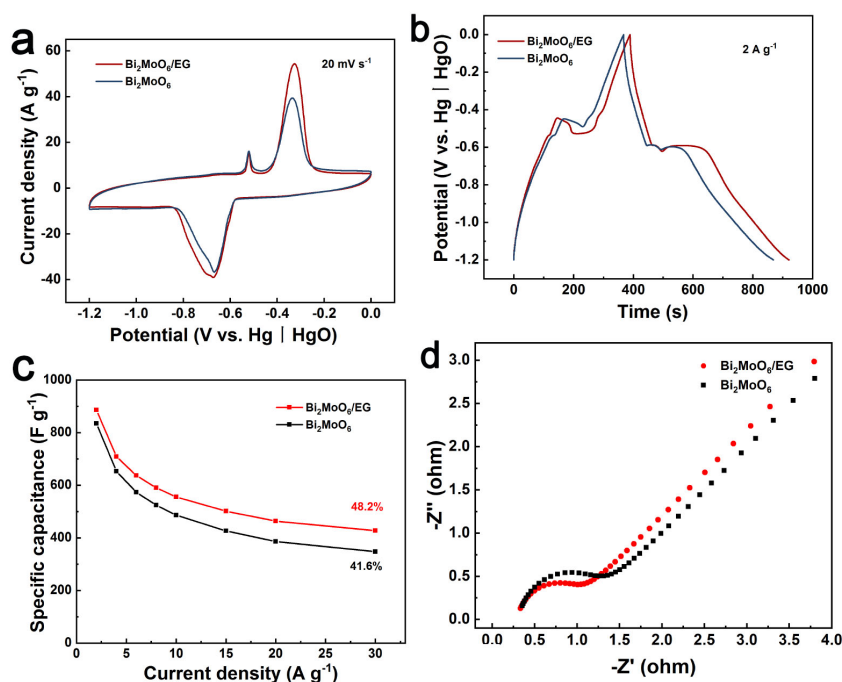


Figure 7. Electrochemical test comparison chart of Bi_2MoO_6 and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$, (a) CV curve comparison chart at 20 mV s^{-1} scan rate, (b) GCD curve comparison chart at 2 A g^{-1} current density, (c) comparison chart of specific capacitance calculated based on GCD curve, (d) electrochemical AC impedance comparison chart

图 7. Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 的电化学测试对比图, (a) 20 mV s^{-1} 扫速下的 CV 曲线对比图, (b) 2 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线对比图, (c) 基于 GCD 曲线计算的比电容大小的对比图, (d) 电化学交流阻抗对比图

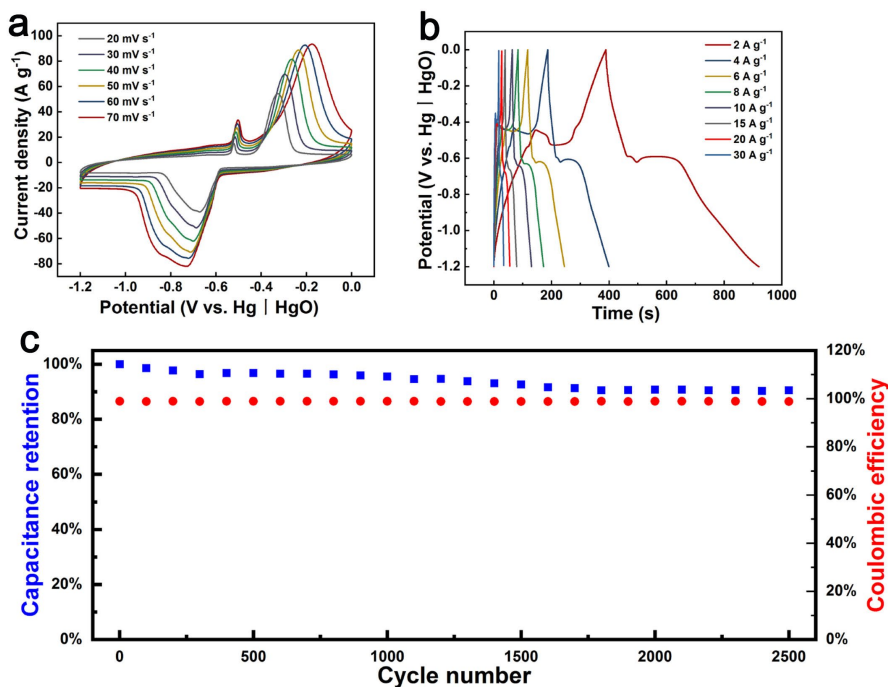
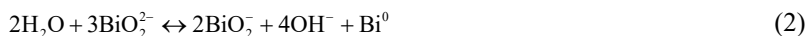


Figure 8. Electrochemical test data of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$. (a) CV curve at different scan rates, (b) GCD curve at different current densities, (c) cycle stability at 10 A g^{-1} current density

图 8. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 的电化学测试数据。 (a) 不同扫速下的 CV 曲线, (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (c) 10 A g^{-1} 电流密度下的循环稳定性

对 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 材料进一步进行了一系列的电化学测试。如图 8(a)所示, 该材料的 CV 曲线展示出典型的赝电容行为, 电化学行为与碱性电解质中的 Bi_2O_3 类似, 可能的电荷存储机制如下:



随着扫速的增大, CV 曲线形状保持良好, 在扫速为 20、30、40、50、60、70 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 其比电容大小分别为 435.0、404.6、383.8、366.6、353.3、338.6 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 从 GCD 曲线中可以得出, 在电流密度为 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比电容达到了 886.7 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着电流密度增加到 30 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, 仍然保持着 427.5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 倍率性能为 48%。材料的循环稳定性对于其使用寿命的评估有着重要的参考意义, 如图 8(c)所示, 在 10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环充放电 2500 圈后电容保持率达到了 90.5%, 且库伦效率一直维持在 98%左右, 展现出了良好的稳定性和化学可逆性。

3.3. NiO/C 正极材料的电容性能

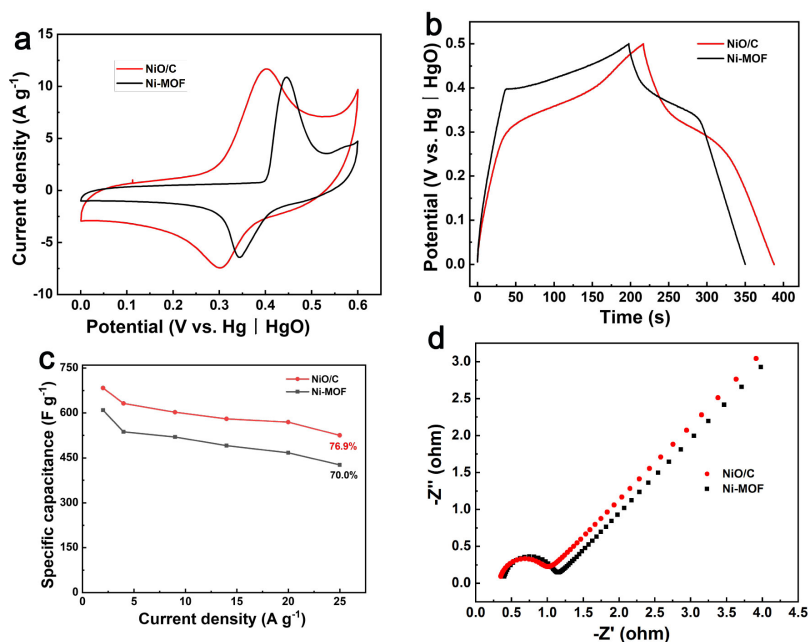


Figure 9. Comparison chart of electrochemical test of Ni-MOF and NiO/C, (a) CV curve comparison chart at 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate, (b) GCD curve comparison chart at 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density, (c) comparison chart of specific capacitance calculated based on GCD curve, (d) comparison chart of electrochemical AC impedance

图 9. Ni-MOF 和 NiO/C 的电化学测试对比图, (a) 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线对比图, (b) 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线对比图, (c) 基于 GCD 曲线计算的比电容大小的对比图, (d) 电化学交流阻抗对比图

对 Ni-MOF 与 NiO/C 材料通过电化学手段(CV, GCD, EIS)对其性能进行了对比。从图 9(a)的 CV 曲线可以看出, 在 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下, 两种材料均有一对氧化还原峰, 它们的峰电位存在差异, 同时峰电流的强度也不同, NiO/C 材料相较于 Ni-MOF 而言, CV 的积分面积更大, 同时从 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线图 9(b)可以看出, 其放电时间也比 Ni-MOF 略长, 通过计算我们得出其比电容为 683.5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 大于 Ni-MOF 的比电容(609.5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), 同时在电流密度达到 25 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其倍率性能也更高(76.9%)。与此同时, 通过拟合的电化学阻抗图 9(d)我们可以得出, 引入了碳材料的 NiO/C 有着更小的 R_{ct} 值 0.62 Ω (Ni-MOF 的 R_{ct} 值为 0.79 Ω), 意味着其电子传输速度更快, 更有利于电荷的存储。

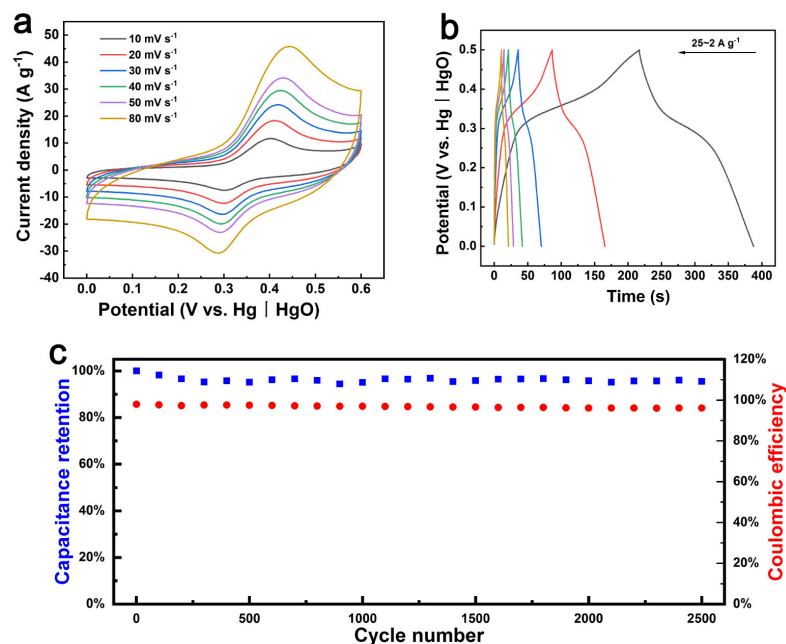


Figure 10. Electrochemical test data of NiO/C. (a) CV curve at different scan rates, (b) GCD curve at different current densities, (c) cycle stability at $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density

图 10. NiO/C 的电化学测试数据。(a) 不同扫速下的 CV 曲线, (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (c) $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性

NiO/C 进一步的电化学测试结果如图 11 所示。从 CV 曲线图 10(a)可以看出, 随着扫速的增大, 曲线的形状保持良好, 在扫速为 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 其比电容大小分别为 361.7 、 306.9 、 278.7 、 258.4 、 241.7 、 $205.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容, 同时展现出了一对氧化还原峰, 这是典型的赝电容行为, 其电荷存储的反应方程式如下:



GCD 曲线图 10(b)中的氧化还原峰平台的峰电位与 CV 曲线基本保持一致, 在电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $683.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着电流密度增大到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 仍然保持着 $525.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容, 倍率性能达到了 76.9% 。在后续的循环稳定性测试中, NiO/C 仍然表现出了不错的性能, 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下充放电 2500 次后, 电容保持率为 95.5% , 库伦效率一直维持在 96% 左右, 有利于其在大电流密度下进行长时间的工作。

3.4. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}/\text{NiO}/\text{C}$ 非对称超级电容器的构建和性能研究

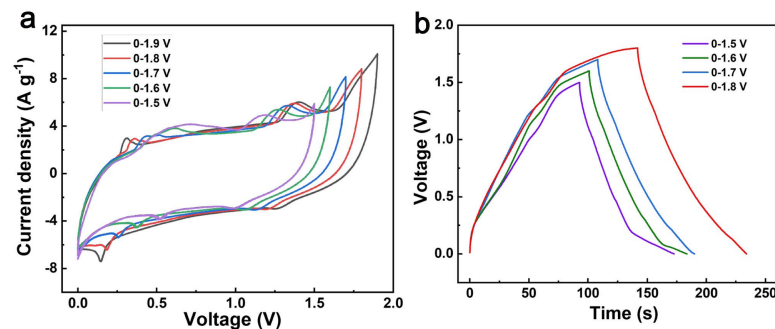


Figure 11. CV and GCD curves of ASC at different voltages

图 11. ASC 在不同电压下的 CV 和 GCD 曲线

采用 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 材料为负极, NiO/C 材料为正极构建了 ASC。为了对其合适的工作电压窗口进行探究, 我们通过 CV 和 GCD 对其进行了测试。从图 11(a)中可以看出, 随着电压增大, CV 曲线的面积也在逐步增大, 当增加至 1.9 V 时, 曲线上翘严重, 发生了较为强烈的析氧反应, 电极表面也出现了少量气泡; 同时, 从 GCD 曲线图 11(b)也可以看出, 随着工作电压的增大, 在 1.8 V 时期间仍能够正常进行充放电, 因此我们最终将最佳的工作电压确定为 1.8 V。

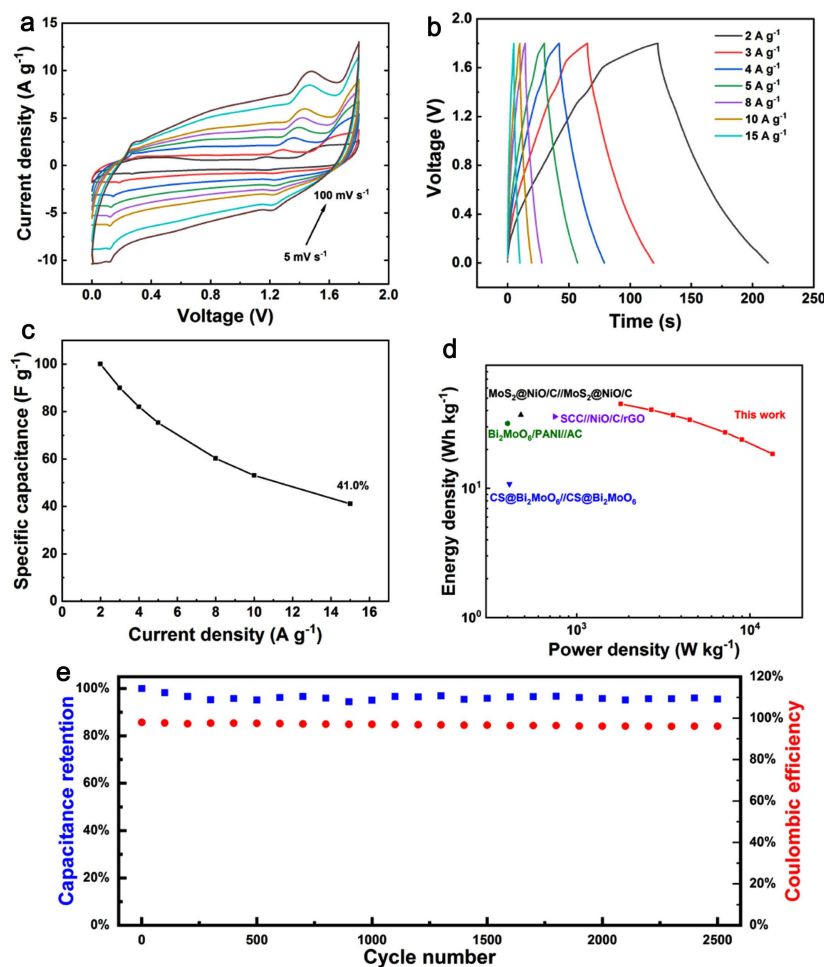


Figure 12. Electrochemical testing of ASC. (a) CV curves at different scan rates, (b) GCD curves at different current densities, (c) specific capacitance calculated based on GCD curves, (d) Ragone plot of energy density vs. power density, (e) cycle stability of ASC at $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density

图 12. ASC 的电化学测试。(a) 不同扫速下的 CV 曲线, (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (c) 基于 GCD 曲线计算的比电容, (d) 能量密度与功率密度的 Ragone 图, (e) ASC 在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性

在确定了最佳工作电压之后, 我们对构建的 ASC 器件进行了一系列的电化学测试。从图 12(a)中可以看出, CV 曲线随着扫速增大形状基本保持不变, 且表现出了赝电容特性, 图 12(b) GCD 曲线也有着与之对应的充放平台。通过计算之后我们发现, 如图 12(c)所示在电流密度为 2、3、4、5、8、10、15 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容分别为 100.1, 90.0, 82.0, 75.3, 60.3, 53.0, 41.1 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电容保持率为 41.2%, 说明在快速充放电时仍能具备可观的电荷存储能力。紧接着对其能量密度和功率密度进行了计算, 从图 12(d)所示的 Ragone 图可以看出, 与一些已报道的文献相比[18]-[20], 该 ASC 仍具备一些自身的优势, 其最高的能量密度达到了 $45.05 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此时的功率密度为 $1800.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即使在 $13499.5 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下,

仍然有着 $18.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度。为了对 ASC 的使用寿命进行测试, 在 $8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下充放电 7000 次后, 电容保持率为 91.2%, 且库伦效率一直维持在 96%左右, 证实了该 ASC 优异的稳定性, 且与表 1 中的器件相比仍具有一定优势[21]-[23]。

Table 1. The performance of various related devices
表 1. 各种相关器件的性能

Device	Capacitance ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	E_{max} ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)	P_{max} ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cycling retention	Ref.
GPSC-Ni/ NiO/Ni(OH)2//AC	$107.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	38.24	4000	105.0% (6000 cycles)	[21]
NiO@ZIF-67/1//NiO@ZIF-67/1	$76.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	41.76	13500	87.2% (5000 cycles)	[22]
BWO//BWO	$131.0 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	26.18	5400	89.0% (5000 cycles)	[23]
NiO/C//Bi ₂ MoO ₆ /EG	$100.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	45.05	13500	91.2% (7000 cycles)	This work

4. 总结与展望

通过溶剂热法, 使 Bi_2MoO_6 纳米花生长在膨胀石墨的基底上, 成功制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}$ 复合材料。膨胀石墨自身的大比表面积为反应提供了更多的活性位点, 同时其自身良好的导电性也提高了材料的电导率, 加快了离子传输的速率。电化学测试发现, 在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $886.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容, 在 $30 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下仍能有着不错的比电容保持率($427.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), 膨胀石墨的引入使得电化学阻抗明显降低, 这可能是其电化学性能提高的一大原因; 同时以 Ni-MOF 为前驱体制备了 NiO/C 正极材料, 从 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率性能高达 76.9%, 且具备优异的循环稳定性(2500 圈后电容保持率为 95.5%)。构建的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{EG}/\text{NiO}/\text{C}$ ASC 最大能量密度为 $45.05 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (此时的功率密度为 $1800.0 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$), 工作电压达到了 1.8 V, 同时表现出了良好的循环稳定性, 在 7000 次循环后保持了初始 91.2%的比电容, 具备实际应用的潜力。

本文合成了 Bi 基复合材料, 主要通过掺入金属单质或引入碳材料来对其进行改性, 最直观的表现便是降低了材料自身的阻抗, 对 Bi 基材料的低导电性进行改良, 为后续 Bi 基材料作为超级电容器负极材料的研究提供了参考。但是, Bi 基材料往往因为其较差的循环稳定性和化学可逆性严重影响了其实际应用, 因此还可以开展以下工作: (1) 使用碳布或者镍片等材料直接作为基底, 将 Bi 基材料直接生长在基底上, 舍弃粘接剂的使用, 充分发挥材料的电化学性能; (2) 使用原位技术手段对电极材料的反应过程进行研究, 探讨在电荷存储过程中材料的物相构成及其变化; (3) 在电解质中引入氧化还原对, 提高比电容的同时拓宽电位窗。

基金项目

本项目由武汉工程大学研究生教育创新教育基金(批准号: CX2023107)支持。

参考文献

[1] Sahu, B.K. (2018) Wind Energy Developments and Policies in China: A Short Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1393-1405. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.183>

[2] Khan, N., Kalair, A., Abas, N. and Haider, A. (2017) Review of Ocean Tidal, Wave and Thermal Energy Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72**, 590-604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.079>

[3] Koohi-Fayegh, S. and Rosen, M.A. (2020) A Review of Energy Storage Types, Applications and Recent Developments.

- Journal of Energy Storage*, **27**, Article ID: 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- [4] Mahlia, T.M.I., Saktisahdan, T.J., Jannifar, A., Hasan, M.H. and Matseelar, H.S.C. (2014) A Review of Available Methods and Development on Energy Storage; Technology Update. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **33**, 532-545. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.068>
 - [5] Zuo, G., Wang, Y., Teo, W.L., Xie, A., Guo, Y., Dai, Y., *et al.* (2021) Enhanced Photocatalytic Water Oxidation by Hierarchical 2D-Bi₂MoO₆@2D-MXene Schottky Junction Nanohybrid. *Chemical Engineering Journal*, **403**, Article ID: 126328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126328>
 - [6] Yu, C., Wu, Z., Liu, R., Dionysiou, D.D., Yang, K., Wang, C., *et al.* (2017) Novel Fluorinated Bi₂MoO₆ Nanocrystals for Efficient Photocatalytic Removal of Water Organic Pollutants under Different Light Source Illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, **209**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.057>
 - [7] Liu, J., Liu, X., Dai, C., Zeng, C., Ali, S., Bououdina, M., *et al.* (2024) Copper-Doped Bi₂MoO₆ with Concurrent Oxygen Vacancies for Enhanced CO₂ Photoreduction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **11**, 8003-8015. <https://doi.org/10.1039/d4qi02005g>
 - [8] Li, J., Chen, C., Bai, J., Jin, Y. and Guo, C. (2025) Boosting of the Piezoelectric Photocatalytic Performance of Bi₂MoO₆ by Fe³⁺ Doping and Construction S-Scheme Heterojunction Using WO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, **683**, 574-584. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.12.086>
 - [9] Chai, Y., Pang, Z., Jiang, H., Tsoi, C.C., Wan, L., Du, Y., *et al.* (2025) Electron-Mediator-Free Efficient Photocatalytic Regeneration of Coenzyme NAD(P)H via Direct Electron Transfer Using Ultrathin Bi₂MoO₆ Nanosheets. *Green Chemistry*, **27**, 623-632. <https://doi.org/10.1039/d4gc05207b>
 - [10] Chen, R., Gan, W., Guo, J., Ding, S., Liu, R., Zhao, Z., *et al.* (2024) Synergistic Defects and Structural Reconstruction in S-Scheme Bi₂MoO₆-x-TiO₂ Heterojunction for Enhancing Piezo-Photocatalytic Degradation of Gatifloxacin. *Chemical Engineering Journal*, **502**, Article ID: 157867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157867>
 - [11] Huang, W., Zhang, Y., Li, Y., Zeng, T., Wan, Q. and Yang, N. (2020) Morphology-Controlled Electrochemical Sensing of Environmental Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions on Expanded Graphite Supported CeO₂ Nanomaterials. *Analytica Chimica Acta*, **1126**, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.010>
 - [12] Yu, Z., Xin, S., You, Y., Yu, L., Lin, Y., Xu, D., *et al.* (2016) Ion-Catalyzed Synthesis of Microporous Hard Carbon Embedded with Expanded Nanographite for Enhanced Lithium/sodium Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 14915-14922. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06673>
 - [13] Bi, J., Wu, L., Li, J., Li, Z., Wang, X. and Fu, X. (2007) Simple Solvothermal Routes to Synthesize Nanocrystalline Bi₂MoO₆ Photocatalysts with Different Morphologies. *Acta Materialia*, **55**, 4699-4705. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.034>
 - [14] Li, X., Li, J., Zhang, Y. and Zhao, P. (2021) Synthesis of Ni-MOF Derived NiO/rGO Composites as Novel Electrode Materials for High Performance Supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **622**, Article ID: 126653. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126653>
 - [15] Kavinkumar, T., Sivagurunathan, A.T. and Kim, D. (2023) Construction of Highly Transparent, Flexible, and Robust Solid-State Symmetric Supercapacitors Using NiO Electrodes Roughened by Conformal Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, **616**, Article ID: 156453. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156453>
 - [16] Patrick, J.S.J., Niranjana, S.R., Raja Ruban, M.J., *et al.* (2023) A Novel Synthesis Strategy for Hybrid Quaternary rGO/MnO₂/NiO/CuO Nanocomposite as Electrode for Enduring Symmetric Supercapacitor Fabrication. *Synthetic Metals*, **293**, Article ID: 117282. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117282>
 - [17] Luo, L., Zhou, Y., Yan, W., Luo, L., Deng, J., Du, G., *et al.* (2021) Design and Construction of Hierarchical Sea Urchin-Like NiCo-LDH@ACF Composites for High-Performance Supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, **171**, Article ID: 113900. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113900>
 - [18] Zheng, S.Q., Lim, S.S., Foo, C.Y., Haw, C.Y., Chiu, W.S., Chia, C.H., *et al.* (2023) Fabrication of Sodium and MoS₂ Incorporated NiO and Carbon Nanostructures for Advanced Supercapacitor Application. *Journal of Energy Storage*, **63**, Article ID: 106980. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106980>
 - [19] Samdani, K.J., Park, J.H., Joh, D.W. and Lee, K.T. (2018) Self-Assembled Bi₂MoO₆ Nanopetal Array on Carbon Spheres toward Enhanced Supercapacitor Performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 16702-16712. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03988>
 - [20] Wu, F., Wang, X., Zheng, W., Gao, H., Hao, C. and Ge, C. (2017) Synthesis and Characterization of Hierarchical Bi₂MoO₆/Polyaniline Nanocomposite for All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **245**, 685-695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.165>
 - [21] Cao, Y., Zhang, J., Yang, W., Li, Y., Chen, H., Hao, Q., *et al.* (2024) Handy Preparation of a Carbon- Ni/NiO/Ni(OH)₂ Composite and Its Application in High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **497**, Article ID: 144618. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144618>

-
- [22] Mou, Y., He, Q., He, Y., Meng, C., Liu, H. and Li, L. (2024) Preparation of Petal-Like Structure NiO@ZIF-67 Nanocomposites for Application to High-Performance Supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06120-0>
- [23] Jalalah, M., Sasmal, A., Nayak, A.K. and Harraz, F.A. (2023) Rapid, External Acid-Free Synthesis of Bi₂WO₆ Nanocomposite for Efficient Supercapacitor Application. **143**, Article ID: 104697. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104697>