

# 银耳状钼酸铋纳米花的合成 及其锂离子电池性能研究

张 霞 李 艳 李丹青 苗永霞 程少鹏 张玉军\* 许元栋\*

(河南工业大学化学化工与环境学院, 郑州 450001)

**摘 要** 采用一种简单的溶剂热方法, 成功制得具有银耳状的多层级钼酸铋纳米花材料。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等测试手段对其物理性质进行了表征。以钼酸铋为锂离子电池负极活性物质, 通过循环伏安, 交流阻抗和恒电流充放电对钼酸铋的电化学性能进行测试, 结果显示在电流密度为 20 mA/g 的条件下, 钼酸铋的首次放电比容量达 177.8 mAh/g, 循环 30 周期后库伦效率仍保持在 100% 左右。

**关键词** 钼酸铋, 纳米花, 锂离子电池

## Synthesis and electrochemistry of tremella-like bismuth molybdate nanoflower as electrode for lithium-ion battery

Zhang Xia Li Yan Li Danqing Miao Yongxia Cheng Shaopeng

Zhang Yujun Xu Yuandong

(College of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

**Abstract** Tremella-like hierarchical bismuth molybdate nanoflower was prepared by a simple hydrothermal method. To explore the possibility of using as negative electrodes in lithium-ion battery, the structural properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The electrochemical performances were tested by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic method. The results displayed that the initial specific capacitance of bismuth molybdate was 177.8 mAh/g at a current density of 20 mA/g and the efficiency of coulomb was still about 100% after 30 cycles.

**Key words** bismuth molybdate, nanoflower, lithium-ion battery

锂离子电池储能技术的快速发展, 对电极材料提出了更高的要求, 纳米材料具有比表面积大、离子传输路径短等优势, 因而受到研究者的广泛关注。在制备电极材料过程中, 晶体生长及形貌调控是改善他们的物理和化学性质的重要途径, 各种形状和大小的氧化纳米材料已成功合成纳米管、纳米棒、纳米线、纳米粒子和纳米球等, 但有关二元氧化物的报道较少, 且大多数合成的二元氧化物的粒子尺寸大小在微米范围内。

钼酸铋是金属钼家族中重要的一种, 是典型的奥里维里斯型氧化物之一<sup>[1]</sup>, 按晶型结构可分为  $\alpha$ -

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  和  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 其中  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  是由  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层和共角的  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  层交替叠合构成的一种具有特殊层状结构的复合氧化物。早期对钼酸铋的研究主要是把其作为模板催化剂用于有机物的催化转化, 如丙烯氨氧化合成丙烯腈等<sup>[2]</sup>。也有报道钼酸铋在离子导体、太阳能电池和气体传感器领域的应用<sup>[3]</sup>。近年来, 把钼酸铋作为可见光响应的光催化剂的研究发展迅速<sup>[4]</sup>。已有多篇关于纳米片分层结构的钼酸铋报道, 包括分层结构球体<sup>[5-6]</sup>、球形花状中空结构<sup>[7]</sup>和纳米层框架结构<sup>[8]</sup>。本研究采用简单的溶剂热法制备出由纳米片

**基金项目:** 河南省科技攻关计划 (152102210061); 河南省高等学校重点科研项目 (17A150025); 河南工业大学青年骨干教师培育计划 (2015007);

河南工业大学高层次人才科研启动基金 (2016BS011)

**作者简介:** 张霞 (1982-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为电化学。

**联系人:** 许元栋 (1980-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新能源电极材料。

张玉军 (1957-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化学材料的催化转化。

组装成的钼酸铋纳米花,并将其作为锂离子电池负极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钼酸、六水合硝酸铋、高氯酸锂、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC),均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;油酸(分析纯),洛阳市化学试剂厂;乙醇(分析纯),天津市化学试剂厂;聚四氟乙烯(PTFE)、炭黑、聚丙烯、去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

机械搅拌器(MICROSTAR 7.5型),德国艾卡公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000型),上海申顺生物科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;手套箱(GBL-1型),长沙天创粉末技术有限公司;X射线衍射仪(XRD, Rigaku/D/Max-3B型),日本Rigaku公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-5700型),美国热电公司;扫描电子显微镜(SEM, FJSM-6701型),美国Hillsboro公司;电池测试系统(CT-3008 W-5V5mA-S4型),深圳Neware公司。

### 1.2 钼酸铋的制备

称取0.1815g钼酸溶解于5mL的去离子水,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5型,德国艾卡公司)进行搅拌,并加入20mL油酸和10mL乙醇的混合液,搅拌10min,混合溶液变透明后滴加1mL 0.5mol/L的六水合硝酸铋的硝酸液,然后采用恒温油水浴锅(XMTE-7000型,上海申顺生物科技有限公司)120℃水热反应24h。沉淀过滤,无水乙醇洗涤3次,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥12h,即制得钼酸铋纳米花材料。

### 1.3 电池组装

将制得的电极材料与导电剂炭黑和粘结剂聚四氟乙烯按照8:1.5:0.5的质量配合比混成泥浆状压成薄膜,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥12h,采用压片机将切好的材料片压到不锈钢网材质的集流体上。电极材料片作为纽扣电池的负极,金属锂片作为正极,以1mol/L高氯酸锂溶于EC和DMC(EC:DMC的体积配合比为1:1)为电解液,聚丙烯作为隔膜,在充满氩气氛围的手套箱(GBL-1型,长沙天创粉末技术有限公司)组装CR2016纽扣式电池。

### 1.4 样品的测试

采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku/D/Max-3B型,日本Rigaku公司)对样品进行测试。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-5700型,美国热电公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, FJSM-6701型,美国Hillsboro公司)观察样品的形貌。采用电池测试系统(CT-3008 W-5V5mA-S4型,深圳Neware公司)对电池的充放电性能和交流阻抗进行测试,电压0.1~3.5V,电流密度为20mA/g,扫速分别为2mV/s、5mV/s、10mV/s、20mV/s;交流阻抗测试电压振幅为±5mV,频率100kHz~0.01Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

钼酸铋的XRD谱图见图1。从图可以看出,位于28.3°、33.9°和46.4°附近的特征峰对应 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (JCPDS NO. 22-0113),在30.7°、32.4°和48.7°附近的特征峰对应 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (JCPDS NO. 23-1033),表明制备的样品包含2种晶相的钼酸铋。

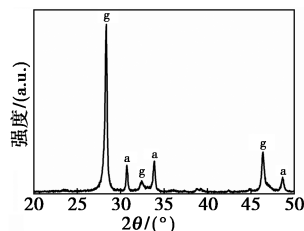


图1 钼酸铋的XRD谱图

### 2.2 FT-IR 分析

钼酸铋的FT-IR谱图见图2。从图可以看出,在950~700 $\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰为Mo—O键的伸缩振动峰,600~400 $\text{cm}^{-1}$ 为Bi—O键的伸缩和变形吸收峰<sup>[9-10]</sup>。

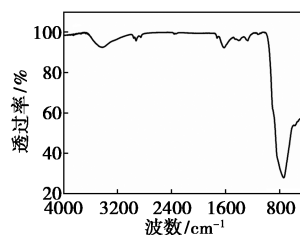


图2 钼酸铋的FT-IR谱图

### 2.3 SEM 分析

钼酸铋的SEM图见图3。从图可以看出,钼酸铋为团簇形成花状微球,表面呈现出多层卷曲的薄

片,类似于银耳结构。这种表面折叠的导电层结构可以有效缩短电荷扩散和迁移的距离,与电解液接触更加充分,从而加速充放电过程中电荷的转移以及纳米粒子的嵌入和脱嵌行为<sup>[11-14]</sup>。

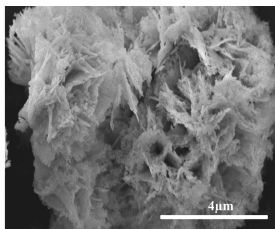


图 3 钼酸铌的 SEM 图

## 2.4 电化学性能分析

扫描速率不同钼酸铌的循环伏安曲线见图 4。从图可以看出,在扫描速率不同条件下,钼酸铌一系列的氧化还原峰,说明该电极材料的能量储存源于可逆的法拉第反应,与铌(Ⅲ)与金属铌之间的可逆反应有关<sup>[15]</sup>;此外随着扫描速率的增加,钼酸铌的循环伏安曲线的形状并没有明显的改变,说明这种材料具有优良的倍率性能,同时观察到图中氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位发生偏移,说明在高扫描速率条件下电极发生极化,电极材料内部发生快速可逆的氧化还原反应<sup>[16]</sup>。

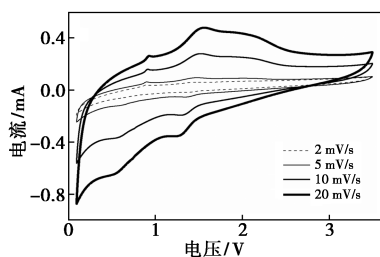


图 4 扫描速率不同钼酸铌的循环伏安曲线图

钼酸铌的交流阻抗图见图 5。从图可以看出,钼酸铌的阻抗由高频区的 1 个半圆和低频区的 1 条倾斜的直线组成,其中半圆部分代表电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应引起的阻抗,线性部分对应锂离子在氧化物电极界面扩散引起的韦伯阻

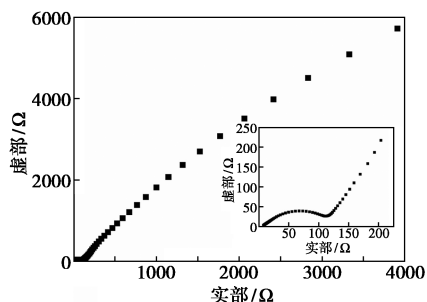


图 5 钼酸铌纳米花的交流阻抗图

抗<sup>[17]</sup>,制得的钼酸铌半圆的直径较小,说明有较低的体积阻抗,低电荷转移阻抗和更快的  $\text{Li}^+$  扩散速率。这种电化学性能可能得益于独特的多层级纳米结构,从而极大地减少了法拉第电阻,有较短的离子通道,增强了离子扩散,提高了其电化学活性。

钼酸铌的充放电曲线见图 6。从图可以看出,钼酸铌的首次放电比容量达  $177.8 \text{ mAh/g}$ ,充电比容量  $150.6 \text{ mAh/g}$ ,放电平台  $0.49 \text{ V}$  左右。

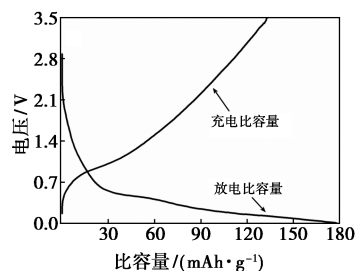


图 6 钼酸铌的充放电曲线图

钼酸铌的循环曲线和库伦效率图见图 7。从图可以看出,随着循环次数的增加,钼酸铌的库伦效率达到  $118.1\%$ ,循环 30 周期后库伦效率仍保持在  $100\%$  左右,但活性物质的比容量在几十次循环后有一定程度的衰减,可能是由于在循环过程中材料结构遭到一定程度的破坏<sup>[18]</sup>,说明钼酸铌的稳定性有待提高。

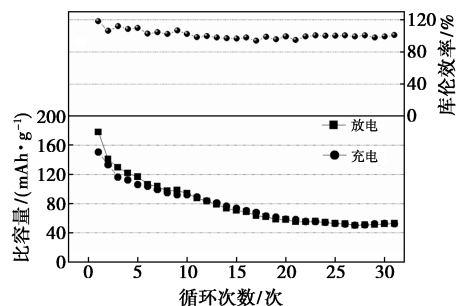


图 7 钼酸铌的循环曲线和库伦效率图

## 3 结论

通过溶剂热法制得多层级银耳状钼酸铌纳米材料。多层级银耳状钼酸铌纳米材料具有独特的形貌结构优势,拥有比表面积高,活化位点多等特点,放电比容量达  $177.8 \text{ mAh/g}$ ,说明制得的钼酸铌纳米材料在锂离子电池领域有很大的应用前景。如何提高该电极材料的循环稳定性是未来具有很大价值的研究方向。

## 参考文献

- [1] Chen F, Niu C, Yang Q, et al. Facile synthesis of visible-light-

- active BiOI modified  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  photocatalysts with highly enhanced photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2515-2525.
- [2] 徐杨森. 基于钼酸铋银盐异质结光催化剂的制备表征及可见光光催化性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [3] He R, Cao S, Zhou P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 989-1007.
- [4] Li J, Liu X, Sun Z, et al. Novel yolk-shell structure bismuth-rich bismuth molybdate microspheres for enhanced visible light photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 452: 109-115.
- [5] Ma Y, Jia Y, Wang L, et al. Hierarchical nanosheet-based  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanotubes with remarkably improved electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 481-486.
- [6] Zhang P, Shao C, Zhang M, et al.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ultrathin nanosheets on  $\text{ZnTiO}_3$  nanofibers: a 3D open hierarchical heterostructures synergistic system with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218: 422-428.
- [7] Li J, Liu X, Sun Z, et al. Novel  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  heterostructure microspheres for degradation of benzene series compound under visible light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 463: 145-153.
- [8] Shang M, Wang W, Ren J, et al. Nanoscale kirkendall effect for the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  boxes via a facile solution-phase method[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4): 1474-1476.
- [9] Zhao X, Xu T, Yao W, et al. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(20): 5813-5818.
- [10] Xie H D, Yang W, Wang Z Q, et al. Preparation and photocatalytic electrocatalytic properties of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  [J]. *Advances in Material Chemistry*, 2013, 1: 13-16.
- [11] Janáky C, Rajeshwar K. The role of (photo) electrochemistry in the rational design of hybrid conducting polymer/semiconductor assemblies: from fundamental concepts to practical applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 43: 96-135.
- [12] Mandal M, Ghosh D, Giri S, et al. Polyaniline-wrapped 1D  $\text{CoMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  nanorods as electrode materials for supercapacitor energy storage applications[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 30832-30839.
- [13] Xia X, Lei W, Hao Q, et al. One-step synthesis of  $\text{CoMoO}_4$ /graphene composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 99: 253-261.
- [14] Chen L, Sun L J, Luan F, et al. Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3742-3747.
- [15] Senthilkumar B, Selvan R K, Vasylechko L, et al. Synthesis, crystal structure and pseudocapacitor electrode properties of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 35: 18-27.
- [16] Xu H, Zhuang J X, Li J L, et al. Liquid precipitation synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Ionics*, 2014, 20(4): 489-494.
- [17] Attidekou P S, Lambert S, Armstrong M, et al. A study of 40Ah lithium ion batteries at zero percent state of charge as a function of temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 694-703.
- [18] Liu M C, Kong L B, Lu C, et al. Design and synthesis of  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bundles with improved electrochemical properties for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(4): 1380-1387.
- 收稿日期: 2017-08-31  
修稿日期: 2018-10-24
- ~~~~~
- (上接第 131 页)
- [14] Xu Lin, Yang Xiaoyan, Lu Haimeng, et al.  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals with controlled faceting and their tunable photoluminescence properties after doping with  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. *RSC Advance*, 2014, 4(26): 13502-13508.
- [15] Li Ying, Wang Guofeng, Pan Kai, et al. Controlled synthesis and luminescence properties of rhombic  $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$  sub-microcrystals[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(15): 5015-5020.
- [16] Tian Yue, Chen Baojiu, Tian Bining, et al. Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of dendrite-like  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Tb}^{3+}$  phosphor[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, 407(13): 2556-2559.
- [17] Krishnan Rajagopalan, Thirumalai Jagannathan, Thomas Sabu, et al. Luminescence and magnetic behaviour of almond like  $(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{MoO}_4 \cdot \text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) nanostructures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 604(1): 20-30.
- [18] Tian Yue, Qi Xiaohui, Wu Xiaowei, et al. Luminescent properties of  $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$  red phosphors with flowerlike shape prepared via coprecipitation method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10767-10772.
- [19] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, et al. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$  phosphor for white light emitting diodes [J]. *Optical Materials*, 2007, 29(12): 1680-1684.
- [20] Zeng Q G, Ding Z J, Zhang Z M, et al. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  rods at high pressures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 4895-4900.
- [21] Cavalli E, Angiuli F, Boutinaud P, et al. Optical spectroscopy and excited state dynamics of  $\text{CaMoO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$  [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 185(1): 136-142.
- [22] Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [23] Sohn K S, Park D H, Cho S H, et al. Computational evolutionary optimization of red phosphor for use in tri-color white LEDs[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(7): 1768-1772.
- 收稿日期: 2017-08-08