

# WO<sub>3</sub>/FeOOH 的制备与电化学性能研究

邵宗明\*, 刘晓雨, 熊 凡

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 采用水热法制备一维 WO<sub>3</sub> 微米棒, 并以其为模板利用 Fe<sup>3+</sup> 水解成功制备出具有三维结构的 WO<sub>3</sub>/FeOOH 复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、电化学测试等手段对材料的结构、组成以及电化学性能进行了表征。结果表明, WO<sub>3</sub>/FeOOH 复合材料作为超级电容器材料具有优异的电化学性能。电流密度为 0.5 A/g 时, 比容量高达 296.7 F/g; 电流密度为 10 A/g 时, 比容量为 171.7 F/g。并且在电流密度为 10 A/g 时循环 1 000 次后, 其比容量保持率为 92.3%。

**关键词:** WO<sub>3</sub>; WO<sub>3</sub>/FeOOH; 超级电容器

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0183-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.039

## Preparation and electrochemical performance of WO<sub>3</sub>/FeOOH

SHAO Zong-ming\*, LIU Xiao-yu, XIONG Fan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** One-dimensional WO<sub>3</sub> microrods are prepared via hydrothermal method and are used as template to prepare three-dimensional WO<sub>3</sub>/FeOOH composites by means of Fe<sup>3+</sup> hydrolysis. The structure, composition and electrochemical properties of the composites are characterized by XRD, XPS, FESEM and electrochemical tests. The results show that WO<sub>3</sub>/FeOOH composites has excellent electrochemical performance and can be used as materials for supercapacitors. It has a specific capacity of 296.7 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A·g<sup>-1</sup>, and a capacity of 171.7 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 10 A·g<sup>-1</sup>. Its specific capacity retention remains 92.3% after 1,000 cycles at a current density of 10 A·g<sup>-1</sup>.

**Key words:** WO<sub>3</sub>; WO<sub>3</sub>/FeOOH; supercapacitor

超级电容器具有较大功率密度、较长的循环寿命, 成为了储能设备开发领域的研究热点<sup>[1]</sup>。其中以过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物为代表的法拉第电容材料, 因能在电极表面或体相中发生可逆的法拉第反应而具有较高的理论容量<sup>[1-3]</sup>。

钨的氧化物具有来源广、环境友好以及理论容量高等优点, 成为理想的超级电容器电极材料。由于过渡金属氧化物普遍存在导电性差、电子传输能力低以及在大功率充放电下易导致材料发生体积膨胀导致其循环性能较差等问题, 从而制约了其在超级电容器上的广泛应用<sup>[4]</sup>。为了解决上述问题, Chen 课题组<sup>[5]</sup>通过水热法制备出具有微纳多级结构的 WO<sub>3</sub>, 该三维结构使 WO<sub>3</sub> 具有高电容、快速充电/放电能力和循环寿命长等优点。

因此, 笔者利用水热法制备一维 WO<sub>3</sub> 微米棒, 并以其为模板利用 Fe<sup>3+</sup> 水解在 WO<sub>3</sub> 表面包覆一层 FeOOH 纳米线。该特殊的三维核壳结构, 使得 WO<sub>3</sub>/FeOOH 作为超级电容器电极材料具有较大的容量和优异的循环性能。

## 1 实验部分

### 1.1 一维 WO<sub>3</sub> 微米棒的制备<sup>[6]</sup>

采用水热法制备 WO<sub>3</sub> 微米棒。先将 1.5 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶解于 30 mL 蒸馏水中, 随后逐滴加

入 3 mL HNO<sub>3</sub> (3 mol/L), 持续搅拌 6 h。向上述溶液中逐滴加入 3 mL 柠檬酸 (1 mol/L) 溶液, 并加入 1.5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 继续搅拌 30 min 后将上述混合物转移到 50 mL 水热釜中。密封后, 置于 180℃ 烘箱中反应 24 h。待反应结束, 冷却至室温后离心、洗涤、干燥, 最终得到 WO<sub>3</sub> 微米棒。

### 1.2 WO<sub>3</sub>/FeOOH 的制备

取 2.0 g 上述制备的 WO<sub>3</sub> 微米棒, 分散于 100 mL 水醇体积比为 9:1 的混合溶液中。搅拌 30 min 待 WO<sub>3</sub> 微米棒分散均匀后, 向上述混合物中加入 80 mL 硫酸铁铵溶液 (0.5 mol/L)。继续搅拌 10 min 后, 将上述混合物转移到 70℃ 恒温水浴槽中反应 3 h。待反应结束, 冷却至室温后离心、洗涤、干燥, 最终得到 WO<sub>3</sub>/FeOOH 复合材料。

### 1.3 样品的物性表征

样品的晶体学特征通过 Shimadzu D/max-γB X 射线衍射仪采用 CuKα 辐射源来进行分析。通过配备有双晶单色 Al K X 射线源的 VG ESCALAB 220i-XL 能谱仪 (UK) 进一步研究样品的化学组成。样品形貌和结构通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM) (日立 SU8020) 于加速电压 5 kV 下进行表征。

### 1.4 样品的电化学性能测试

将样品与乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按照质量

比为 7:2:1 进行混合。加入少量无水乙醇搅拌至混合物呈泥膏状。利用辊压机将处理后的泥膏状混合物压制成片,再将其切成 1 cm×1 cm 小片,在 10 MPa 的压力下将切好的电极片与集流体钛网压合 5 min,最终得到超级电容器电极。

采用三电极体系,以上述制成的电极为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1 mol/L) 为电解液。利用 CHI760D 型电化学工作站并采用循环伏安法和恒电流充放电法对样品的电化学性能进行表征。测试中样品的比容量通过充放电曲线进行计算,计算式为:

$$C_s = I \times \Delta t / (\Delta V \times m)$$

其中:  $C_s$  为比容量, F/g;  $I$  为放电电流, A;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $\Delta V$  为测试电压窗口, V;  $m$  为极片中样品的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构形貌表征

通过 X 射线衍射测量所制备样品的结晶度和相纯度。WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/FeOOH 的 X 射线衍射图如图 1 所示。

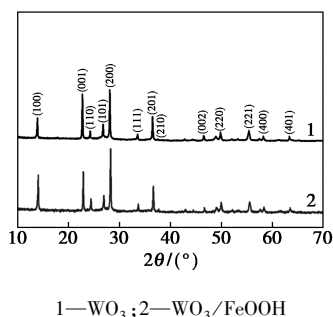


图 1 WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/FeOOH 的 X 射线衍射图

从图 1 中谱线 1 可以看出,所有衍射峰都可以被标记为 *h*-WO<sub>3</sub> (JCPDS No. 75-2187, 六方晶,  $a = 7.298 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.298 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.899 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  为 14.0、22.7、28.2、36.5° 等分别对应于 *h*-WO<sub>3</sub> 的 (100)、(001)、(200)、(201) 等晶面的衍射峰。从谱图中没有检测到其他杂质峰,说明成功合成出纯相的 WO<sub>3</sub>。并且所有强峰都表明样品具有良好的结晶性。由图 1 中谱线 2 可以看出,改性处理后的 WO<sub>3</sub> 的 XRD 图谱与处理前的基本一致。

为了进一步研究改性处理后产物的化学组成,利用 X-射线光电子能谱(XPS)分析产物的元素组成及价态,结果如图 2 所示。

由图 2(a)可以看出,样品中含有 W、Fe、O。由图 2(b)中可以看出,W4f 谱图中电子结合能在 37.9 eV 和 35.8 eV 处有 2 个明显峰,对应于 WO<sub>3</sub>

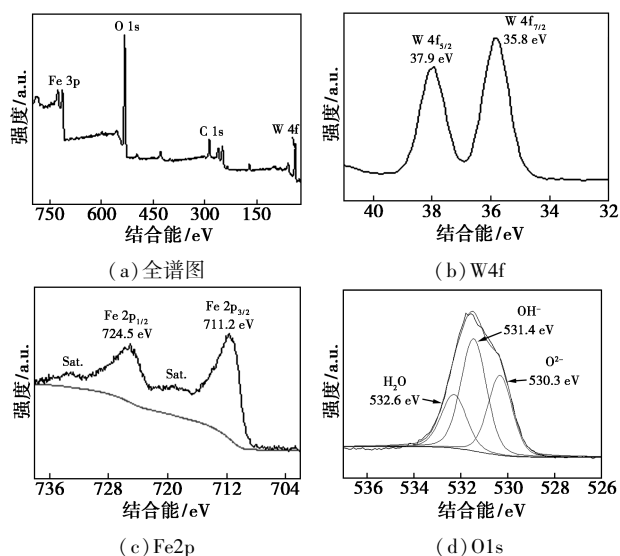


图 2 WO<sub>3</sub>/FeOOH 的 X 射线光电子能谱图

中的 W4f<sub>5/2</sub>和 W4f<sub>7/2</sub>。由图 2(c)中可以看出,结合能在 724.5 eV 和 711.2 eV 处的峰分别对应于 FeOOH 的 Fe2p<sub>1/2</sub>和 Fe2p<sub>3/2</sub><sup>[7]</sup>。由此可知,改性处理后产物是由 WO<sub>3</sub> 和 FeOOH 组成,而 XRD 中没有显示 FeOOH 的存在,这是由于合成出来的 FeOOH 为非晶态。

WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/FeOOH 的场发射扫描电子显微镜图(FESEM)如图 3 所示。

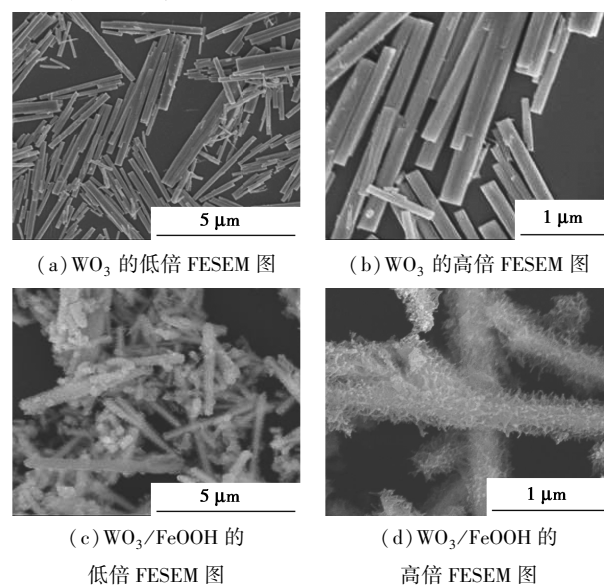


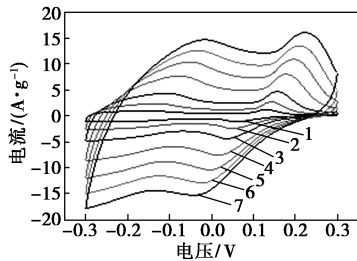
图 3 WO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>/FeOOH 的场发射扫描电子显微镜图

由图 3(a)、图 3(b)中可以看出,水热合成的 WO<sub>3</sub> 为形貌较为均一的微米棒,长约 4~6 μm,宽约 300 nm,并且表面光滑。由图 3(c)、图 3(d)可以看出,改性处理后 WO<sub>3</sub> 微米棒的表面变得粗糙,高倍 FESEM 图片显示,WO<sub>3</sub> 棒表面长有细小的纳米线,使材料具有特殊三维结构。此外,FESEM 图中没有

看到任何其他异物,产物不含有其他杂质。综上所述,成功制备出WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料。

## 2.2 电化学性能测试

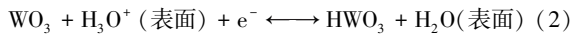
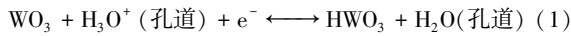
WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线如图4所示。



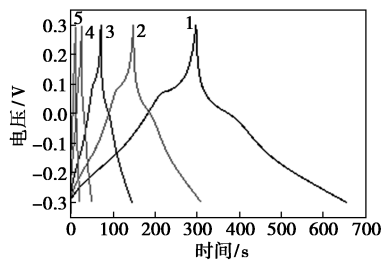
1—2 mV/s;2—5 mV/s;3—10 mV/s;4—20 mV/s;  
5—30 mV/s;6—40 mV/s;7—50 mV/s

图4 WO<sub>3</sub>/FeOOH在不同扫描速率下的循环伏安曲线

从图4中可以看出,随着电压扫速的增大,其对应的响应的电流也随之增大。并且不同扫速下,其氧化还原峰都能保持良好的对称性,说明WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料发生的是可逆的电化学反应,其在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中发生的氧化还原反应如下<sup>[8]</sup>:



WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线如图5所示。



1—0.5 A/g;2—1.0 A/g;3—2.0 A/g;4—5.0 A/g;5—10.0 A/g

图5 WO<sub>3</sub>/FeOOH在不同扫描速率下的恒电流充放电曲线

通过计算可得,0.5、1、2、5、10 A/g 电流密度下的比容量分别为296.7、267.8、244.3、207.3、171.7 F/g。可见WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料在较低电流密度下具有较高比容量,这是由于其独特的三维结构有利于电子和离子的传输<sup>[9]</sup>。并且在高电流密度下比容量仍有171.7 F/g,容量保持率为58%。

WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料在10 A/g的电流密度下的循环性能曲线如图6所示。

由图6中可以看出,样品在10 A/g的电流密度下经过循环1000次后,其比容量为158.3 F/g,容

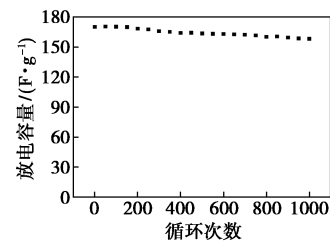


图6 WO<sub>3</sub>/FeOOH在10 A/g的电流密度下的循环性能曲线

量保持率为92.3%。这是由于表面包覆的FeOOH有效地缓解了WO<sub>3</sub>在循环过程中发生体积膨胀,使WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料具有较好循环稳定性。

## 3 结论

采用水热法先制备了一维WO<sub>3</sub>微米棒,并利用Fe<sup>3+</sup>水解制备出WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料。该复合材料具有特殊的三维结构,有利于离子和电子的传输,并且该核壳结构也有利于缓解充放电过程中材料发生的体积膨胀。将具有特殊结构的WO<sub>3</sub>/FeOOH复合材料制备成超级电容器电极,并测试了其电化学性能。当电流密度为0.5 A/g时,其比容量高达296.7 F/g;当电流密度为10 A/g时,其比容量为171.7 F/g。在电流密度为10 A/g循环1000次后,其比容量保持率为92.3%。可见,该材料还显示出优异的循环稳定性。

## 参考文献

- [1] Dubal D, Ayyad O, Ruiz V, *et al.* Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1777-1790.
- [2] Wang G, Zhang L, Zhang J, *et al.* A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [3] Augustyn V, Simon P, Dunn B, *et al.* Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1597-1614.
- [4] Ma X, Wan Q, *et al.* Synthesis of three-dimensionally porous MnO thin films for lithium-ion batteries by improved electrostatic spray deposition technique [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, (121): 15-20.
- [5] Chen Z, Peng Y, Liu F, *et al.* Hierarchical nanostructured WO<sub>3</sub> with biomimetic proton channels and mixed ionic-electronic conductivity for electrochemical energy storage [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6802-6808.
- [6] 王磊. 微纳结构三氧化钨的可控制备及性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [7] Wang Z, Shen X, Jing M, *et al.* Enhanced arsenic removal from drinking water by FeOOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, granules [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, (735): 1620-1628.
- [8] Sun W, Yeung M T, Lech A T, *et al.* High surface area tunnels in hexagonal WO<sub>3</sub> [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4834-4838.
- [9] Smith P F, Takeuchi K J, Marschlok A C, *et al.* Holy grails in chemistry: Investigating and understanding fast electron/cation coupled transport within inorganic ionic matrices [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(3): 544-548. ■