

2002-08-28

Modification of Molybdenum Nitride Electrode for Supercapacitor(I)—The Effect of Ammonium Vanadate on the Properties of Molybdenum Nitride Electrode

Xue-liang LI

Dao-rong LUO

Hua-lin WANG

Jian-bo HE

Yun-guei ZHU

Recommended Citation

Xue-liang LI, Dao-rong LUO, Hua-lin WANG, Jian-bo HE, Yun-guei ZHU. Modification of Molybdenum Nitride Electrode for Supercapacitor(I)—The Effect of Ammonium Vanadate on the Properties of Molybdenum Nitride Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.3303

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)03-0337-06

超电容器用电极材料氮化钼的改性研究(I) ——钒酸氨添加物对电极性能的影响

李学良*, 鲁道荣, 王华林, 何建波, 朱云贵

(合肥工业大学化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 应用 XRD、SEM 和循环伏安等方法对 MoN 及其复合电极进行了表征和测量, 研究了浸渍液中钒酸铵浓度对成膜物质的表面形貌、结晶形态和电容的影响。结果表明: 添加钒酸铵导致成膜物质中生成四方晶系的 VO_2 , 这对氮化钼电极的电容特性有重要影响。其影响机理为 VO_2 改变了成膜物质的结晶形态和结构, 导致氮化钼的部分非晶化, 循环伏安测试显示了氮化钼电极具有良好的电容特性。掺钒之后, 电极的工作电势范围拓宽, 比电容加大; 浸渍液中钒钼最佳摩尔比为 35:65。

关键词: 氮化钼; 超电容器; 钒; 比电容

中图分类号: O 646

文献标识码: A

电化学电容器具有长循环寿命、快速充放电和高比功率等优点, 由蓄电池和电化学电容器组成的复合电源系统已引起人们的广泛注意^[1~5]。近期, 在国家 863 计划电动汽车重大专项中, 将超电容器作为关键技术之一。对碳基材料双电层电容器进行了大量研究^[1,2,4~6]。然而, 碳基材料存在电容值相对较小及电阻较大问题。寻找具有高性能的电极材料以提高超电容器的主要技术参数已成为主攻方向。已发现 RuO_2 、 IrO_2 是制备高性能电化学电容器理想的电极材料^[7~8]。但 RuO_2 等的资源相对匮乏, 价格昂贵, 从而限制了它的应用。

氮化钼电极显示了良好的电容行为^[9~10]。关于其制备方法和技术已有报道^[10~13], 研究的重点放在制备高比表面的材料和选择添加剂以拓宽电位窗口从而提高能量密度。本工作在应用程序升温法制备氮化钼的基础上, 通过加入钒氮化合物对材料进行改性, 制成以复合氮化钼为活性材料的电极, 然后通过 XRD、SEM 以及循环伏安等测试方法, 对反应产物进行表征, 并探讨钒合物对产物的晶态、表面形貌和比电容的影响。

收稿日期: 2001-12-11, 修订日期: 2002-05-28

* 通讯联系人, Tel: (86-551) 2901460, 2902396, E-mail: xlli@hf.ah.cn.

基金项目: 安徽省自然科学基金(01044302), 国家自然科学基金(29976009), 教育部高等学校骨干教师资助课题

1 实验方法

1.1 氮化钼电极的制备

将 MoO_3 溶于浓氨水/乙二醇 (7/3) 构成的溶液, NH_4VO_3 溶于乙二醇/10%草酸 (1/1) 溶液, 上述溶液 MoO_3 和 NH_4VO_3 浓度均为 50 g/dm^3 , 再将两溶液按一定比例混合搅拌成浸渍液, 所用药品皆为分析纯试剂. 将预处理的钛片 ($0.6 \times 0.6 \text{ cm}$) 浸入浸涂液中, 3 s 后取出, 于 60°C 预热 5 min, 再于 160°C 干燥 10 min, 如此浸涂—预热—干燥重复 4 次后, 将钛片放入程序升温炉中, 通入氨气, 加热到 720°C 煅烧 2 h. 所得的钛上氮化钼 (Mo_2N) 样品备作电极.

1.2 电极膜 XRD 与 SEM 表征

采用 D/Max-rB 型 x 射线衍射仪 (Cu 靶, 波长 0.154 nm , 电压 40 kV , 电流 100 mA , 衍射速度 4 Deg/min) 对在不同条件下所制备的电极成膜物进行物相分析; 用 ASM-SX 扫描电子显微镜观察分析电极成膜物的织构和形貌.

1.3 电极电容的测试

电化学实验装置使用三电极电解池, 分别以饱和甘汞 (SCE) 电极和铂片作为参比电极和辅助电极, 以不同实验条件下所制备的氮化钼电极为工作电极, 二次蒸馏水配制的 $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液为电解质, 采用循环伏安方法进行电化学测试. 实验中恒温 25.0°C . 测量数据由自行组装联机电化学测试系统采集, 该电化学测试系统联机部分主要有 PCL-1710HG 数据采集卡、PIII-1G 的 CPU 的计算机. 软件自行编制与开发, 配套采用的电化学装置, 主要有 DCG-2 型多功能程序给定器, DH-1 型双恒电位仪.

2 结果与讨论

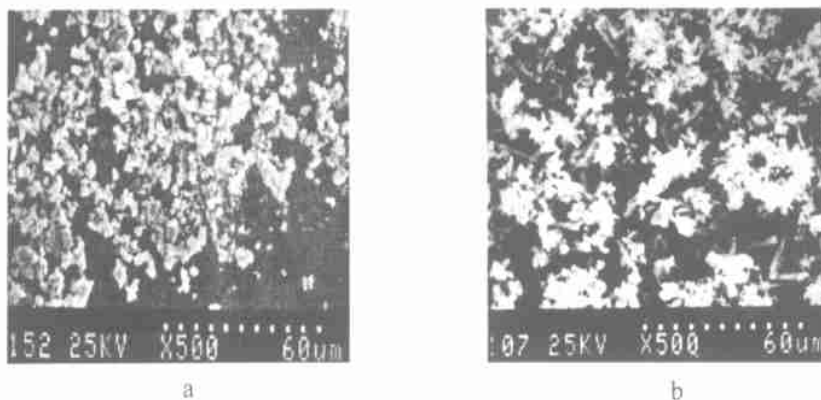


图 1 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 电极 (a) 及经钒改性的复合氮化钼电极 (b) ($x(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0.35$) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM microphotograph of the $-\text{Mo}_2\text{N}$ electrode (a) and the composite electrode of $-\text{Mo}_2\text{N}$ modified by vanadium compound (b) for $x(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0.35$, where $x(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ is $n(\text{NH}_4\text{VO}_3) / (n(\text{NH}_4\text{VO}_3) + n(\text{MoO}_3))$ in the dipping solution

2.1 添加钒酸铵对电极材料形貌的影响

图1是由上述浸渍-煅烧法制备的电极成膜物质 SEM 照片.图1a是未添加 NH_4VO_3 时的氮化钼表面的形貌,其中氮化钼多呈颗粒状,多数凝聚成大的团粒,但也存在一些小颗粒,颗粒粉体的边界较光滑.当在浸渍液中添加 NH_4VO_3 后,呈现出图1b所示的形貌,钒的加入改变了原有的成膜物质的结晶形态和织构,存在大量的针状结晶,并形成放射状的织构.部分表面呈现出“卷心菜”的形貌,这种结构特征是晶体生长过程中因晶格应力畸变而造成的,进一步放大显微倍数,还可以发现晶粒内部残留许多孔隙和沟壑.织构的改变和大量孔隙沟壑的存在,增大了电极的有效表面积.当浸渍液中 NH_4VO_3 与 MoO_3 摩尔比为 0.35 : 0.65 时,制得的电极成膜材料其晶体颗粒分布比较均匀.浸渍液的组成大于或小于此摩尔比时,成膜物质容易形成大的块状体. XRD 的测试表明这种特殊的针状结晶与电极中生成的新相有关.

2.2 添加钒酸铵对电极材料晶态的影响

物相分析结果表明,溶液中添加钒酸铵将导致电极膜中四方晶系 VO_2MoO_4 的生成.图2a为未添加 NH_4VO_3 时, MoO_3 与 NH_3 反应产物的 XRD 图谱.图中显示,衍射峰只出现在 2θ 为 36.96, 42.94, 62.94, 74.82 和 78.66 处,对照标准图谱(JCPDS)可知,这些衍射峰是 Mo_2N 的特征衍射峰.说明反应物 MoO_3 完全转变成单一的晶态 Mo_2N .

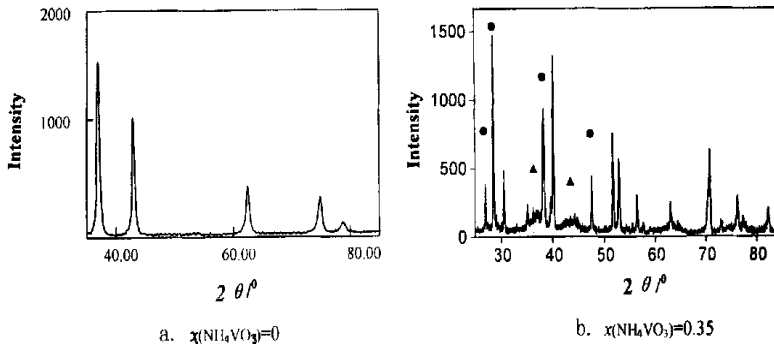


图2 氮化钼及经钒改性复合电极的 XRD 图谱

Fig.2 XRD profile for the Mo_2N electrode and composite electrode

图2b是浸渍液中 NH_4VO_3 相对量分数为 0.35 时,所制备的电极成膜物质的 XRD 图谱.对照标准图谱(JCPDS)可以看出,图中除基底钼的衍射峰(未作标记)外,还显示出 VO_2MoO_4 的衍射峰(由图中 \blacktriangle 表示).说明浸渍液中加入添加剂 NH_4VO_3 后,在制备的电极中产生了 VO_2MoO_4 新相,并导致针状结晶.况且,其 Mo_2N 的衍射峰较之浸渍液中不 NH_4VO_3 时的弱(见图中 \bullet),这表明氮化钼的结晶被抑制,变成了微晶或部分非晶化.实验发现,电极中含有的 VO_2MoO_4 (四方晶系)的量与添加的 NH_4VO_3 相对量分数有关,并当相对量分数为 0.35 时, VO_2MoO_4 衍射峰强度最大.

2.3 添加剂浓度对电极电容的影响

循环伏安法可用于测量电极的电容,计算式为 $C = 0.5 \int i / (v \cdot S)$. i 为正向扫描与逆向

扫描的电流之差, v 为电势扫描速率, S 为电极的面积, 本实验取扫描速率为 30 mV/s . 图 3 示出电极的工作电势窗口与浸渍液中 NH_4VO_3 相对量分数的 $x(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ 的变化关系, $x(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ 定义为 $n(\text{NH}_4\text{VO}_3) / (n(\text{NH}_4\text{VO}_3) + n(\text{MoO}_3))$, 工作电势窗口是电极呈现电容行为时上限电势与下限电势之差. 由图 3 看出, 添加 NH_4VO_3 后, 不仅拓宽了电极的工作电势窗口, 电极的电化学活性也明显提高. 电势窗口随着 NH_4VO_3 相对量分数的增加而逐步加大, 当相对量分数 $x(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0.35$ 时, 电势窗口达到最大值. 以此而制备的电极其工作电势达 0.92 V , 与浸渍液中未添加钒酸铵制备的电极相比, 拓宽了 0.34 V .

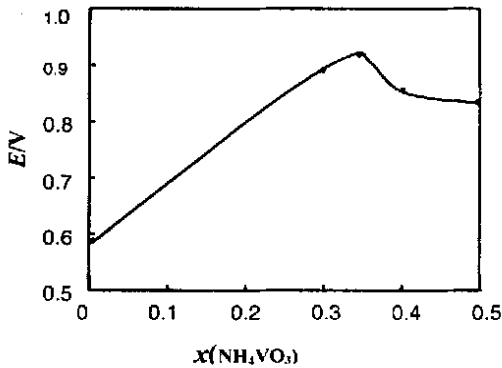


图 3 复合氮化钼电极工作电势与浸渍液中钒含量的关系

Fig. 3 Operating voltage of the electrode for different concentration of vanadium

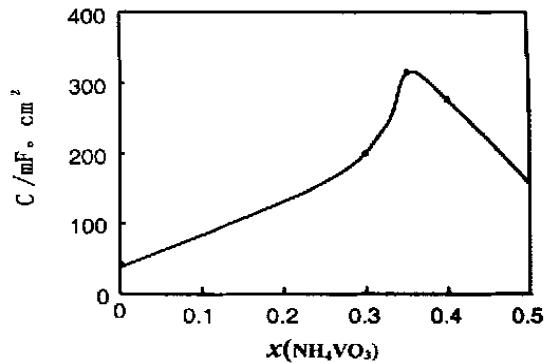


图 4 复合氮化钼电极比电容与渍液中钒含量的关系

Fig. 4 Specific capacitance of the electrode for different concentration of vanadium

图 4 为电极比电容随浸渍液中 NH_4VO_3 相对量分数的变化曲线. 可以看出, 于浸渍液中加入钒酸铵可明显提高电极的比电容, 而且比电容值的提高显著. 其变化趋势与图 3 相似. 当 $x(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0.35$ 时, 相应的比电容达到峰值, 与未添加钒酸铵时的相比, 电极的比电容值提高至约 8 倍. 对于电化学电容器来说, 据能量 $C(E)^2/2$ 可知, 比电容 C 和工作电势 E 越大, 则比能量越大, 氮化钼电极的工作电势窗口只有 0.58 V , 钒酸铵的加入不仅拓宽了工作电势, 同时加大比电容, 是一种良好的电极材料改性剂.

经钒改性后的氮化钼复合电极, 其电化学活性明显优于浸渍液中不含钒酸铵时制备的电极. 新相 VOMoO_4 的生成, $-\text{Mo}_2\text{N}$ 衍射峰的被抑制, VOMoO_4 对 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 晶粒的生长和组织形态进行了调节和控制, 改变了成膜电极表面形貌, 改善了结晶形态和结构; 另一方面, VO-MoO_4 提高了 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 薄膜的内聚性, 类似于钽化合物对氮化钼的作用^[10]; 此外四方晶系的 VOMoO_4 针状结晶同电极中氮化钼形成了协同作用. 这些因素导致氮化钼电极的工作电势窗口的拓宽. 电极的电化学活性随浸渍液中钒钼比的改变而变化, 过多的钒酸铵将导致 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 数量的减少, 也使得电极的性能下降.

3 结 论

1) 添加钒化合物的氮化钼电极, 其比电容大为提高, 浓度小时, 比电容随着 NH_4VO_3 量分

数增加而加大;浓度较大时,比电容随着 NH_4VO_3 量分数增加而变小。

2)浸渍液中添加 NH_4VO_3 拓宽氮化钼电极的工作电势窗口,电势窗口最大拓宽值为 0.34 V。

3)浸渍液中 NH_4VO_3 含量对 MoO_3 氮化产物的电化学性能影响很大,综合 NH_4VO_3 相对量分数对比电容和工作电势窗口的影响,浸渍液中 NH_4VO_3 与 MoO_3 的最佳摩尔比为 0.35/0.65。

4)氮化钼材料中的钼生成了四方晶系的 VOMoO_4 新相,该晶相的生成明显改变氮化钼复合电极表面的结晶形态和织构。由于 VOMoO_4 与 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 的协同作用,导致氮化钼的部分非晶化,从而电极的电化学性能得以根本改善。

Modification of Molybdenum Nitride Electrode for Supercapacitor (I) ——The Effect of Ammonium Vanadate on the Properties of Molybdenum Nitride Electrode

LI Xue-liang^{*}, LUO Dao-rong, WANG Hua-lin, HE Jian-bo, ZHU Yun-guei
(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effect of vanadium on the properties of the electrode of molybdenum nitride has been studied by using XRD, SEM and cyclic voltammetry. Modified molybdenum nitride was made as follow: films were coated by dipping titanium sheet in the solution containing different composition of molybdenum oxide, ammonium vanadate, ammonia, glycol and oxalic acid, and coated films are reacted with free ammonia. The results show that the specific capacitance of modified electrode was considerably increased and the operation voltage was broadened with the addition of ammonium vanadate in the dipping solution. The mechanism of these effects generated is the formation of new phase VOMoO_4 in the electrode of molybdenum nitride, the partly amorphous phase formation of molybdenum nitride, and the change of the microstructure of the modified film. The optimum molar ratio of vanadium and molybdenum in the dipping solution was 35/65.

Key words: Molybdenum nitride, Supercapacitor, Vanadium, Specific capacitance

References:

- [1] Conway B E. Transaction from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage[J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1539 ~ 1548.
- [2] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(11): 3 791 ~ 3 799.

- [3] Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2 483 ~ 2 498.
- [4] Robert A, Huggins. Supercapacitors and electrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* 2000, 134: 179 ~ 195.
- [5] Bonnefoi L, Simon P, Fauvarque J F, et al. Electrode compositions for carbon power supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources* 1999, 80: 149 ~ 155.
- [6] Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. *Carbon* 2001, 39: 937 ~ 950.
- [7] Yoshio Takasu, Takashi Nakamura, Ohkawauchi, et al. Dip-coated Ru-V oxide electrodes for electrochemical capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(8): 2 601 ~ 2 606.
- [8] Chi-Chang Hu, Kwang-Hu ei Chang. Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of codepositing iridium oxide[J]. *Electrochimica Acta* 2000, 45: 2 685 ~ 2 696.
- [9] Liu T C, Pell W G, Conway B E, et al. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(6): 1 882 ~ 1 888.
- [10] Charles Z Deng, Rory A J Pynenburg, Tsal K C. Improved porous mixture of molybdenum nitride and tantalum oxide as a charge material[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(4): L61 ~ L63.
- [11] Zhu Yunguei Li Xueliang, Luo Daorong, et al. The effect of calcium on the properties of molybdenum nitride electrode[J]. *Electrochemistry*, 2001, 7(2): 244 ~ 248.
- [12] Zhu Yunguei Li Xueliang, He Jian-bo, et al. The effect of aluminium of the properties of molybdenum nitride electrode[J]. *Chinese journal of applied chemistry*, 2001, 18(7): 540 ~ 543.
- [13] Zhu Yunguei Li Xueliang, Wang Hualin, et al. The preparation by dip-calcination method and the electrochemical behavior of the film electrode of molybdenum nitride [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(5): 215 ~ 219.