

复合氧化钼电极的制备和电容特性研究

于维平, 张世超, 张 驰

(北京航空航天大学 工程训练中心, 北京 100083)



摘 要: 采用程序升温法,通过 MoO_3 与 NH_3 的高温反应制备出复合氧化钼,作为超级电容器的正极活性物质。研究表明,反应物数量、反应温度、恒温时间及冷却方式等制备条件显著影响复合氧化钼的晶体结构和产物的比例。根据 X 射线衍射的结果和理论计算,复合氧化钼的晶粒尺寸约为 30nm。在 $3\text{MH}_2\text{SO}_4$ 电解液中采用循环伏安法和恒流充放电法测试结果表明,以复合氧化钼为活性物质的电极最高比容量分别可达 340F/g 和 144.0F/g。

关键词: 复合氧化钼电极; 超级电容器; 比容量

中图分类号: TB34; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-6264(2004)03-0022-03

电化学电容器(Electrochemical Capacitors)是介于蓄电池和传统静电电容器之间的一种新型储能元件。它能提供比传统电容器大 200 倍的比能量,比电池更高的比功率和更长的循环寿命^[1,2]。近年来,人们一直致力于开发高比功率和高比能量的电化学电容器,来改进电动汽车和混合汽车的储能系统。电化学电容器的研究重点是正极材料,主要围绕高比表面积碳材料^[3-4]、高比容量的 RuO_2 、 IrO_2 等贵金属氧化物^[5]和成本低廉、对环境友好的过渡金属氧化物 Co_3O_4 、 MnO_2 、 WO_3 和 NiO 等开展研究工作。近来,以氮化钼为活性物质的研究受到广泛的关注。Liu, Pell 和 Conway 认为 Mo_2N 和 MoN 表面的氮化膜能够抑制电压衰退,内在感应电荷重新分配有助于电压恢复^[6],并且在一定充放电电压下 Mo_2N 具有高度的电化学反应可逆性^[7]。

本文采用程序升温法制备了复合氧化钼;用 XRD 方法对反应产物进行了表征;探讨了不同材料载体、反应物数量、反应温度、恒温时间及冷却方式等条件对制备复合氧化钼的影响;采用循环伏安法和恒流充电法,在不同浓度的硫酸溶液中测试了复合氧化钼电极和 Mo_2N 电极的比电容。

1 实验方法

将用玛瑙研钵研磨好的三氧化钼粉末 6g、1.5g

(AR)分别装于钛舟和石英舟内,然后将其放入管式电炉中的石英玻璃管中。先将石英玻璃管抽真空,然后在持续通入氮气的条件下进行加热。炉温的升温速率用升温程序控制,在 720°C 恒温 120min,之后,让生成物随炉冷却至室温,连续通氮气 0.5h 后将氮气关闭,便可制得复合氧化钼及其 Mo_2N 。

将复合氧化钼(或 Mo_2N):导电碳黑:PTFE 各物质比例按 87:10:3 碾碎,压成长 1cm 宽 0.5cm 薄片,用耐硫酸的石墨乳胶粘在石墨片上做电容正极,石墨板做电容负极,之间附上一层隔膜,扭紧后组装成模拟电容器,进行恒电流充放电测试,所用仪器为 DC-5B 电池性能综合测试仪。采用 HDV-7B 晶体管恒电位仪, LZ3-100 型 X-Y 函数记录仪进行循环伏安测试,分别用饱和甘汞(SCE)电极和铂片作为参比电极和辅助电极。以二次蒸馏水配制 0.5mol/L 和 3mol/L 的 H_2SO_4 水溶液做电解质,恒温 25°C 。

用日本理学公司 D/max-rB 型 x 射线衍射仪对生成的粉末样品进行物相分析,采用 Cu 靶,波长 0.154nm,电压 40kV,电流 100mA。

2 实验结果及分析

2.1 X 射线衍射测试结果

在 720°C 下把 MoO_3 分别放入石英舟和钛舟载体中,试样实验条件见表 1。化学反应后获得黑色粉末用 X 射线衍射分析其物质结构,结果见图 1。

图 1 是钛舟载体制备的 No.1、No.2、No.3 试样物质的 XRD 图谱。图 1a 表明 No.1 试样主要是 MoO_3 的衍射峰和多种反应中间产物。图 1b 和 1c 是参加反

收稿日期: 2004-01-30; 修订日期: 2004-03-11

作者简介: 于维平(1953—)女,北京航空航天大学工程训练中心教授,多年来从事新材料制备和电性能研究,发表论文 50 余篇,获国家及部级奖励 3 项,获专利 2 项。

表1 制备 Mo₂N 的条件
Table 1 Condition for preparing Mo₂N

Sample No.	Reaction carrier	MoO ₃ /g
No.1	Ti	6
No.2	Quartz	1.5
No.3	Ti	1.5

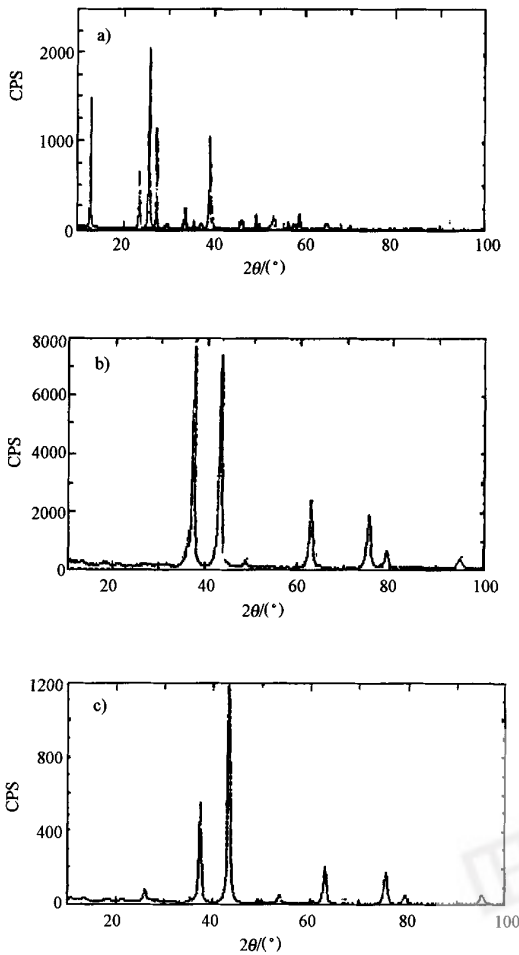


图1 制备物质的 X 衍射图

(a)No.1 试样; (b)No.2 试样; (c)No.3 试样

Fig. XRD patterns of the prepared materials:

(a) sample No.1; (b) sample No.2; (c) sample No.3

应的 MoO₃ 总量为 1.5g 的 No.2、No.3 试样物质的 XRD 图谱,对照标准图谱可知,这些衍射峰是 r-Mo₂N 的特征衍射峰。Ti 舟和石英舟两不同载体制备的物质用 X 衍射分析结果证明,反应产物 r-Mo₂N 的制备过程、结构、产量与不同材料制作的载体无关。

2.2 复合氧化钼及其 Mo₂N 的晶粒直径的计算

由 Scherrer 公式 $D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta_{hkl}$ (其中 D_{hkl} 为晶粒尺寸, $K=0.9$, β 为半高宽, λ 为波长)半峰法计算晶粒直径,最后取平均值,结果如下:

No. 1 样品约为 27.5nm, No. 2 样品约为 29.62nm, No.3 样品约为 28.6nm。

2.3 比容量测试结果

1. 循环伏安法测试结果

采用 3mol/L 的硫酸溶液做电解液,扫描速率为 10mv/s,所得结果见图 2。

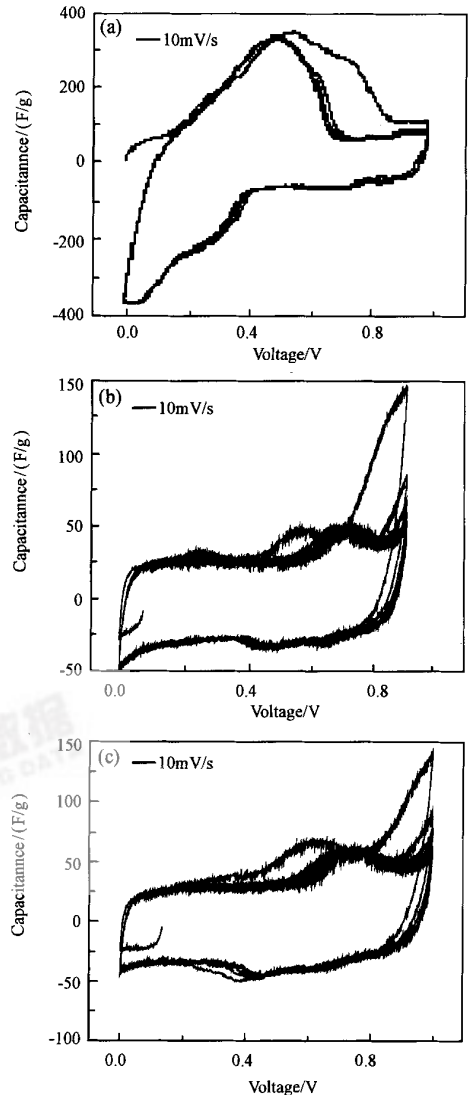


图2 试样在 3mol/L 的硫酸溶液中的比容量随电压的变化曲线 (a)No.1 试样; (b)No.2 试样; (c)No.3 试样

Fig.2 The curves of capacitance voltage in 3M H₂SO₄ solution (a) sample No.1; (b) sample No.2; (c) sample No.3

No.1、No.2、No.3 试样的最高比容量数值见表 2。

从循环伏安测试结果来看, No. 1 试样最高比容量为 347.5 F/g, No. 2、No. 3 试样最高比容量为 50 F/g 左右, No. 1 试样的最高比容量约是 No. 2、No. 3 试样的 7 倍, 预示着在复合氧化钼中有比 $r\text{-Mo}_2\text{N}$ 电容性能更好的物质存在, 但是其工作电压窗较小。

表 2 循环伏安法测试的最大比电容数值

Table 2 Maximum specific capacitances measured by cyclic voltammetry

Sample No.	Capacitance(F/g)
No. 1	347.5
No. 2	46.26
No. 3	50.52

2. 采用 0.5M 的硫酸溶液做电解液的恒流充电法测试结果

用恒流充放电法测试结果见表 3。电流采用 5mA, 在 0.5M 的硫酸溶液中进行测试。

表 3 0.5M 的硫酸溶液中恒流充放电测试的最大比电容

Table 3 Maximum specific capacitances measured by charge and discharge at a constant current in 0.5M H_2SO_4 solution

Sample No.	Capacitance(F/g)
No. 1	117.8
No. 2	25.97
No. 3	27.62

3. 采用 3.0M 的硫酸溶液做电解液的恒流充电法测试结果

电流采用 5mA, 在 3.0M 的硫酸溶液中进行测试。所得结果见表 4。表 5 是采用不同浓度的硫酸溶液做电解液的恒流充放电试样的最大比电容值比较。可以看到, 电解液浓度对材料的比电容影响很大。

无论是循环伏安法测试还是恒流充放电测试, No. 1 样品的比容量值都比 No. 2、No. 3 样品大得多, 说明复合氧化钼中存在比 $r\text{-Mo}_2\text{N}$ 比容量更高的物

表 4 采用 3.0M 的硫酸溶液的恒流充放电试样的最大比电容

Table 4 Maximum specific capacitances measured by charge and discharge at a constant current in 3.0M H_2SO_4 solution

Sample No.	Capacitance(F/g)
No. 1	144.0
No. 2	33.49
No. 3	36.60

表 5 采用不同浓度的硫酸溶液做电解液的恒流充放电试样的最大比电容值比较

Table 5 Maximum specific capacitances measured by charge and discharge at a constant current in different H_2SO_4 solution

Sample No.	Capacitance(F/g) (3.0M H_2SO_4)	Capacitance(F/g) (0.5M H_2SO_4)
No. 1	144.0	117.8
No. 2	33.49	25.97
No. 3	36.60	27.62

质。但是 No. 2 和 No. 3 的静置实验结果都要比 No. 1 好的多, 特别是 No. 3, 相对于 No. 2 的图线波动较大而言, No. 3 在 1000 分钟内基本保持一条直线, 电压基本无大的衰减, 说明了材料的充放电效率相对 No. 1 而言提高很大。

3 结论

(1) 采用程序升温法通过三氧化钼与氨气的高温反应制备了复合氧化钼, 理论计算其晶粒尺寸为 30nm 左右。反应物数量、反应温度, 恒温时间及冷却方式等条件是制备的直接影响因素。

(2) 循环伏安法和恒流充放电法测试结果表明, No. 1 试样的最高比容量分别约是 No. 2、No. 3 试样的 7 倍和 4 倍, 预示着在复合 MoO 中存在比 $r\text{-Mo}_2\text{N}$ 比容量更高的物质。

参 考 文 献

- Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "Bbttary" behavior in electrochemical energy storage[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6):1539-1548.
- Sarangpani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11):3791.
- Zhou Haoshen, Zhu Shenmin, Hibino Mitsuhiro. Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon[J]. Journal of Power Sources, 2003, 122(2): 219-223.
- Frackowiak, Elzbieta, Bequin Francois. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons[J]. Carbon, 2002, 40(10):1775-1787.
- 唐致远, 耿新, 王占良, 徐国祥. 金属氧化物电化学电容器[J]. 化学通报, 2003, 1:34-38.
- Liu T-C, Pell W G, Conway B E, Roberson S L. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors[J]. Electrochem Soc, 1998, 145(6):1882-1888.
- 李学良, 张进, 何建波, 等. 电极活性材料氮化钼的制备与表征[J]. 合肥工业大学学报, 2000, 23(5):642-645.