

钙对氮化钼膜电极性能的影响

朱云贵,李学良*,鲁道荣,何建波,夏纪怀

(合肥工业大学化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要: 应用 XRD、SEM、循环伏安法(CV)等测试手段研究了钙对氮化钼膜电极性能的影响. 结果表明,采用浸渍-煅烧法制备电极,浸渍液中添加剂的量对电极电化学性能的影响显著;当添加剂的量为最佳值时,电极的比电容约为不加添加剂制备之电极的 2.1 倍,工作电势拓宽了 0.11 V. 钙对 $\text{-Mo}_2\text{N}$ 膜电极电化学性能的影响机理可认为是电极新生物质 Ca_xN_y 、晶粒规整化和电极活性物质吸附能力增强这三种因素的协同作用.

关键词: 氮化钼电极;循环伏安(CV)法;电化学性能;比电容

中图分类号: O 646

文献标识码: A

电化学电容器是近年来发展起来的一种比能量高、充放电快、循环寿命长、用途广泛的新型储能装置,世界各国投入了大量人力、物力进行研究^[1~4],发现 RuO_2 、 IrO_2 等贵金属氧化物是制备高性能电化学电容器理想的电极材料. 然而, RuO_2 、 IrO_2 等资源相对匮乏,价格昂贵,限制了它们的商业化.

氮化钼膜电极显示了良好的电容行为^[5,6],有望成为 RuO_2 、 IrO_2 等贵金属氧化物电极材料的替代物. 由于电化学电容器的比能量系与比电容量和工作电势的平方乘积成正比^[7],而对氮化钼膜电极,其电容作用的电势范围仅在 0.6 V (vs. RHE) 之内^[5],因此,增加其比电容,拓宽其工作电势乃是亟待突破的重点.

1 实验方法

1.1 电极的制备

浸涂液组成: 将 MoO_3 溶于浓氨水与乙二醇(7:3)复合溶剂中(MoO_3 浓度 50 mg[Mo]/ml),再按一定比例与 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(50 mg[Ca]/ml)进行混合,搅拌后静置 6 h,所用药品皆为分析纯试剂.

将钛片(0.5 cm × 0.6 cm × 0.1 cm)经预处理后浸入浸涂液中,3 s 后取出,在 60 °C 预热 5 min,再于 240 °C 干燥 10 min,重复浸涂—预热—干燥过程 4~5 次,然后,将表面涂覆有一层浸渍涂层的钛片放在管式反应器内的支架上,置于程序升温炉中,控制氮气空速为 40 000 h^{-1} ,

收稿日期:2000-08-30; 修订日期:2000-11-07

* 通讯联系人

基金项目:教育部高等学校骨干教师资助计划项目,国家自然科学基金(29976009)资助项目

升温速度调至 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 加热至 720°C 煅烧 2 h , 在氮气保护下随炉冷却。

1.2 膜电极的 XRD 与 SEM 表征

运用 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 , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$)。对在不同条件下所制备的电极上成膜物质进行物相分析; 运用 ASM-SX 扫描电子显微镜观察分析电极上成膜物质的形貌。

1.3 循环伏安 (CV) 测试

运用 HDV-7B 型晶体管恒电位仪、DCG-2 型多功能程序给定器以及 LZ-3 型 X-Y 函数记录仪等设备, 分别以饱和甘汞 (SCE) 和铂片为参比电极和辅助电极, 以不同条件下制备的膜电极作工作电极, 用二次蒸馏水配制的 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 作电解质, 在 25°C 恒温系统中, 测试工作电极的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 示出在不同质量比的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 浸渍液中所制电极成膜物质之典型 XRD 图谱, %B 为浸渍液中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量与 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 MoO_3 的质量和之比。

图 1(a) 为浸渍液中无添加剂时所制电极的 XRD 图谱。图中只出现 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 的衍射峰, 可知此时的电极即为 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 膜电极。此外还可看出, 其 $-\text{Mo}_2\text{N}$ (200) 晶面的衍射峰强度 $I(200)$ 与 $-\text{Mo}_2\text{N}$ (111) 晶面的衍射峰强度 $I(111)$ 比值为 $0.68 (< 0.74)$, 说明^[8]样品晶粒比表面积低于 $20\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 1(b) 是 %B 为 0.80 时所制电极的 XRD 图谱。对照标准图谱 (JCPDS), 可见图中除显示基底钛片的衍射峰外, 还出现 CaMoO_4 、 Ca_xN_y (此为化学式 Ca_3N_2 与 Ca_2N 的合写) 和 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 的衍射峰, 且 CaMoO_4 的峰较强; 图 1(c) 为 %B = 0.90 时所制电极 XRD 图谱, 图中只出现 CaMoO_4 、 Ca_xN_y 的衍射峰, 未显示 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 的衍射峰。这是由于浸渍涂层中钼的含量少, 煅烧时, MoO_3 完全与 Ca^{2+} 反应, 生成了 CaMoO_4 。

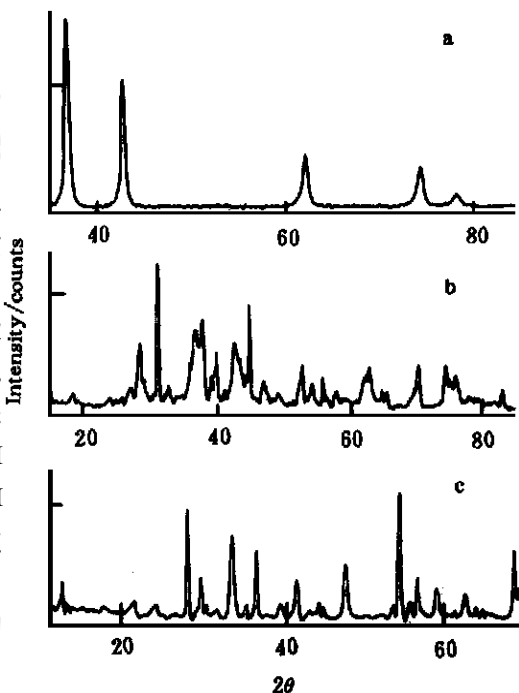


图 1 不同组成 (%B) 浸渍液所制膜电极的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the film electrodes prepared by dip-calcination in the dipping solution at different %B: (a) %B = 0, (b) %B = 0.80, (c) %B = 0.90. %B is the mass ratio of $m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ to $(m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{MoO}_3})$ in the dipping solution

2.2 SEM 分析

利用扫描电镜对由不同质量比的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 浸渍液所制电极的成膜物质进行观测,图 2(a) (b) 分别示出浸渍液中未加添加剂和浸渍液中 $\%B = 0.80$ 时所制电极的 SEM 形貌.从图 2 可以看出,浸渍液中加入添加剂后,电极成膜物质的晶粒明显增大,且晶粒的规整化程度极高,呈均匀球状,尺寸大小几乎一致,晶粒分界面非常清晰,粒径约为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$.说明电极的比表面积小,这与 XRD 图谱揭示的电极比表面积小相一致.

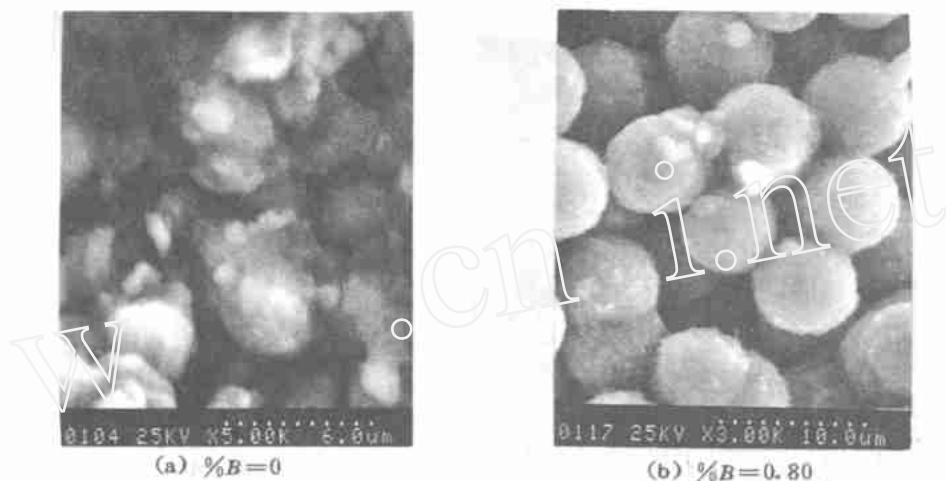


图 2 不同组成 ($\%B$) 浸渍液所制膜电极 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images for the film electrodes prepared by dip-calcination in the dipping solution at different $\%B$: (a) $\%B = 0$, (b) $\%B = 0.80$

按图 2(b) 所给出的晶体粒度较之由 X 射线半高峰宽法计算^[8]得出的晶粒粒度大了近 300 倍.说明球状晶粒是由无数个微小晶粒组成的,强制纹流条件^[9]使其外形长成球形,形成微米级晶粒.晶粒内部的小晶粒间存在着电解质溶液可渗入的大量毛细孔隙(孔径 $> 2\mu\text{m}$),由于电解质溶液可充分润湿电极活性材料的内表面,大大地增强了活性物质的吸附能力,从而提高了电极的电化学性,实验发现,当 $\%B = 0.80$ 时,电极成膜物质的晶粒规整度随之下降.

2.3 CV 分析

控制并逐渐改变阴阳极的扫描电势,对由不同质量比的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 浸渍液所制备的电极进行循环伏安测试,从所得循环伏安图谱经分析后求出电极工作电势和电极比电容随浸渍液中添加剂量之变化关系,结果如图 3 及图 4 所示.

图 3 为扫描速度 $s = 50 \text{ mV/s}$,扫描电势在 $-0.20 \sim 0.72 \text{ V (vs. SCE)}$ 内,电极工作电势与浸渍液质量分数 ($\%B$) 的关系曲线.如图可见,当 $\%B < 0.70$ 时,电极工作电势增加的幅度很小;当 $0.70 \leq \%B \leq 0.80$ 时,工作电势增加显著; $0.80 < \%B \leq 0.90$ 时,工作电势随 $\%B$ 的增大而减小,但比浸渍液中未加添加剂时的高.当浸渍液中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 质量比为 4:1 时,电极的工作电势达到最大值(为 0.69 V),与未加添加剂时相比,工作电势拓宽了 0.11 V .

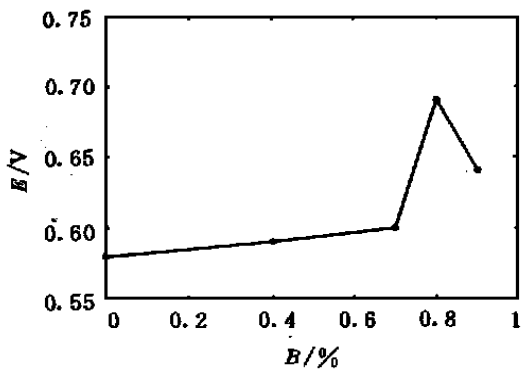


图3 不同组成(%B)浸渍液所制膜电极工作电势变化曲线

Fig. 3 Dependence of operating potential of the film electrodes prepared by dip-calcination in the dipping solution at different %B

Scan rate: 50 mV/s; sweep potential: -0.20 ~ 0.72 V(vs. SCE); 25

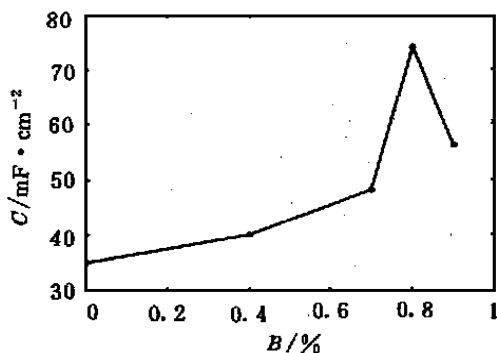


图4 不同组成(%B)浸渍液时所制膜电极比电容变化曲线

Fig. 4 Dependence of specific electric capacity of the film electrodes prepared by dip-calcination in the dipping solution at different %B

sweep rate: 50 mV/s; sweep potential: -0.20 ~ 0.72 V(vs. SCE); 25

图4示出扫描速度 $s = 50 \text{ mV/s}$, 扫描电势为 $-0.20 \sim 0.72 \text{ V (vs. SCE)}$ 时, 电极比电容与浸渍液 %B 的关系曲线. 可以看出, 浸渍液中加入添加剂 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后, 电极比电容随 %B 变化的趋势与图3相似. 其于 $0.70 \sim 0.90$ %B 时, 电极比电容显著增加, 且当浸渍液中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 质量比为 4:1 时达到峰值, 此时, 电极的比电容是未加添加剂时的 2.1 倍.

电极电化学性能之上述变化, 乃是由膜电极的新物质、晶粒的规整化以及孔隙率的提高这三种因素协同作用而造成的. 即如 XRD 图谱所揭示, 当 %B = 0.80 时, 电极的成膜物质为 CaMoO_4 、 Ca_xN_y 、 $-\text{Mo}_2\text{N}$, 这些物质在酸性溶液中的选择性溶解, 不仅提高了电极活性物的孔隙率, 而且为制备多孔性活性电极材料提供了一种有效的方法. 虽然在酸性溶液中 %B = 0.90 时电极的成膜物质只剩 Ca_xN_y 一种, 但该电极的电化学电容特征仍很显著, 比电容较之 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 膜电极还高, 充分说明了 Ca_xN_y 对电极电化学性能的贡献. SEM 图片揭示, 当 %B = 0.80 时, 电极成膜物质的晶粒粒度与未加添加剂时相比虽然增大了, 但晶粒十分规整, 晶粒间存在大量微米级孔径的孔隙; 晶粒中又存在大量可渗入电解质溶液的毛细孔隙, 从而使电极的吸附能力增强; 不过, 当 %B = 0.80 时, 电极成膜物质晶粒的规整化程度衰减.

3 结 论

于浸渍液中加入添加剂 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 利用浸渍-煅烧法制备 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 膜电极, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的加入量对所制膜电极的电化学性能影响显著; 浸渍液中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MoO_3 的最佳质量比为 4:1. 此时, 电极活性物质的晶粒呈均匀球状, 电极的比电容是未加添加剂时的 2.1 倍, 相应的工作电势拓宽了 0.11 V.

钙对 $-\text{Mo}_2\text{N}$ 膜电极电化学性能的影响可认为是由电极的新物质 Ca_xN_y 、晶粒的规整

化以及晶粒间和晶粒中存在大量电解质溶液可渗入的孔隙这三种因素的协同作用而产生的。

The Effect of Calcium on the Properties of Molybdenum Nitride Electrode

ZHU Yun-gui, LI Xue-liang^{*}, LU Dao-rong, HE Jian-bo, XIA Ji-huai

(School of Chem. Engin., Hefei Univ. of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effect of calcium on the properties of molybdenum nitride film electrode was studied by using XRD, SEM and cyclic voltammetry. The results show that the specific electric capacity and the voltage operating range of electrode vary with the concentration of additive in the dipping solution. At the optimum concentration of additive in the dipping solution, the specific electric capacity of the electrode is 2.1 times as large as that of the electrode prepared in the dipping solution without additive, and the voltage operating range of electrode is increased by 0.11 V. The active mechanism of calcium on the properties of film electrode suggested the synergism of the crystal grain regularized and the adsorbability of the film electrode improved and the new phase Ca_xN_y formed in the film electrode of molybdenum nitride.

Key words: Molybdenum nitride electrode, Cyclic voltammetry, Electrochemical behavior, Specific electric capacity

References:

- [1] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(11): 3 791 ~ 3 799.
- [2] Conway B E. Transaction from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1 539 ~ 1 548.
- [3] 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.
- [4] Liu Tongchang, Pell W G, Conway B E. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally electrochemically prepared RuO_2 supercapacitor electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(23-24): 3 541.
- [5] 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.
- [6] Deng C Z, Pynenburg R A J, 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.
- [7] Conway B E, Transaction from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1 539 - 1 548.
- [8] Wise R S, Markel E J. Catalytic NH_3 decomposition by topotactic molybdenum oxides and nitrides: effect on temperature programmed $-\text{Mo}_2\text{N}$ synthesis [J]. J. Catal., 1994, 145: 335 ~ 355.
- [9] You Xiaozeng. An Introduction to Structural Analysis [M]. Beijing: Science Press. 1982. 175 ~ 177.