

MoN/氮化石墨烯复合物用作锂离子电容器电极材料的研究

马文^{1,2}, 韩鹏献², 孔庆山², 张克军², 毕彩丰¹, 崔光磊²

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 青岛 266100; 2. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

摘要: 以钼酸和氧化石墨烯为原料, 正十二硫醇为还原剂, 水热法反应后, 在氨气气氛中高温氮化处理, 制备出氮化钼/氮化石墨烯(MoN/NGS)复合材料。采用 X 射线衍射和扫描电子显微镜对材料进行了表征; 采用循环伏安法、恒流充放电和电化学交流阻抗研究了该材料用于锂离子电容器的性能。结果表明, MoN 纳米颗粒良好地分散在 NGS 表面和层间, 在 0.05 A/g 的电流密度下质量比容量能达到 422 F/g; 经过 900 次充放电循环后, 容量保持率在 80% 以上。当功率为 3000 W/kg 时, 能量密度仍保持在 32.5 Wh/kg。这归因于复合材料中的 NGS 提供了有效的导电网络, 并且有效抑制了 MoN 颗粒的团聚, 复合材料的网络结构更有利于离子的快速传输与扩散。

关键词: 氮化钼; 石墨烯; 电极材料; 锂离子电容器

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Study on the MoN/Nitrogen-doped Graphene Sheets Composite for Lithium Ion Capacitor Electrode Materials

MA Wen^{1,2}, HAN Peng-Xian², KONG Qing Shan², ZHANG Ke Jun², BI Cai Feng¹, CUI Guang Lei²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Molybdenum nitride/nitrogen-doped graphene sheets (MoN/NGS) composite was prepared via a simple hydrothermal method followed by calcination at 800°C under ammonia atmosphere. The phase structure and morphology of samples were characterized by XRD and SEM. The electrochemical properties of composite electrodes were studied by performing cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge, and electrochemical impedance spectroscopy test. The MoN/NGS electrode delivers specific capacitance of 422 F/g at the current density of 0.05 A/g, and its capacitance retention remains more than 80% after 900 cycles. The energy density remains as high as 32.5 Wh/kg when the power density is 3000 W/kg. It should be noted that such improvement should be attributed not only to the presence of NGS in the composite offering an effective conducting network but also to the hybrid structure of MoN/NGS composite providing a favorable and fast ion transport and diffusion.

Key words: molybdenum nitride; nitrogen-doped graphene sheets; electrode materials; lithium ion capacitor

电化学电容器由于其具有较高的功率密度和较长的循环寿命, 已经在电动汽车(EV)和插入式混合

动力电动汽车(PHEV)领域引起了广泛关注^[1]。电化学电容器按照反应机理的不同可以分为^[2]: (1) 双电

收稿日期: 2012-09-21; 收到修改稿日期: 2012-11-12

基金项目: 973 项目(2011CB935703); 国家自然科学基金(20971077); 中科院“百人计划”; 山东省杰出青年基金(JQ200906) National Program on Key Basic Research Project of China (973 Program) (2011CB935703); National Natural Science Foundation of China (20971077); “100 Talents” program of the Chinese Academy of Sciences; Shandong Province Funds for Distinguished Young Scientist (JQ 200906)

作者简介: 马文(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: maw-ken@163.com

通讯作者: 毕彩丰, 教授. E-mail: bcfeng@ouc.edu.cn; 崔光磊, 研究员. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

层电容器,是基于在电极与电解液表面的离子吸附原理储存能量。(2)赝电容电容器,是基于在电活性电极表面和电解质之间发生氧化还原反应的原理来储存能量。目前,由于传统双电层电容器(主要以碳材料作为电极材料)较低的能量密度限制了其在高端储能/动力领域的应用^[3-5];而对于赝电容电容器来说, RuO_2 是最具有电容特性的材料,但由于钌价格昂贵且有剧毒性,也限制了赝电容电容器的大规模应用^[6-7]。因此,寻找价格相对较低、具有较好的循环性能和较高的比容量的电极材料成为研究的热点之一。

近几年研究发现,一些过渡金属氮化物如氮化钛^[8-10]和氮化钒^[11-12]也具有较好的电容特性。其中,氮化钼(Mo_xN)因具有比容量高、化学稳定性好等优点,有望成为电化学电容器理想的储能电极材料^[13-14]。但上述氮化钼材料现均用于水性电解液体系,其工作电压窗口约在 1 V 左右,能量密度低,性能未能得到充分发挥。Zhamu 等^[15]以石墨烯为电极材料,在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 有机电解液中构建了一种对称型锂离子电容器,获得了 160 Wh/kg 的能量密度,但其相应的功率密度仅为 100 W/kg。因此,如何保证在高功率密度下获得高能量密度成为锂离子电容器需要解决的问题。

本工作采用水热法制备了 MoN/NGS 复合材料的前驱体,然后在 NH_3 气氛下高温氮化,得到 MoN/NGS 复合材料。在这种复合材料中,氮化石墨烯的存在一方面阻止了 MoN 晶体长大,有利于缩短离子在电极材料中的扩散路径;另一方面形成良好的导电网络,有利于电子的快速转移^[16],当 MoN/NGS 复合材料应用于锂离子电容器时,由于电压窗口的提高(3 V),其能量密度将会大幅度增加,同时与单纯的 MoN 比较发现,复合 NGS 后不但可以降低材料的电荷转移阻抗,改善功率性能,而且显著提高材料的循环性能。

1 实验

1.1 试剂

人造石墨粉(Aldrich, 粒径 $<20\ \mu\text{m}$), 钼酸, 正十二硫醇。

1.2 MoN/NGS 复合材料制备

氧化石墨烯: 采用 Hummers 法制备^[17]。

MoN/NGS 复合材料: 采用两步法制备, 具体过程如图 1 所示: (1) 采用钼酸为钼源, 将 1.0 g 钼酸和 0.34 g 氧化石墨烯溶于 50 mL 去离子水中, 室温下超声搅拌 10 h, 之后将 10 mL 正十二硫醇作为还原剂加入到上述溶液中, 搅拌 10 min, 混合均匀后, 置于水热釜中 200°C 反应 16 h; (2) 自然降温后取出上述黑色溶液产物, 用去离子水离心洗涤 3 次, 干燥后, 将其置于管式烧结炉中, 在氨气气氛下, 以 5 °C/min 升温至 800°C, 保温 5 h, 自然冷却后得到产物 MoN/NGS 复合材料。

采用与上述相同的方法, 在不添加氧化石墨烯的条件下, 合成了 MoN 以便作为对比。

1.3 样品表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 ADVANCE)分析复合材料的物相结构, 扫描范围 25°~95°, 扫描速率 3°/min, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800)观察样品形貌。采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALab220i-XL)测试样品的成分组成, 功率 300 W。

1.4 锂离子电容器组装与测试

复合材料、导电炭黑、聚偏氟乙烯按 85:5:10 质量比混匀调浆, 将此浆料涂覆于 0.5 cm×0.5 cm 的不锈钢网上, 在 15 MPa 压力下压实得到极片。极片在 120°C 下真空干燥 24 h。将上述得到的极片放在氩气保护的手套箱中组装成锂离子电容器, 两极之间用玻璃纤维隔膜隔开, 电解液为 1 mol/L ($\text{V}(\text{LiPF}_6)/\text{V}(\text{EC}:\text{DEC})=1:1$)。

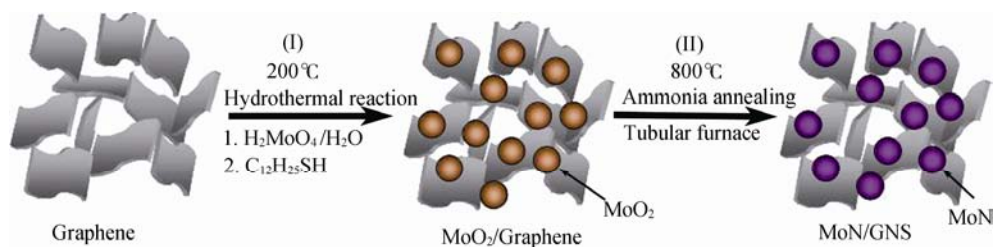


图 1 两步法制备 MoN/NGS 复合材料示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of MoN/NGS composite by a two-step strategy

采用 LAND 电池测试系统测试不同电流密度下电容器的恒流充放电曲线,电压范围 0.005~3 V。采用 Zahner Zennium 电化学工作站测试电容器的循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗谱(EIS),循环伏安曲线的扫描速率为 0.2 mV/s,扫描范围 0.005~3 V;电化学阻抗谱测试的频率区间为 100 kHz~100 mHz,电位微扰信号为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 表征

图 2 是从原料石墨制备出氧化石墨,以及氧化石墨烯到产物 MoN/NGS 复合材料和纯 MoN 的 XRD 图谱。图 2 (a)显示出典型的石墨衍射峰,氧化处理后,在图 2 (b)的 11.3°出现氧化石墨 (001)特征峰。图 2 (c)数据表明,样品图谱的衍射峰与六方晶系 MoN 标准图谱吻合(JCPDS25-1367),图谱中并未发现其他杂相,表明该材料为纯相的 MoN。而 MoN 与 NGS 复合后,图谱衍射峰变宽;表明复合材料制备过程中由于 NGS 的存在,MoN 晶体生长尺寸得到有效抑制。据 Scherrer 公式,由(200)和(202)晶面数据计算 MoN 和 MoN/NGS 复合材料的晶粒大小分别为 32 和 18 nm。为了进一步证实氮元素在石墨烯中的存在,即氮化过程中同时产生了氮化石墨烯 NGS,对 MoN/NGS 复合材料进行了 XPS 分析,如图 3 所示。通过元素分析计算,氮原子除形成 MoN 外,与石墨烯结合的氮原子占总氮原子的比例为 2.2%。

2.2 形貌分析

图 4(a)和 4(b)分别为 MoN 和 MoN/NGS 复合材料的 SEM 照片。从图 4(a)中可以明显看出,MoN

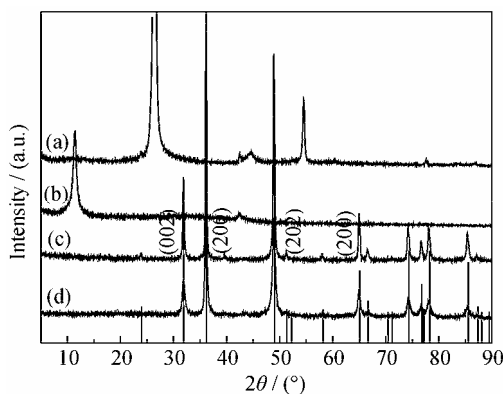


图 2 (a)原料石墨、(b)氧化石墨烯、(c) MoN 和(d) MoN/NGS 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) graphite, (b) graphene oxide, (c) MoN and (d) MoN/NGS nanocomposite

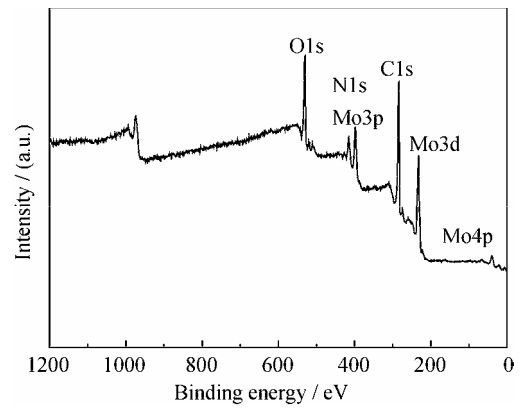


图 3 MoN/NGS 复合材料的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectrum of MoN/NGS nanocomposite

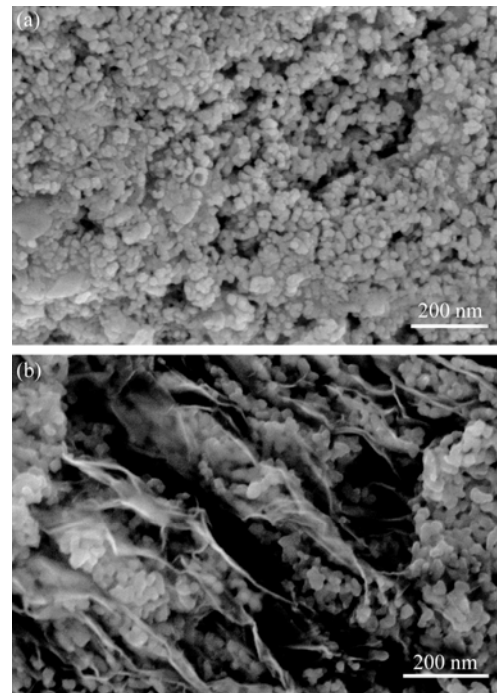


图 4 所制备的(a)MoN 和(b)MoN/NGS 复合材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the as-prepared MoN (a) and MoN/NGS (b) nanocomposite

颗粒大小不均匀,粒径分布范围广,团聚现象较为明显。而对于 MoN/NGS 复合材料,由图 4(b)可知,MoN 纳米颗粒均匀而紧密地结合在 NGS 表面与层间,粒径分布变的更均匀,粒径在 20 nm 左右,和 XRD 分析的结果相吻合。由 SEM 结果可以看出,MoN 纳米颗粒分布在 NGS 表面,从一定程度上限制了 NGS 由于范德华力作用而形成的堆积,同时 NGS 的存在有利于提高能量储存的有效利用面积和改善离子传输与扩散通道。

2.3 循环伏安特性

图 5 是在扫描速度为 0.2 mV/s 时 MoN 和

MoN/NGS 复合材料锂离子电容器的循环伏安曲线。从图 5(a)可以看出, MoN 的循环伏安曲线具有明显的氧化还原峰, 说明 MoN 材料具有明显的赝电容行为。在图 5(b)中, MoN/NGS 复合材料横纵坐标所包围的面积远大于图 5(a)中 MoN, 表明该复合材料具有更大的比电容。MoN 与 NGS 复合后, 材料的氧化峰与还原峰之间的电位差明显小于 MoN, 说明 MoN 与 NGS 复合后, 材料的导电性得以改善, 锂离子嵌入/脱出反应过程中极化减小, 可逆性提高。从图中还可以看出, 复合材料容量的提高, 除了电化学嵌入/脱出反应提供高的比容量之外, 由于接触面积的增加, 双电层电容也提供了较高的比容量。另外, GNS 的表面官能团及其内部活性缺陷位点也对容量的提高产生有益贡献^[18-20], 从而有利于锂离子电容器能量密度的提高。

2.4 充放电特性

图 6(a)是 MoN/NGS 复合材料电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线。锂离子电容器的比容量由锂离子电化学嵌入/脱出反应和在电极表面的物理吸附/脱附共同构成, 与循环伏安分析结果一致。如图 6(b)所示, 给出了质量比电容随电流密度变化

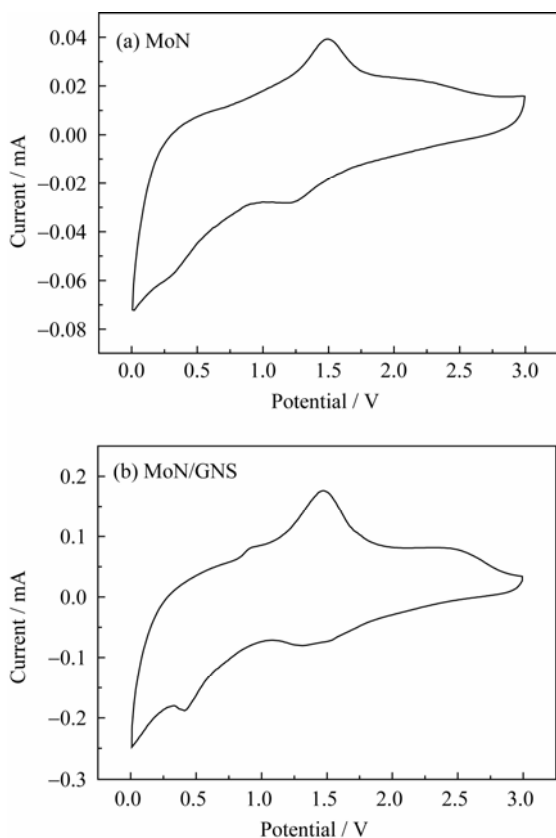


图 5 扫描速率为 0.2 mV/s 时(a) MoN 和(b) MoN/NGS 复合材料的循环伏安曲线:

Fig. 5 CV curves of (a) MoN and (b) MoN/NGS nanocomposite at a scanning rate of 0.2 mV/s

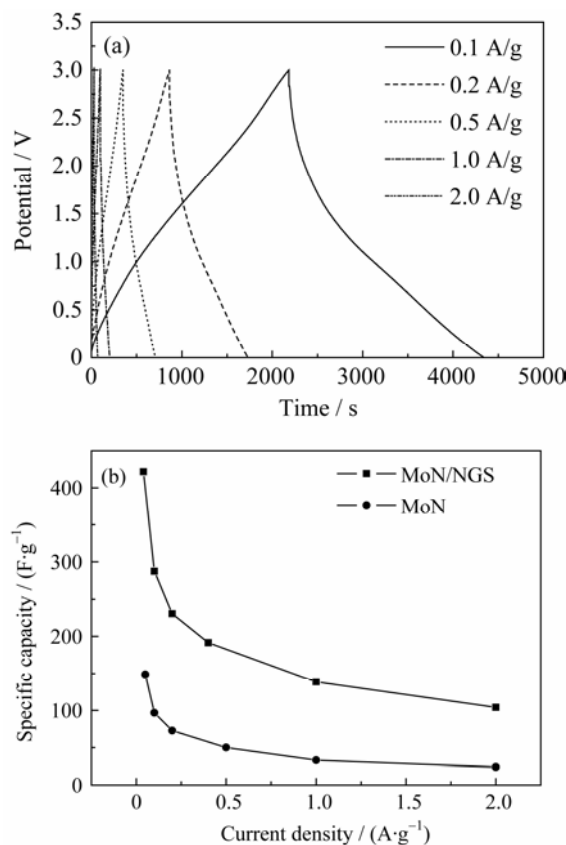


图 6 不同电流密度下(a)恒流充放电曲线和(b)比电容变化曲线

Fig. 6 (a) Charge and discharge curves and (b) Specific capacitance ratio of MoN/NGS and MoN as a function of current density

曲线, 从图中可以得知, MoN/NGS 复合材料在 0.05 A/g 的电流密度下质量比容量能达到 422 F/g, 而 MoN 为 149 F/g; 比 MoN 传统电容器的比容量 30 F/g 高出 3 倍以上^[21], 这表明 NGS 有利于提高复合材料电子导电性, 并实现离子的快速传输与扩散, 从而比容量大大提高, 同时也表明锂离子电容器比传统电容器更能发挥出材料的性能。

2.5 能量储存性质和储存寿命

图 7(a)为 MoN/NGS 和 MoN 锂离子电容器的能量密度与功率密度曲线。从图中可以看出, MoN 与 NGS 复合后, 能量密度和功率密度都有显著提高, 功率密度在 150 W/kg 时, 能量密度为 90 Wh/kg; 而在功率密度到达 3000 W/kg 时, 能量密度依然保持在 32.5 Wh/kg, 这表明采用 MoN/NGS 复合材料作为锂离子电容器电极材料, 在保持高功率密度工作下, 同时能量密度得以保持, 表现出良好的能量储存性质, 这与 MoN/NGS 纳米复合结构的形成和强大导电网络的建立有关, 并且 NGS 的存在有利于提高能量储存的有效利用面积和改善离子传输与扩散通道^[22]。图 7(b)为 MoN/NGS 电极在恒电流 0.1 A/g

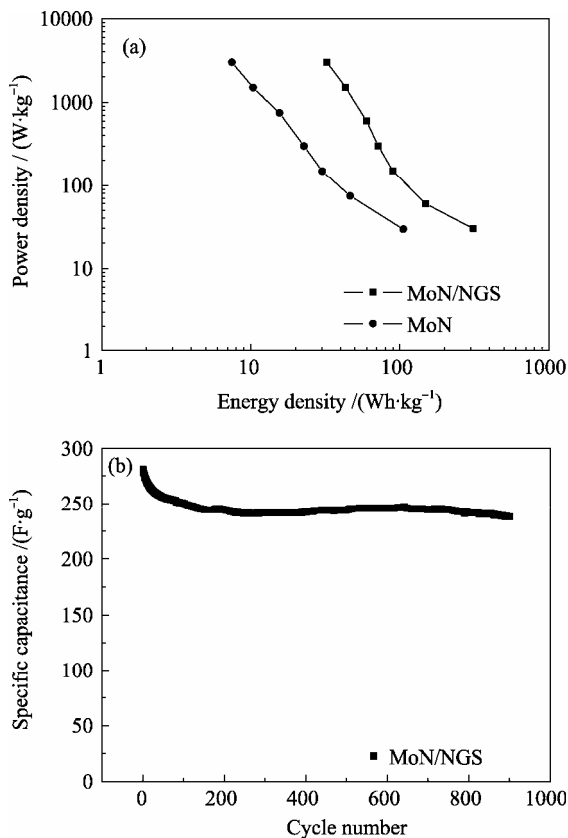


图 7 (a)样品的 Ragone 曲线; (b)复合材料的循环寿命
Fig. 7 (a) Ragone plots for MoN/NGS and MoN lithium-ion capacitors; (b) Cycle-life plot of the MoN/NGS

下的循环寿命图, 数据表明: 随着循环次数的增加, 电极比电容在开始阶段有所降低, 逐渐趋于平缓, 经充放电循环 900 次后, MoN/NGS 电极比电容仍能保持初始容量的 80% 以上, 这归结于电极/电解液界面稳定的改善, 使得 MoN/NGS 电极具有较好的循环稳定性和可逆性。

2.6 电化学交流阻抗

图 8 为 MoN/NGS 复合材料和 MoN 电极的 Nyquist 电化学阻抗谱。电化学阻抗图谱可以分为中高频区和低频区两部分, 中高频区半圆的直径反映了电极和电解液界面上的电荷转移电阻, 而低频区线性部分反映了离子的扩散阻抗^[23]。在中高频区的阻抗曲线具有较小的半圆表明 MoN/NGS 复合材料电极具有比 MoN 小的电荷转移阻抗, 这是因为 NGS 提供了快速有效的电子传输网络, 从而有利于提高锂离子电容器功率性能。

3 结论

采用水热/氨气高温氮化的两步法得到 MoN/NGS 复合材料, 并探讨了该材料在锂离子电容器

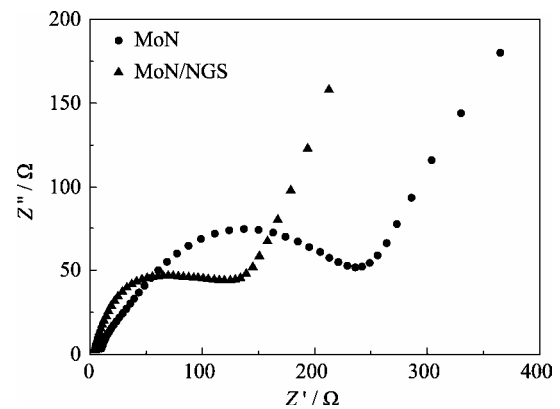


图 8 样品的电化学交流阻抗图谱
Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy plots of the samples

中的应用。复合材料中的 NGS 有效抑制了 MoN 纳米颗粒的晶体生长尺寸, 形成良好的导电网络, 有利于离子快速传输与扩散。与单纯 MoN 相比, 以 MoN/NGS 复合材料为电极活性物质的锂离子电容器的充放电性能得到提高, 并且具有更好的循环稳定性和更高的能量密度与功率密度; 上述结果表明 MoN/NGS 是一种锂离子电容器的潜在可行的电极材料。

参考文献:

- [1] Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 2008, **321**(5889): 651–652.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(11): 845–854.
- [3] Han P X, Wang C Y, Shi Z Q, *et al.* Electrode materials of electric double layer capacitor prepared by steam activation of phenolic formaldehyde resin. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(6): 1046–1050.
- [4] Shi Z Q, Zhao S, Chen M M, *et al.* Effects of precarbonization on structure and capacitive behavior of petroleum coke activated by KOH. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(4): 799–804.
- [5] Zhou Y, Wang Z C, Wang C L. Synthesis and properties of hierarchical macro-mesoporous carbon materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(2): 145–148.
- [6] Gan W P, Ma H R, Li X. Preparation and performance of (RuO₂/Co₃O₄)·nH₂O composite films in super capacitor. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 823–828.
- [7] Bi R R, Wu X L, Cao F F, *et al.* Highly dispersed RuO₂ nanoparticles on carbon nanotubes: facile synthesis and enhanced supercapacitance performance. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(6): 2448–2451.
- [8] Dong S M, Chen X, Cui G L, *et al.* One dimensional

- MnO₂/titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4(9)**: 3502–3508.
- [9] Dong S M, Chen X, Cui G L, *et al.* Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3(1)**: 93–98.
- [10] Dong S M, Chen X, Cui G L, *et al.* A biocompatible titanium nitride nanorods derived nanostructured electrode for biosensing and bioelectrochemical energy conversion. *Biosens. Bioelectron.*, 2011, **26(10)**: 4088–4094.
- [11] Yue Y H, Han P X, Cui G L, *et al.* In situ synthesis of a graphene/titanium nitride hybrid material with highly improved performance for lithium storage. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(11)**: 4938–4943.
- [12] Dong S M, Chen X, Cui G L, *et al.* TiN/VN composites with core/shell structure for supercapacitors. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46(6)**: 835–839.
- [13] Liu T C, Pell W G, Roberson S L, *et al.* Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors: comparison with ruthenium oxide. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145(6)**: 1882–1888.
- [14] Deng C Z, Pynenburg R A J, Tsai K C. Improved porous mixture of molybdenum nitride and tantalum oxide as a charge storage material. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145(4)**: L61–L63.
- [15] Jang B Z, Liu C G, Zhamu A, *et al.* Graphene surface-enabled lithium ion-exchanging cells: next-generation high-power energy storage devices. *Nano Lett.*, 2011, **11(9)**: 3785–3791.
- [16] Wang L, Tian L H, Wei G D, *et al.* Epitaxial growth of graphene and their applications in devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(10)**: 1009–1019.
- [17] Hummers W S, Offman R. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80(6)**: 1339.
- [18] Lee S W, Yabuuchi N, Gallant B M, *et al.* High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5(7)**: 531–537.
- [19] Chen H, Armand M, Demailly G, *et al.* From biomass to a renewable Li_xC₆O₆ organic electrode for sustainable Li-ion batteries. *ChemSusChem*, 2008, **1(4)**: 348–355.
- [20] Yoo E, Kim J, Hosono E, *et al.* Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett.*, 2008, **8(8)**: 2277–2282.
- [21] Chen C L, Zhao D L, Wang X K. Influence of addition of tantalum oxide on electrochemical capacitor performance of molybdenum nitride. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97(1)**: 156–161.
- [22] Dong S, Chen X, Zhang K, *et al.* Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium-O₂ batteries. *Chem. Commun.*, 2011, **47(40)**: 11291–11293.
- [23] Du X, Wang C Y, Chen M M, *et al.* Electrochemical properties of hybrid supercapacitor with nanosized Fe₃O₄/activated carbon as electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(6)**: 1193–1198.