硫化镍/氮掺杂碳纳米管复合材料及其超级电容器性能

狄! 方[&],邢天宇[%],赵小平[%],李莉香[&],耿! 新[&],宋仁峰⁽,安百钢[&] (&;辽宁科技大学 化学工程学院,辽宁 鞍山 && \$528;

%恒力石化大连有限公司,辽宁大连 & & (;鞍钢矿业集团,辽宁 鞍山 & & \$&)

摘!要:!采用惰性气氛热处理方法,以氮掺杂碳纳米管(/./OG)为载体,二乙基二硫代氨基甲酸镍(. «ε I » ε /%/?1,)为/?1前驱体,制备/?1-/./OG复合材料。研究了热处理温度对复合材料微观形貌、组织结构及其作 为超级电容器电极材料特性的影响。!\$P\$ h下, «ε I » ε /%/?1, 热解反应生成 α-/?1,导致 /?1././OG复合材料 形成,但低温热解反应导致 /?1颗粒大,且数量少。2956 h下,形成的 α-/?1粒径小且数量增多。当温度升至 3956 h时,α-/?1向β-/?1转变,且有新相 /?#1.形成。其中 2856 h制备的 /?1-/./O2856 具有最高的利于离子传输的%~2AM 中小孔体积,及电荷堆积的高比表面积,其作为超级电容器电极材料,展现出较高的比电容量和良好的充放电循环稳定性。

关键词:! 氮掺杂碳纳米管;硫化镍;超级电容器

中图分类号:! Oa82% 文献标识码:7!

N*U:8\$ (#3#/^?GA;8\$\$&- # (&%\$& \$# \$8\$

\$! 引! 言

超级电容器(G4+6-T++T+F>+)又称电化学电容器, 是一种介于普通静电电容器与二次电池之间的电化学 储能元件。与电池相比,其具有比功率高、成本低、循 环寿命长、充放电效率高,易维护保养等优点,在移动 通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等方 面具有广阔的应用前景。

超级电容器按储能机理分为电双层电容器和赝电 容电容器。无论何类电容器,电极活性材料是决定其 性能的关键因素。电双层电容器要求电极活性材料具 \$#\$7

后,经过滤、洗涤,将所得产物在"\$ h 下真空干燥" P, 得到粉末状产物。所得粉末状产物置于管式热处理炉 中,在高纯氮气氛中进行热处理。热处理温度分别为 !\$\$\$,2\$\$\$ 和 3\$\$\$ h。热处理工艺为从室温以 2 h / MPA 速率升温至目标温度,然后恒温&P,之后在氮气氛自 然冷却至室温。不同热处理温度下制备的样品分别记 为/?1-/./0\$\$\$、/?1-/./02\$\$\$和/?1-/./03\$\$。

利用 N/<=[%\$\$: 射线衍射仪(:]N)、_Y-* K%\$\$%\$ 透射电子显微镜(OY<)分析样品的组成、结 构和形貌。利用迈克 717L% 影乐表面及孔分析仪分 析样品的比表面积及孔结构等参数。

作为超级电容器电极活性材料,/?1-/./OG电 化学特性分析分别采用三电极系统和双电极体系。循 环伏安曲线测量采用三电极系统,在 IU3+1N电化学 工作站下完成。电解液为3M-9/K的J*I,金属铂电 极为辅助电极, | 8/| 8* 电极为参比电极, /?|./... /① 复合材料压片电极为研究电极。研究电极制备 过程如下:称取一定质量的粘结剂(1B])约% MB,加 入适量无水乙醇,超声溶解 & MPA。按与粘结剂质量 比&e#称取 /?1./. / QG, 然后将其置于上述粘结剂 乙醇溶液中超声均匀混合。将混合好的浆液置于真空 干燥箱中356h干燥!P。之后,称取一定量干燥后样 品均匀涂敷于发泡镍集流体上,然后再取一发泡镍盖 上,上端用镍条作导线引出,再取一发泡镍盖住导线, 在自动压片机上以2 <L= 压力下压片% MPA,制得所 需研究电极。电化学测试前,将研究电极在 3 Mb9/K 的 J*I 溶液中浸泡% P。循环伏安曲线测试电压范 围\$~\$3),扫描速率%\$M)/G。采用双电极体系,利 用 7+Z?AIBQ%\$\$\$\$ 电池测试仪,以恒电流充放电方法, 分析材料的超级电容器比电容及循环寿命特性。

% 结果与讨论

图 & 为 /?1-/. / OG 的: 1 N 图 谱。/?1-/.-

材 科 /0 \$\$ 和 /?1./. / 02\$\$,其在 (\$!,(! ; ! 2#,2(; , 3\$;2,3%(,32)&和'%; j角的衍射峰对应为 α-/?1 特征 峰(标准卡片_LN1! 32:2 3%),表明! \$\$ 和 2\$\$ h 温 度下, ** | ** / */ ?1, 前驱体热解反应形成六方晶形的 α-/?1。%3%为. (\$\$\$%)衍射峰。3\$\$\$ h 下制备的 /?1-/./O355,除了 α./?1,有 β./?1 和 /?#1·形成,暗示 升高热处理温度使 /21 从 α 相向 β 相转化。/21 主要 存在两种晶型,α-/?1和β-/?1,前者为金属性,后者为 绝缘性^[&]。作为电极材料 α- /?1 更具优势。



图 &! /?1./. / OG 复合材料:] N 谱 578 & :] N HITGAG & /?1./. / 0 \$\$, /?1./. . /02\$\$ = AS! /?1 - / . / 03\$\$

!! 图%为 /?1-/. / OG的透射电镜照片。不同温度 处理获得的样品形貌差异明显,尽管:1N分析证实 !\$\$\$ h下. ssl ss / %/?1」前驱体热解生成 α-/?1,但在 该温度下前驱热解反应慢且炭化不完全,形成的 /?1 - / / O \$\$\$ 样品中 /?1 晶体粒子数量少,且粒径大。 255h时,前驱体热解反应加快,/?1形核速率增大, 导致 /?1-/. / O255 中形成的 /?1 粒子数量显著增多 且粒径明显减小。当温度升至 3555 h 时,前驱体热解 碳化过程中,可能1的烧蚀加剧,导致生成 /?1 的反应 减弱,从而产物 /21 粒子数量明显减少,同时, α -/21向 β./?1 转变,且有新相 /? $_{4.1}$ 形成。



图%! /?1./. / OG透射电镜照片

578% OY < ? M=369 - R /? 1 - / . / O \$\$, /? 1 - / . / O2\$\$ = AS! /? 1 - / . / O3\$\$

!! 图((=)为样品的氮吸脱附等温线,在中高压阶 段,样品的吸附容量明显增加,说明样品含有更多中 孔。其中,/?1././ 0255 在中高压段的吸附量明显高

于其它样品,暗示其具有更高的中孔体积。进一步通 过孔分布曲线(图((Z))分析,样品孔分布主要集中在 孔径为%~2AM的小中孔。其中,/?1././ Q255 具

狄!方等(硫化镍\$氮掺杂碳纳米管复合材料及其超级电容器性能

有最高的小中孔体积! 而 /?1-/./O3\$\$\$ 的小中孔体 积明显低于其它两个样品"小中孔有利于电解质的浸 润和扩散!因此有利于发挥 /?1 的赝电容行为"进一 步比表面积分析表明! /?1-/./O \$\$\$#/?1-/./O2\$\$ 和 /?1-/./O3\$\$\$ 比表面积依次为 #\$;"!##;# 和 "2/ M*\$8" /?1-/./O2\$\$ 具有最高的比表面积! 其 有利于为反应提供更多的活性表面"



- 图(! /?1-/./OG复合材料的氮气吸脱附等温线和 B I 孔径分布曲线
- 578 (/7F+>86A = ZG>+HF?>A S6G>+HF?>A ?GFF6+MG & /?1-/. / OG = AS B_1 ! H>+6 CCG SCF?Z4?>A T4+D6G;>R/?1-/. / OG

! 图! 为 /?1-/. / QG在 3 MA\$K!J*I 溶液中的 循环伏安曲线" 样品.) 曲线在电位范围\$%~\$:2) 区间都出现了一对对称的氧化还原峰!其源于 /?1 在 碱性电解质中的氧化还原反应" 可以看出! /?1-/... / Q25\$ 氧化和还原峰电流较其它样品的高!表明该样 品展现了更强的赝电容行为!这主要是因为 /?1-/... / Q25\$ 中 /?1 粒子粒径小且分布均匀!结合其相对高 的比表面积和小中孔集中的特征!使 /?1 能够贡献更 多的赝电容"



图!! /?1-/. /OG循环伏安曲线

58! EF91!D9F=MM5F由T4+D635R/?1-/./OG ! 图2为样品在\$% 7\$8电流下的充放电曲线"样品 /?1-/./O255 的充放电曲线的赝电容特征更为明 显!表现在高电位段的充放电曲线更弯曲"根据比电 容计算式

\$#\$32

$$C = I \% \frac{\Delta t}{m \% \Delta V}$$

! ! /?1-/. / Q \$\$#/?1-/. / Q2\$\$#/?1-/. / Q3\$\$ 首次充放电的比电容依次为# 2!&((和 & # % 5 & #品中 /?1-/. / Q2\$\$ 展现最高的比电容! 充放电分析结果与循环伏安曲线相一致" 25\$ h 热处理获得的 /?1-/. / Q2\$\$ 较其它样品具有均匀分散且晶粒小的 /?1!同时其也具有高比表面积和适于离子传输的中小 孔集中分布的特点! 因此使 /?1 的赝电容能够得到更 好的发挥"



582.P=+865CP=+86T4L263-R/?1-/./OG ! ! 图3为/?1-/./OG比电容随充放电循环变化曲 线" 经&\$\$\$\$ 次充放电循环后!/?1-/./O\$\$*#/?1-/./O2\$\$#/?1-/./O3\$\$ 的比容量分别衰减至'(! &&# 和'#5\$8'容量保持率分别为''d!"#d和'3d" /?1-/./O2\$\$ 不仅展现了较高的比电容特性!同时其 也具有较好的充放电循环稳定性"/?1-/./O2\$\$ 良 好的循环稳定性主要归因于氮掺杂碳纳米管良好的导 电性!结合样品的中小孔集中分布利于离子传输的特 征!使其显示出优良的充放电循环稳定性"



- 图 3! /?1-/. / OG复合材料比电容随充放电循环变 化曲线
- 578331H6777117++17721371././003G=MH963177P TP=+86570P=+861TE1966

(! 结! 论

以氮掺杂碳纳米管为载体!利用二乙基二硫代氨 基甲酸镍& ssl ys/%/?1, '热解!制备 /?1 与氮掺杂碳 纳米管复合材料 /?1././QG'研究了热解温度对复 合材料组织结构及其作为超级电容器活性材料电化学 性能影响。结果表明,! \$\$ 和 2\$ h 下热处理导致形成 α-/?1 负载的 /?1-/./OG复合材料,而 3\$ h 下, α-/?1 向 β-/?1 转变,且有新相 /?# 1-形成。其中, 2\$ h 下处理得到的 /?1-/./O2\$ 具有较高的比表 面积,/?1 粒子粒径小分布较均匀,同时具有适宜离子 传输的集中的小中孔特征,因此作为超级电容器活性 材料展现了较好的电化学性能。在其 \$& 7/8 电流密 度下时,其比电容达到 &(5/8.经过 & \$\$ b 次循环后, 比电容量保留其初始容量的 "#d 。

参考文献:

- [&] ! N-?!K, N-A&!C, . → & B, & = ?, . → Z>A A-A>MF6?=\$ R-!=SD-AT69 646+9E T>AD6-G>A = A9 GF>+=86[_]; 1M=\$ %\$%% ": & & (\$ & & & 33;
- [%] ! C>>S! J ,] E=A! * ;] GTGAP, H+>846G3 >A! AF+>86A/T=+Z>A GF+4IF446356538763 R>+! 4C6 ?A! 6464921 =ASI G4CF=?A=Z?97E =++97T=??AG_]; YA64921YAC7+>AV6AF=9:1T;6AT6-%532. +' : 8%8%8%4;
- [(]! C=A9: , 14A, ,]>4FP.L, 6F.=9, I 656>=F>MS+169.8= HPCA4: M=F67:96: GEAFF6366; H=>+6F7635=A9; =+197=F?AG []; P6M7I=9] 606\!1>776E, %84, ,' (:'\$3 -'\$#';
- [1]] 4-AINP-AZ>, C=A9. P6A9E=A8; N5D39+M6A9; -RT=+Z>A 6281F+>S61M4F6?=97R>+1G4+6T=++17F>+[_]; L>\6+1O61PA-9 >0E+%882+(#(#):%8%-%8%(?AI.P?A666); 阮殿波,王成扬;超级电容器用电极材料的研究进展[_]; 电源技术,%82,(#(#):%8%-%8%;
- [2]! 7AB,: 41, K1K, 6F, -9, . →ZAAAF4Z66T>F65!\?FP;= AF+>86AS+69:T=+Z>A9E6!=A9?76;6AP-A769;68F+>TP6M ?T=9T=++TF-A76[_]; _>4+A-9; A? <=F6?=92]. P6M76+E! 7, %88(, 8::' %8%' %%;
- [3]! CA_, : ?Ag, , K?, ⇒, AI=9, /?! AR=MZ=ASH+921-E+ +>6 78T>M+4CF6R7M: =!A6\! +>4F6F>\=+3 G=278 A2F F+>S6GR>+IC4+6+T=++TF>G_]; /6\!_>4+A-9>R. P6WCF+E, %8&(, (': (('-(! &;
- [']! 1>A9,I =?MA9,]=A15-A, 5-A1I 479, 61=?, UACF4PES+> FFG+M=9CEAFF63C3; R. <1/<A*%A=A5T>M+3CF63=A9; RG 68EF+>TF6M7I=9+6-R+M=AT6[_]; _>4-A-9; R 54ATF:A-9 <=F67=95; %882+!3(%): %8%-%8% (?AL FPA666); 宋海明,冉!奋,范会利,等;原位水热合成.<1/<A*% 纳米复合材料及其电化学性能研究[_]; 功能材料, %882, !3(%): %8%-%8% ;
- ["]!, 4+F=!), <?4+=!/; 1?3P!HOR>+M=AT6658F+>TP6M7I=9G4 H6+T=++T?F>+! R>M 638F+>TP6M7I=992! (FAFF63065) A=A> GF+4F4+63: H+92=499A6 []; <=F6?=9: K6F64G %\$\$\$3, 3\$ (&%): &:33 &:3#;
- [#]! @P4!O, C=A8@, NPA81, 6F!=9, I ?&=+TP?T=9;A7T 64;G447856

P\$\$\!G=P\$666R>1!P\$8P:H6R>1M=AT66G4+617=+=T?F>6[_];

] 1. **! 75D-AT6G-** %\$\$\$&, &: (# -**!** \$\$;

[&\$]!@**P-A8**:,

<677.1YA8,%\$\$\$#,'#^(#):8\$1 & 8\$3;

(3): 32% 32' (?AL P?A666);

张!征,刘!更,刘天祥,等;计算材料科学中桥域多尺 度方法的若干进展[_];计算力学学报,%\$\$3,%((3): 32%32;

- [&] />G>D_J, K=A3 /!N; YRROFD6 M6574M FP6→F1 +R TP6M71 → ZASSA8: =++971=+?>A F2 TP6M73→++F?>AG [_]; LPEG] 6D,B, &#"\$, %(3): %(&%(3);
- [&2]! N=\!<!1, BG 6G <!UYNZ5555 =F>MIM57P>S: 567D=F?A =A9 = 1+97=F?AF>M-147P;65 G4R=T6 =A9 >F764 5658763?A M6=92[]:LPE(3] 6D, B, &#'!, %#(%):3!(-3.2);
- $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \end{tabular} [\&3]! & \end{tabular} Y + \end{tabular} & \end{tabular} & \end{tabular} = \end{tabular} + \end{tabular} = \end{tabular} + \end{tabular} = \end{tabular} & \end{tabular} = \end{tabular} + \end{tabular} = \end{tabular} = \end{tabular} + \end{tabular} = \end{tabular} = \end{tabular} + \end{tabular} = \end{tabu$