

# 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)

; 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(CNT)为载体, 二乙基二硫代氨基甲酸镍( $\text{Ni}(\text{DETA})_2$ )为前驱体, 制备Ni-CNT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。在200℃下,  $\text{Ni}(\text{DETA})_2$  热解反应生成 $\alpha$ -Ni, 导致Ni-CNT复合材料形成, 但低温热解反应导致Ni颗粒大, 且数量少。在300℃下, 形成的 $\alpha$ -Ni粒径小且数量增多。当温度升至400℃时,  $\alpha$ -Ni向 $\beta$ -Ni转变, 且有新相Ni<sub>3</sub>C形成。其中300℃制备的Ni-CNT具有最高的利于离子传输的~2 nm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: O646

文献标识码: A

DOI: 10.13329/j.issn1000-0001.2023.01.0000

## 引言

143-T(有)3.23200(要)2

超级电容器(Supercapacitor)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

有于电荷堆积的发达(米)-79(管)] TJ /F143-T(有)3.23200(要)2 9.703505 0 0 9.703505 0 -7.762804 Tm 20.

后,经过滤、洗涤,将所得产物在"5 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 150、200 和 300 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 5 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 /Ni- / /O 和 /Ni- / /O 和 /Ni- / /O。

利用 N/ <=[% : 射线衍射仪 (: J 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%表面及孔分析仪器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, /Ni- / /O 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 . 1 U 电化学工作站下完成。电解液为 3 M 的 J \* I , 金属铂电极为辅助电极, 1 g / 1 g \* 电极为参比电极, /Ni- / . - /O 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 J ) 约 % M B , 加入适量无水乙醇,超声溶解 % M P A 。按与粘结剂质量比 & e # 称取 /Ni- / . /O , 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 3 h 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 % M P A , 制得所需研究电极。电化学测试前,将研究电极在 3 M 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 A B C % 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 8 为 /Ni- / . /O 的 : J N 图谱。 /Ni- / . -

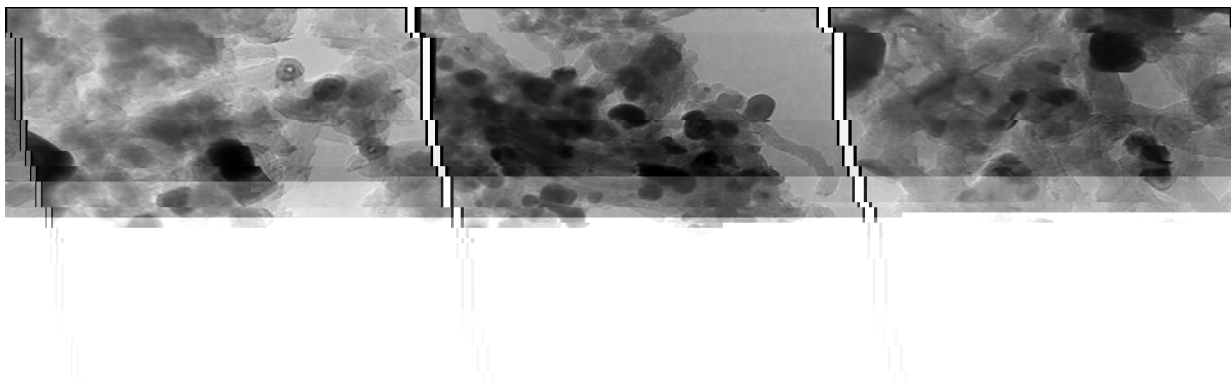


图 8 /Ni- / . /O透射电镜照片

图 9 (a) 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, /Ni- / . /O 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 % ~ 2 A M 的小中孔。其中, /Ni- / . /O 具

/O 和 /Ni- / . /O , 其在 ( \$ ! , ( ! ' ! 2 # , 2 ' , 3 2 , 3 ) ( , 3 2 & ' % j 角 的 衍 射 峰 对 应 为 α - /Ni 特 征 峰 ( 标 准 卡 片 \_ L N I ! 3 2 2 3 ) , 表 明 ! 和 2 h 温 度 下 , 前 驱 体 热 解 反 应 形 成 六 方 晶 形 的 α - /Ni 。 3 h 下 制 备 的 /Ni- / . /O , 除 了 α - /Ni , 有 β - /Ni 和 /Ni 形 成 , 暗 示 升 高 热 处 理 温 度 使 /Ni 从 α 相 向 β 相 转 化 。 /Ni 主 要 存 在 两 种 晶 型 , α - /Ni 和 β - /Ni , 前 者 为 金 属 性 , 后 者 为 绝 缘 性 [ 2 ] 。 作 为 电 极 材 料 α - /Ni 更 具 优 势 。

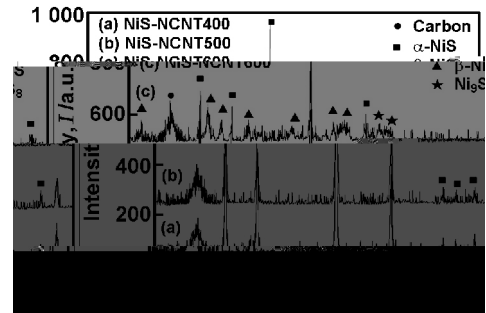


图 9 /Ni- / . /O 复合材料 : J N 谱

图 10 为 /Ni- / . /O 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 : J N 分析证实 ! 下 , 前 驱 体 热 解 生 成 α - /Ni , 但 在 该 温 度 下 前 驱 体 热 解 反 应 慢 且 炭 化 不 完 全 , 形 成 的 /Ni- / . /O 样 品 中 /Ni 晶 体 粒 子 数 量 少 , 且 粒 径 大 。 2 h 时 , 前 驱 体 热 解 反 应 加 快 , /Ni 形 核 速 率 增 大 , 导 致 /Ni- / . /O 中 形 成 的 /Ni 粒 子 数 量 显 著 增 多 且 粒 径 明 显 减 小 。 当 温 度 升 至 3 h 时 , 前 驱 体 热 解 炭 化 过 程 中 , 可 能 1 的 烧 蚀 加 剧 , 导 致 生 成 /Ni 的 反 应 减 弱 , 从 而 产 物 /Ni 粒 子 数 量 明 显 减 少 , 同 时 , α - /Ni 向 β - /Ni 转 变 , 且 有 新 相 /Ni 形 成 。

图 10 为 /Ni- / . /O 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 : J N 分析证实 ! 下 , 前 驱 体 热 解 生 成 α - /Ni , 但 在 该 温 度 下 前 驱 体 热 解 反 应 慢 且 炭 化 不 完 全 , 形 成 的 /Ni- / . /O 样 品 中 /Ni 晶 体 粒 子 数 量 少 , 且 粒 径 大 。 2 h 时 , 前 驱 体 热 解 反 应 加 快 , /Ni 形 核 速 率 增 大 , 导 致 /Ni- / . /O 中 形 成 的 /Ni 粒 子 数 量 显 著 增 多 且 粒 径 明 显 减 小 。 当 温 度 升 至 3 h 时 , 前 驱 体 热 解 炭 化 过 程 中 , 可 能 1 的 烧 蚀 加 剧 , 导 致 生 成 /Ni 的 反 应 减 弱 , 从 而 产 物 /Ni 粒 子 数 量 明 显 减 少 , 同 时 , α - /Ni 向 β - /Ni 转 变 , 且 有 新 相 /Ni 形 成 。

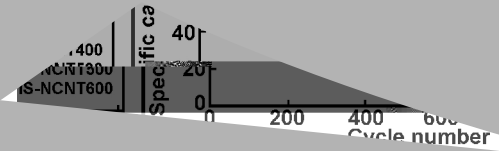
显示表现在高  
容计算式

表面 其 放

复合材料的氮气吸  
分布曲线

SA = ZG + HP > A SG > HP > A  
/ / / OG = AS B J ! H > G GG  
+ DG > R / ? 1 - / / / OG

为 / ? 1 - / / / OG 在 3 M > S K I J \*  
曲线" 样品 . ) 曲线在电位范围 (2)  
现了一对对称的氧化还原峰! 其 在  
质中的氧化还原反应" 可以看 / . -  
化和还原峰电流较其它样品的高 该样  
强的赝电容行为! 这主要是因 / . -  
? 1 粒子粒径小且分布均匀! 结 对高  
集的特征! 使 / ? 1 能 献更





(3): 32%32 (?A. P?A66);

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,%33,% (3): 32%32 ;

[& ]! />G >D\_ J, K=A9 /! N; YR6FD6M654M FR6>E >R TP6MT-9 ZAS7A8: =HPTF?>A F! TP6MG>HP>AG [ ]; LPEQ] 6DB, &# \$, %&(3): %&(&%&(3);

[&2]! N\ !<!1, BG 6G <!UYMZSSS F>M!M6P>S: S6DF>A =A! =HPTF?>A F>M!HFR6 G4RT6 =A! >FR6! S6DF?A M6-6 [ ];LPEQ] 6DB, &#! , %#(8%): 3! (-3 2 ;

[&3]! Y?T G6A\_ K; CP6. =4TP6 =A! B>A! PE =HFR6 6BR =! T+EG F-6 [ ];LP6 6 O =AR =M F?>AG g < F6?>UAG =Z9F6G ?A1>9SG &#! :3&' ' ;

[& ]! 7AT?>4[!, , <>9A=? \_ ] 5; . >A=?! M6TP>ATG =! FR6 A-A-G-6 = (N M4FR6 =6 =H>=TP [ ]; UA! \_ /4M6-

<6P!YAB, %33#, ' #(#):&# &#3 ;

[& ]! @MM6M=A\_ ]7.J 6PA6! !K, J96AL!7, 6! =914R>T6 G6H6R6F6G4A-A>?AS6AF?>A [