

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($\text{Ni}(\text{DSD})_2$)为前驱体, 制备Ni-DSD/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 °C下, $\text{Ni}(\text{DSD})_2$ 热解反应生成 α -Ni₃S₂, 导致Ni-DSD/CNT复合材料形成, 但低温热解反应导致Ni₃S₂颗粒大, 且数量少。在300 °C下, 形成的 α -Ni₃S₂粒径小且数量增多。当温度升至400 °C时, α -Ni₃S₂向 β -Ni₃S₂转变, 且有新相NiS形成。其中300 °C制备的Ni-DSD/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.cnki.1000-0000.2023.00.0000

引言

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, 在移动通信、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

后,经过滤、洗涤,将所得产物在真空干燥箱中,得到粉末状产物。所得粉末状产物置于管式热处理炉中,在高纯氮气气氛中进行热处理。热处理温度分别为 200 °C 和 300 °C。热处理工艺为从室温以 2 °C/min 速率升温至目标温度,然后恒温 2 h,之后在氮气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 NiS-NCNT400、NiS-NCNT500 和 NiS-NCNT600。

利用 Nicolet Magik 射线衍射仪 (XRD)、JEOL JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的组成、结构和形貌。利用 Micromeritics ASAP 2020 表面及孔分析分析仪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, NiS-NCNT 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 0.1 M NaOH 电液工作站下完成。电解液为 3 M KOH 的 J*1, 金属铂电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, NiS-NCNT 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 (PVDF) 约 0.5 mg, 加入适量无水乙醇,超声溶解 5 min。按与粘结剂质量比 1:1 称取 NiS-NCNT, 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 24 h 干燥。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 MPa 压力下压片 1 min, 制得所需研究电极。电化学测试前,将研究电极在 3 M KOH 的 J*1 溶液中浸泡 24 h。循环伏安曲线测试电压范围 0~0.3 V, 扫描速率 5 mV/s。采用双电极体系,利用 ZAHNER 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。

2 结果与讨论

图 1 为 NiS-NCNT 的 XRD 图谱。NiS-NCNT

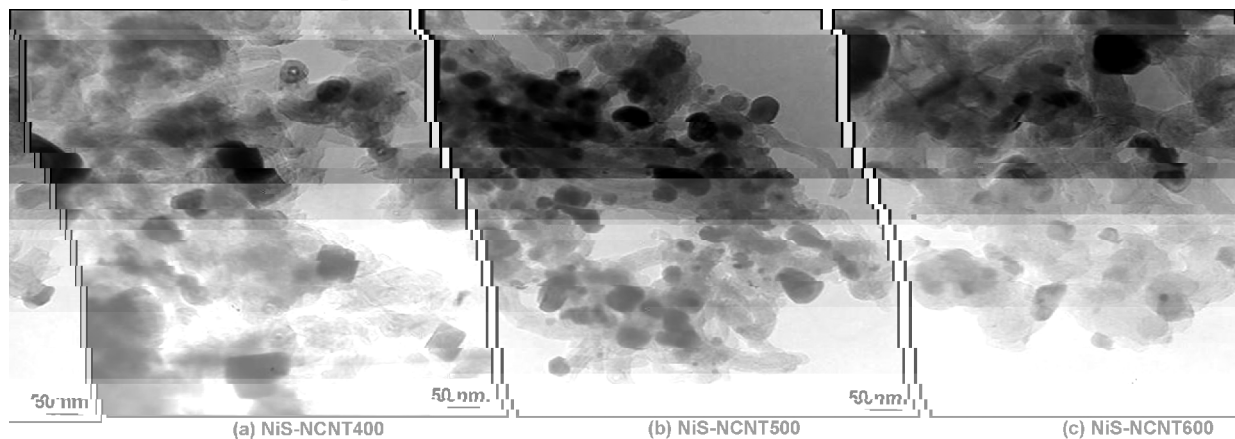


图 1 NiS-NCNT 透射电镜照片

图 2 为 NiS-NCNT 的氮吸脱附等温线, NiS-NCNT

图 2 (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, NiS-NCNT500 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 2 (b)) 分析,样品孔分布主要集中在孔径为 2~10 nm 的小中孔。其中, NiS-NCNT500 具

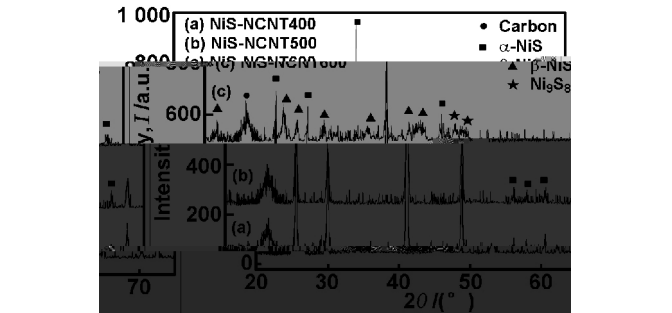


图 2 NiS-NCNT 复合材料 XRD 谱

图 3 为 NiS-NCNT 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 XRD 分析证实 200 °C 下, NiS-NCNT 前驱体热解生成 α-NiS,但在该温度下前驱体热解反应慢且碳化不完全,形成的 NiS-NCNT400 样品中 NiS 晶体粒子数量少,且粒径大。300 °C 时,前驱体热解反应加快, NiS 形核速率增大,导致 NiS-NCNT500 中形成的 NiS 粒子数量显著增多且粒径明显减小。当温度升至 400 °C 时,前驱体热解碳化过程中,可能 NiS 的烧蚀加剧,导致生成 NiS 的反应减弱,从而产物 NiS 粒子数量明显减少,同时, α-NiS 向 β-NiS 转变,且有新相 Ni3S2 形成。

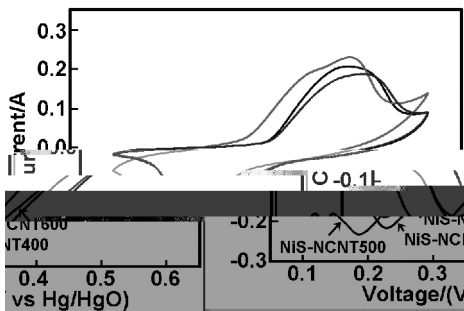
有最高的小中孔体积!而 /?1-./ /O3\$\$ 的小中孔体积明显低于其它两个样品" 小中孔有利于电解质的浸润和扩散!因此有利于发挥 /?1 的赝电容行为" 进一步比表面积分析表明!/?1-./ /O1\$\$#/?1-./ /O2\$\$ 和 /?1-./ /O3\$\$ 比表面积依次为 #;\$"!##;# 和 "2! M"\$8" /?1-./ /O2\$\$ 具有最高的比表面积!其有利于为反应提供更多的活性表面"



图(! /?1-./ /OG 复合材料的氮气吸附脱附等温线和 B_1 孔径分布曲线

58 (/F+86A =ZG+HP>A 56>HP>A 7GFP6MG >R /?1-./ /OG =AS B_1 ! H+4 008 SG+Z4F>A T4+DG>R/?1-./ /OG

!! 图! 为 /?1-./ /OG 在 3 M\$KIJ * 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-./ . /O2\$\$ 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-./ . /O2\$\$ 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! . ET9!D9=MV6+BT4+DG>R/?1-./ /OG !! 图2为样品在 \$& 7\$8 电流下的充放电曲线" 样品 /?1-./ /O2\$\$ 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

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

!! /?1-./ /O1\$\$#/?1-./ /O2\$\$#/?1-./ /O3\$\$ 首次充放电的比电容依次为 # 2!&(((和 88 %5\$8! 样品中 /?1-./ /O2\$\$ 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" 2\$\$ h 热处理获得的 /?1-./ /O2\$\$ 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"

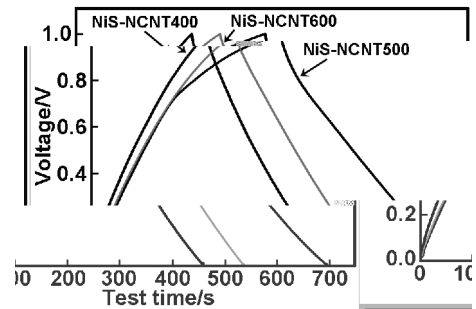


图2! /?1-./ /OG 充放电曲线

582. P+86SGP+86T4+DG>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-./ /O1\$\$#/?1-./ /O2\$\$#/?1-./ /O3\$\$ 的比容量分别衰减至 ' (! 88# 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"

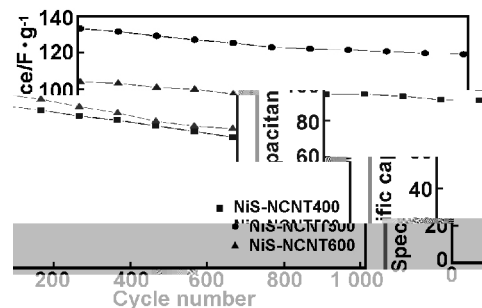


图3! /?1-./ /OG 复合材料比电容随充放电循环变化曲线

583 1H+7R!T+H+7F>R /?1-./ /OGG-M+86 \7P TP+86SGP+86TET9G

(! 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 & 88! %/%/?1 ' 热解!制备 /?1 与氮掺杂碳纳米管复合材料 /?1-./ /OG" 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, 1 和 2 h 下热处理导致形成 α - γ 负载的 γ - γ / O₂ 复合材料, 而 3 h 下, α - γ 向 β - γ 转变, 且有新相 γ 形成。其中, 2 h 下处理得到的 γ - γ / O₂ 具有较高的比表面积, γ 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 $5/8$ 电流密度下时, 其比电容达到 $8/5$, 经过 $8/5$ 次循环后, 比电容量保留其初始容量的 $3/4$ 。

参考文献:

[1] N. K. NABIC, . AB JB. G. . ZAA-MFG-GR-SDATG 668 TADGA-AS G->G; 1M-%& " : &(\$&33;

[2] C>S! J,] E-AI * ;] G6R H>86G >A AF->8AT=>ZAG-4F4GSGGAS R-! 4G?A 668-AS G4F?A-Z9FE-+HPT-F?AG; YAG-!YAD->AM6F-9TT6AT6. %& , ' : &8%8! #;

[3] C=AB : , 14A, .] >F! L, G-9, I 6G->F>M.S.H.8=HPAD MF6?G; GAF6G H->6FG-AS +HPT-F?AG; . P6MT-9] 6G! 1>T6E. %& , ' (: ' \$3 ' \$# ' ;

[4]] 4AI NP-AZ, C=AB. P6E=AS; NDS+M6R RT=>ZAG6F->SGIMFG-9R-! G4G-T+HTF+; L>\G! O6PA-9>E. %&2. (#(#): %&% .%&% (?A. P6G); 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, %&2. (#(#): %&% .%&% ;

[5] 7AB. : 41, K! K, G-9, . =>ZAA-AF4G-T>F6S\7F=AF->8AS+8T=>ZAG6G-ASFG6P-ATG 66F->TP6M. T-9T+HTF-AT6; _>4A-9>R <F6?G. P6RG-E! 7, %& , &: ' %&% ' %&% ;

[6] CG_ : ?A, , K!, =>, G-9 /? GR=MZ-GGHPH-E+>8 78T>M+GF6RM: =AG! +>F6F-\>S G-Z8 66F-F->SGR-! G4G-T+HTF>G; /6! _>4A-9>R. P6RG-E. %& , (' : ((' -(! &

[7] 1>AB! =>MAB.] =A! 5-A. 5-A! 49. G-9, UAGF4PES->FG+M-9GAF6G>R. <1/<A* % AA-T>M+GF6-AS FG 66F->TP6MT-9H6R+M-AT6; _>4A-9>R 54TF-A-9<F6?G. %&2. ! 3(%): %&% .%&% (?A. P6G); 宋海明, 冉! 奋, 范会利, 等; 原位水热合成 γ - γ / O₂ 纳米复合材料及其电化学性能研究; 功能材料, %&2. ! 3(%): %&% .%&% ;

[8] ! , 4F!) , <?4=!/ ; I 8R! H6R+M-AT6 66F->TP6MT-9G4 H6T+HTF>! R>M 66F->TP6MT-92 GAF6G 668 R-! G-4F4G H-9E-A9A6; <F6?G. %&3, 35 (8): & 33 & 3#;

[9] @P4IO, C-AB@. NAB 16187(4) T1%4-1 T16-247979 Tm 108.809517 9399082381 [86187(;)] TJ /F149-T1-1 1 Tf 0 Tr 8.247979 0

P>9\IGFGGR-! P8R! H6R+M-AT6 G4G-T+HTF>G_ F3-T1-1 Tf 0
] 1. ! 7SD-ATG %&&, &: (# -! \$\$;
562948503455437924: 110812473(9)9302432475719(4)9623639780(6)8247058
61622255750(58829646)(P)6220-5578(4)0.0583281T3[(6)5511(+1)533T(52479)T0 0.8328

(3): 32%32 (7A. P?A66);

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

张! 征,刘! 更,刘天祥, 等;计算材料科学中桥域多尺 [&]! @MM6+M-A_!7·J6PA6! !K, J99AL!7, 6!\$914R-T6

度方法的若干进展 []; 计算力学学报, %\$\$3, 32(3)F 1 65- T 64-10P76-0A-A85G47A!E 9008. 2479790- 6. 532%32 ;

[&]! />G>D_!J, K=A9 /!N; YR6FD6M654M F?6=F!R -T!1-111!T!1 97648T(D! 9) T9 (/F4528(-F)1575(T!)8T29
TP6MT-9 ZAS7A8: =HPT-F95 82P6M66+P!AG0E!; 247979008. 2479790- 8. 2479790#5. 28235280
LPEG] 6!B, 3# \$, %&! 3!D!R(24(7979008. 2479790- 7. 83558#9. 31764293. 2148257

[&2]! N\!<!1, BG6G<!UYMZSSS=F>M!M6P>S: S6DF>A
=A9+HPT=F>A F>M+HFG G4RT6 =A9+FG!S6BFG7A
M6-0_!LPEG] 6!B, &#! , %#(86):3!(-3 2 ;

[&3]&K:P? GA_!K; CP6. =4PE=A9!R=APE+HFG6BR+!T+EG
F=0_!;LPG6O=A9+M F>AG g <F6?9UAG-Z9FG
?A1>95G&#! :3&' ;

[&]! 7AT?4!!, , <>9A=? _! 5; . >A=FI M6P>ATG =FI F?6
A-A-G-6 = (N M4FG=6 =H>=TP []; UA! _! /4M6