

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¹,邢天宇²,赵小平²,李莉香¹,耿新¹,宋仁峰³,安百钢¹

(1.辽宁科技大学 化学工程学院,辽宁 鞍山 114051;

2.恒力石化大连有限公司,辽宁 大连 116318;3.鞍钢矿业集团,辽宁 鞍山 114014)

摘要: 采用惰性气氛热处理方法,以氮掺杂碳纳米管(NCNTs)为载体,二乙基二硫代氨基甲酸镍($C_{10}H_{20}N_2NiS_4$)为NiS前驱体,制备NiS-NCNTs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。400℃下, $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 热解反应生成 α -NiS,导致NiS-NCNTs复合材料形成,但低温热解反应导致NiS颗粒大,且数量少。500℃下,形成的 α -NiS粒径小且数量增多。当温度升至600℃时, α -NiS向 β -NiS转变,且有新相 Ni_9S_8 形成。其中500℃制备的NiS-NCNT500具有最高的利于离子传输的2~5 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: TQ152

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2017.09.010

0 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有利于电荷堆积的发达比表面积、适宜离子传输的孔结构和分布及良好的导电性,其多采用多孔碳材料^[1-5]。赝电容电容器主要基于法拉第反应储存电荷,通常要求活性材料具有快速且可逆性高的法拉第反应、提供高的电化学活性表面积,及良好的稳定性等特点。赝电容电容器的活性材料主要以金属氧化物尤其过渡金属氧化物或硫化物,及导电聚合物为主^[6-10]。

双层电容器充放电速率快和循环寿命高,但其比容量低。而赝电容电容器比容量高,但通常循环寿命低、比功率小。因此,开发兼具双电层和赝电容型特点的活性材料,对于研制高性能超级电容器具有重要意义。利用多孔碳材料发达比表面积和良好的导电性,将其与赝电容型活性材料复合,可有效增大赝电容型材料电化学活性表面,改善其充放电循环稳定性,同时,多孔碳材料可提供有效的电双层电容。在这方面,

碳纳米材料与金属氧化物复合材料、导电聚合物与多孔炭复合材料作为超级电容器活性材料,已被广泛研究,且复合材料展现出较单一材料优越的超级电容器性能^[11-13]。

过渡金属氧化物作为一类重要的赝电容型材料,其与碳纳米材料构成的复合材料超级电容器特性已被广泛研究报道。过渡金属硫化物也具有特殊的电子分子结构及电学性质,在锂离子电池、太阳能电池等电极材料领域具有良好的应用前景^[14-16]。而硫化镍作为基于法拉第反应的电极材料,能够提供高比容量^[9,17],但充放电循环稳定性差。本文利用氮掺杂碳纳米管良好亲水性、导电性、高比表面积等特点,通过将其与NiS复合,以期有效改善NiS循环稳定性,获得比电容和稳定性良好的超级电容器活性材料。

1 实验

以聚吡咯改性制备的氮掺杂碳纳米管(NCNTs)为载体,该NCNTs具有内碳纳米管为核,外多孔氮掺杂炭层为壳的特征结构^[5]。以含硫和镍元素的二乙基二硫代氨基甲酸镍($C_{10}H_{20}N_2NiS_4$)为前驱体,在高纯氮气气氛中,利用 $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 热解反应实现NiS在NCNTs表面沉积,制备NiS-NCNTs复合材料。

具体实验方法如下:称取一定量的 $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 溶于10 mL无水乙醇中。然后称取一定量NCNTs溶于15 mL无水乙醇中,超声分散均匀后,再将其加入乙醇分散的 $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 溶液中,真空搅拌8 h。之

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51672118);辽宁省高校创新团队资助项目(LT2014007);辽宁省教育厅资助项目(2016TSZD01)

收到初稿日期:2017-01-09

收到修改稿日期:2017-05-19

通讯作者:安百钢,E-mail: baigang73@126.com

作者简介:狄方(1991-),男,辽宁鞍山人,在读硕士,主要从事炭基材料制备及其储能研究。

后,经过滤、洗涤,将所得产物在 80 °C 下真空干燥 8 h,得到粉末状产物。所得粉末状产物置于管式热处理炉中,在高纯氮气中进行热处理。热处理温度分别为 400, 500 和 600 °C。热处理工艺为从室温以 5 °C/min 速率升温至目标温度,然后恒温 1 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 D/Max2400 X 射线衍射仪(XRD)、JEOL2010 透射电子显微镜(TEM)分析样品的组成、结构和形貌。利用迈克 ASAP2020 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, NiS-NCNTs 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 CHI604D 电化学工作站下完成。电解液为 6 mol/L 的 KOH,金属铂电极为辅助电极, Hg/HgO 电极为参比电极, NiS-NCNTs 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(SBR)约 20 mg,加入适量无水乙醇,超声溶解 10 min。按与粘结剂质量比 1:9 称取 NiS-NCNTs,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 60 °C 干燥 4 h。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,在自动压机上以 5 MPa 压力下压片 2 min,制得所需研究电极。电化学测试前,将研究电极在 6 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 24 h。循环伏安曲线测试电压范围 0~0.6 V,扫描速率 20 mV/s。采用双电极体系,利用 Arbin BT 2000 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-NCNTs 的 XRD 图谱。NiS-NC-

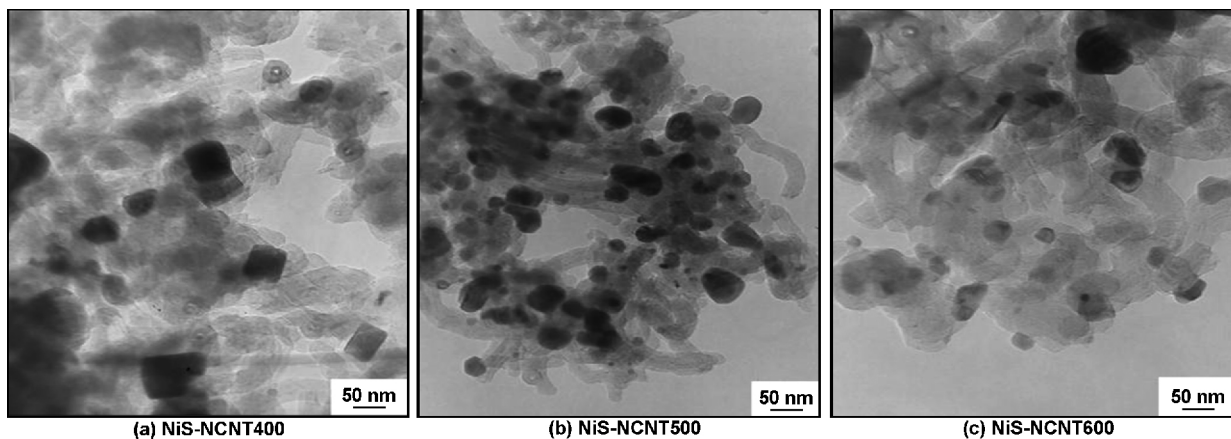


图 2 NiS-NCNTs 透射电镜照片

Fig 2 TEM images of NiS-NCNT400, NiS-NCNT500 and NiS-NCNT600

图 3(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

NT400 和 NiS-NCNT500,其在 30.4, 34.7, 45.9, 53.7, 60.5, 62.3, 65.1 和 72.7°角的衍射峰对应为 α -NiS 特征峰(标准卡片 JCPDS 65-5762),表明 400 和 500 °C 温度下, $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 前驱体热解反应形成六方晶形的 α -NiS。26.2°为 C(002)衍射峰。600 °C 下制备的 NiS-NCNT600,除了 α -NiS,有 β -NiS 和 Ni_9S_8 形成,暗示升高热处理温度使 NiS 从 α 相向 β 相转化。NiS 主要存在两种晶型, α -NiS 和 β -NiS,前者为金属性,后者为绝缘性^[18]。作为电极材料 α -NiS 更具优势。

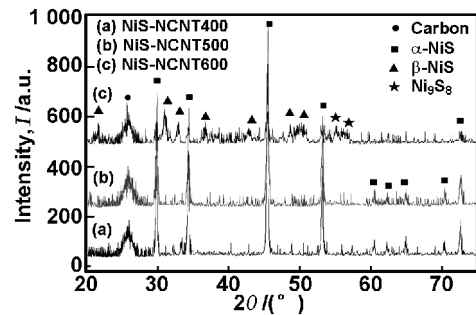


图 1 NiS-NCNTs 复合材料 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of NiS-NCNT400, NiS-NCNT500 and NiS-NCNT600

图 2 为 NiS-NCNTs 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 400 °C 下 $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ 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。500 °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 600 °C 时,前驱体热解碳化过程中,可能 S 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 Ni_9S_8 形成。

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 3(b))分析,样品孔分布主要集中在孔径为 2~5 nm 的小中孔。其中, NiS-NCNT500 具

有最高的小中孔体积,而 NiS-NCNT600 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 NiS 的赝电容行为。进一步比表面积分析表明, NiS-NCNT400、NiS-NCNT500 和 NiS-NCNT600 比表面积依次为 90.8、99.9 和 85.7 m²/g。NiS-NCNT500 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。

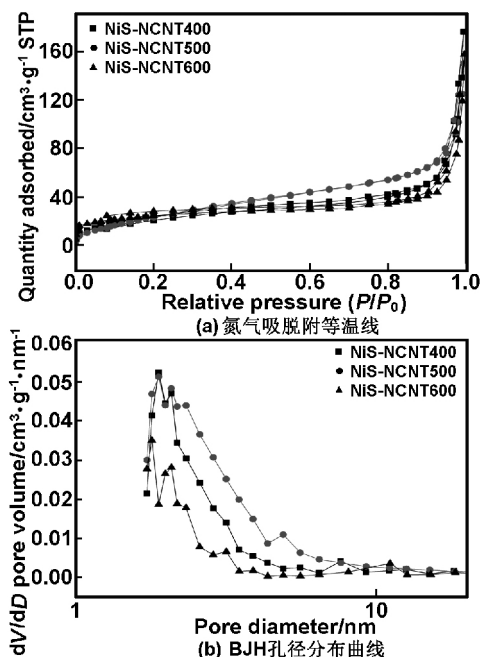


图3 NiS-NCNTs 复合材料的氮气吸脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线

Fig 3 Nitrogen absorption desorption isotherms of NiS-NCNTs and BJH pore size distribution curves of NiS-NCNTs

图4为 NiS-NCNTs 在 6 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线。样品 CV 曲线在电位范围 0.2~0.5 V 区间都出现了一对对称的氧化还原峰,其源于 NiS 在碱性电解质中的氧化还原反应。可以看出, NiS-NCNT500 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 NiS-NCNT500 中 NiS 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 NiS 能够贡献更多的赝电容。

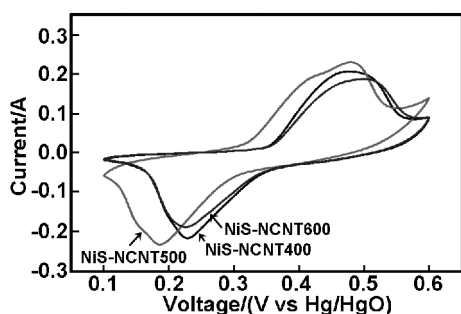


图4 NiS-NCNTs 循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammetry curves of NiS-NCNTs

图5为样品在 0.1 A/g 电流下的充放电曲线。样品 NiS-NCNT500 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

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

NiS-NCNT400、NiS-NCNT500、NiS-NCNT600 首次充放电的比电容依次为 94.5、133.3 和 104.2 F/g, 样品中 NiS-NCNT500 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。500 °C 热处理获得的 NiS-NCNT500 较其它样品具有均匀分散且晶粒小的 NiS,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 NiS 的赝电容能够得到更好的发挥。

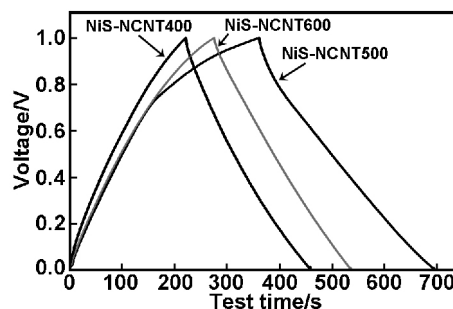


图5 NiS-NCNTs 充放电曲线

Fig 5 Charge-discharge curves of NiS-NCNTs

图6为 NiS-NCNTs 比电容随充放电循环变化曲线。经 1 000 次充放电循环后, NiS-NCNT400、NiS-NCNT500、NiS-NCNT600 的比容量分别衰减至 73、119 和 79 F/g,容量保持率分别为 77%、89%和 76%。NiS-NCNT500 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。NiS-NCNT500 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。

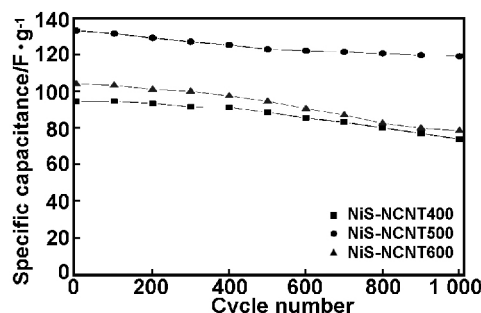


图6 NiS-NCNTs 复合材料比电容随充放电循环变化曲线

Fig 6 Specific capacity of NiS-NCNTs samples with charge-discharge cycles

3 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(C₁₀H₂₀N₂NiS₄)热解,制备 NiS 与氮掺杂碳纳米管复合材料 NiS-NCNTs。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,400和500℃下热处理导致形成 α -NiS负载的NiS-NCNTs复合材料,而600℃下, α -NiS向 β -NiS转变,且有新相 Ni_9S_8 形成。其中,500℃下处理得到的NiS-NCNT500具有较高的比表面积,NiS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0.1 A/g电流密度下时,其比电容达到133 F/g,经过1 000次循环后,比电容量保留其初始容量的89%。

参考文献:

- [1] Dai L, Dong W, Cang J B, et al. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage[J]. *Small*, 2012, 8: 1130-1166.
- [2] Wood K, Ryan O. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7: 1212-1249.
- [3] Wang X, Sun G, Routh P, et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications [J]. *Chemical Review Society*, 2014, 73: 7067-7098.
- [4] Ruan Dianbo, Wang Chengyang. Development of carbon electrode material for supercapacitor[J]. *Power Technology*, 2015, 39(9): 2024-2027(in Chinese).
阮殿波,王成扬.超级电容器用电极材料的研究进展[J].*电源技术*, 2015, 39(9): 2024-2027.
- [5] An B, Xu S, Li L, et al. Carbon nanotubes coated with a nitrogen-doped carbon layer and its enhanced electrochemical capacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 7222-7228.
- [6] Wei J, Xing G, Li Gao, et al. Nickel foam based polypyrrole-Ag composite film: a new route toward stable electrodes for supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37: 337-341.
- [7] Song Haiming, Ran Fan, Fan Huili, et al. In-situ hydrothermal synthesis of CMS/MnO₂ nanocomposites and its electrochemical performance [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(2): 2124-2128(in Chinese).
宋海明,冉 奋,范会利,等.原位水热合成 CMS/MnO₂ 纳米复合材料及其电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(2): 2124-2128.
- [8] Gupta V, Miura N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline [J]. *Material Letters*, 2006, 60 (12): 1466-1469.
- [9] Zhu T, Wang Z, Ding S, et al. Hierarchical nickel sulfide hollow spheres for high performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2011, 1: 397-400.
- [10] Zhang X, Yu P, Zhang H, et al. Rapid hydrothermal synthesis of hierarchical nanostructures assembled from ultrathin birnessite-type MnO₂ nanosheets for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 523-529.
- [11] Chen S, Zhu J, Wu X, et al. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors [J]. *ASC Nano*, 2010, 4(5): 2822-2830.
- [12] Nam K W, Kim K H, Lee E S, et al. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(2): 642-652.
- [13] Hughes M, Shaffer M S P, Renouf A C, et al. Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(5): 382-385.
- [14] Keigo A, Hirokazu K, Akitoshi H, et al. Synthesis of nanosized nickel sulfide in high-boiling solvent for all-solid-state lithium secondary batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 2987-2990.
- [15] Geng H, Kong S, Wang Y, NiS nanorod-assembled nano flowers grown on graphene: morphology evolution and Li-ion storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 15152-15158.
- [16] Wang X, Batter B, Xie Y, et al. Highly crystalline, small sized, monodisperse α -NiS nanocrystal ink as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 15905-15912.
- [17] Singh A, Alexander J, Robert C, et al. High electrochemical performance in asymmetric supercapacitors using MWCNT/nickel sulfide composite and graphene nanoplatelets as electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 6723-16730.
- [18] Trahan J. X-ray diffraction measurements on metallic and semiconducting hexagonal NiS[J]. *Physical Review B*, 1970, 2: 2859-2862.

(下转第 09073 页)

- (6): 652-658(in Chinese).
- 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[J].计算力学学报,2006,23(6):652-658.
- [14] Norskov J K, Lang N D. Effective-medium theory of chemical binding: application to chemisorptions [J]. Phys Rev B, 1980, 21(6): 2131-2136.
- [15] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method; derivation and application to impurities, surface, and other defects in metals[J]. Phys Rev B, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [16] Ericksen J L. The Cauchy and Born hypotheses for crystals[J]. Phase Transformations & Material Instabilities in Solids, 1984: 61-77.
- [17] Anciaux G, Molinari J F. Contact mechanics at the nanoscale, a 3D multiscale approach[J]. Int J Numer Meth Eng, 2009, 79(9): 1041-1067.
- [18] Zimmerman J A, Kelchner C L, Klein P A, et al. Surface step effects on nanoindentation[J]. Phys Rev Lett, 2001, 87: 165507.
- [19] Tucker G J, Foiles S M. Quantifying the influence of twin boundaries on the deformation of nanocrystalline copper using atomistic simulations[J]. Int J Plasticity, 2015, 65: 191-205.
- [20] Tucker G J, Zimmerman J A, McDowell D L. Continuum metrics for deformation and microrotation from atomistic simulations: application to grain boundaries[J]. Int J Eng Sci, 2011, 49(12): 1424-1434.
- [21] Zimmerman J A, Bammann D J, Gao H. Deformation gradients for continuum mechanical analysis of atomistic simulations[J]. Int J Solids Struct, 2009, 46(2): 238-253.

Effects of indenter depth and velocity in nano-Cu film scratch process using multiscale method

GUI Junmin, NI Yushan

(Department of Aeronautics and Astronautics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The surface scratch processes of nano-Cu film at different depths and velocities have been simulated by using bridging domain method. Firstly, both of the friction force and the system deformation energy increase obviously with the rise of indenter depth, while changing the friction velocity has little effect. Secondly, statistical analysis for the numbers of dislocation atoms shows that the indenter depth has a significant effect on the occurrence of dislocation in the friction process. The number of dislocation atoms increases significantly with the rise of indenter depth. The contributions of different deformation mechanisms to the total strain are quantitatively analyzed. The influences of indenter depth on the strain contribution are discrepant for different deformation mechanisms. The performance of FCC strain decreases with the rise of indenter depth and the contributions of dislocation and twinning atoms are less affected by the change of depth. Lastly, the friction velocity has almost no impact on micro-deformation mechanisms such as dislocation and twinning, which is consistent with the results of the friction force and the system deformation energy.

Key words: bridging domain method; quantitative statistics; nano-friction; dislocation

(上接第 09066 页)

Preparation and supercapacitor performance of NiS-NCNTs composite

DI Fang¹, XING Tianyu², ZHAO Xiaoping², LI Lixiang¹,
GENG Xin¹, SONG Renfeng³, AN Baigang¹

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Hengli Petrochemical (Dalian) Ltd., Dalian 116318, China;

3. Ansteel Mining Engineering Corporation, Anshan 114004, China)

Abstract: The composite NiS-NCNTs was prepared by using the nitrogen doped carbon nanotubes (NCNTs) and the $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ as the support and the precursor of NiS, respectively, through the heat treatment method. The influence of treatment temperature on the morphology, structure, texture and supercapacitor performance of the composite materials was investigated. At 400 °C, the pyrolysis of $C_{10}H_{20}N_2NiS_4$ results into the formation of α -NiS, and thus the composite of NiS-NCNTs was formed. However, the small amount of NiS with large particle size is produced at 400 °C since the low temperature. At 500 °C, the size of NiS become smaller and its amount increases. At 600 °C, the α -NiS transforms to β -NiS and the new phase of Ni_9S_8 formed. The NiS-NCNT500 prepared at 500 °C owns the highest volume of mesopores with size of 2-5 nm, facilitating ion transport, and the largest specific surface area for charge accumulation. Therefore, as the electrode materials of supercapacitor, it exhibits a high specific capacitance and good durability of charge-discharge cycles.

Key words: nitrogen doped CNTs; NiS; supercapacitor