

P123 对多孔 TiN 粉体孔结构及电化学性能的影响

Effect of P123 on pore structure and electrochemical performance of porous TiN powders

呼世磊^{1,2}, 刘 盼^{1,2}, 崔 焱^{1,2}, 倪 洁³, 吕东风^{1,2}, 魏恒勇^{1,2}, 卜景龙^{1,2}

(1 华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063009;

2 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063009;

3 同济大学 汽车学院, 上海 200092)

HU Shi-lei^{1,2}, LIU Pan^{1,2}, CUI Yi^{1,2}, NI Jie³, LYU Dong-feng^{1,2},

WEI Heng-yong^{1,2}, BU Jing-long^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 2 Hebei Provincial

Key Laboratory of Inorganic Non-metallic Materials, Tangshan 063009, Hebei,

China; 3 College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 200092, China)

摘要: 以四氯化钛为钛源, P123 为模板剂, 氰胺为稳定剂, 采用溶胶-凝胶法制备多孔 TiO₂ 粉体, 再经 900℃ 氨气还原氮化得到多孔 TiN 粉体。通过 XRD, SEM, BET, TEM 和 SAXD 等表征粉体物相组成与微观结构, 并采用循环伏安法、交流阻抗法和恒流充放电法测试其电化学性能。结果表明: 合成粉体颗粒近似球形, 为立方 TiN 相。相比之下, 引入 P123 时所合成粉体中孔径尺寸为 10~50nm 的介孔数量增加, 并存在孔径大小为 2~3nm 的微小孔道, 同时孔道结构有序性有所提高, 这有助于提升 TiN 粉体的电化学性能。因此, 未加入 P123 合成 TiN 粉体的比电容仅为 81F·g⁻¹, 内阻 R_1 为 1.1Ω, 离子扩散阻抗 W_1 为 2.5Ω。引入 P123 合成 TiN 粉体的比电容提升到 95F·g⁻¹, R_1 和 W_1 均有所减小, 分别为 0.9Ω 和 0.06Ω。

关键词: 多孔 TiN 粉体; P123; 还原氮化; 电化学

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000533

中图分类号: TB34; O614.41⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)09-0093-08

Abstract: The porous TiO₂ powders were prepared by sol-gel method using titanium tetrachloride as titanium source, P123 as template agent and cyanamide as stabilizer agent, respectively. The porous TiN powders were synthesized *via* reduction and nitridation of the porous TiO₂ powders at 900℃ in NH₃. The phase composition and microstructure of the porous TiN powders were characterized by the XRD, SEM, BET, TEM and SAXD. The electrochemistry performance of the porous TiN powders was evaluated through the cyclic voltammetry, AC impedance and constant current charge-discharge techniques. The results show that the porous powders have approximate spherical particles with cubic TiN phase. Compared to the porous TiN powders without P123 adding, the mesopores with pore diameter range of 10-50nm increased in the porous TiN powders with P123 adding. There are also some pores with size range of 2-3nm. Meanwhile the porous TiN powders with P123 adding exhibit more ordered mesopores. This porous structure can improve the electrochemistry performance of the TiN powders. As a result, for the porous TiN powders without P123 adding, the specific capacitance is 81F·g⁻¹. The internal resistance R_1 is 1.1Ω, and the ion diffusion impedance W_1 is 2.5Ω. For the porous TiN powders with P123 adding, the specific capacitance is increased to 95F·g⁻¹, the R_1 and W_1 value are decreased to 0.9Ω and 0.06Ω, respectively.

Key words: porous TiN powder; P123; reduction and nitridation; electrochemistry

超级电容器作为一种新型储能装置,兼具普通电容器和化学电池的优点^[1],能量密度和功率密度高,循环寿命长、充放电速率快^[2-3]。电极材料性质是决定超级电容器性能的主要因素。近年来,由于过渡金属氮化物具有优良的导电性、化学稳定性等优点,逐渐成为超级电容器电极材料研究热点之一^[4]。例如,TiN具有优异的导电性($\approx 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$),同时Ti价态丰富使得TiN可以通过可逆的氧化还原反应展现出一定赝电容行为,从而拥有较大的比电容^[5-7],因此其可作为超级电容器电极材料。

多孔材料比表面积大,其众多微小规则有序的孔结构有利于荷电粒子快速扩散^[8-10],具有多孔结构的电极材料可提升其电化学性能,因此,如何获得具有多孔结构的TiN粉体已引起广泛关注。

例如,秦勇等^[11]以实心 SiO_2 微球为原料制得介孔 SiO_2 微球硬模板;然后将其与氰胺混合,通过聚合热反应获得介孔 C_3N_4 模板;再将钛酸四丁酯的乙醇溶液与 C_3N_4 模板混合在 N_2 气氛中煅烧,制备出介孔TiN纳米粉体。Jun等^[12]利用介孔氧化硅SBA-15为硬模板采用类似工艺得到介孔氮化碳模板,再将 TiCl_4 为钛源与介孔氮化碳模板混合,在流动的氮气中 800°C 热处理,制备出介孔TiN/C复合材料。Ramasamy^[13]以 TiCl_4 为钛源,乙醇为氧供体,有机嵌段聚合物F127($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$)为软模板剂,采用溶胶凝胶法合成出 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 的前驱体,先后在氮气和氨气中 700°C 热处理合成出具有均匀有序介孔的TiN-C纳米复合材料。但是,上述报道并未研究TiN材料作为超级电容器电极的电化学性能。

为此,本研究以 TiCl_4 为原料,有机嵌段聚合物P123($\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$)为模板剂,氰胺为稳定剂,采用溶胶-凝胶法制备多孔 TiO_2 粉体,再经氨气还原氮化得到多孔TiN粉体,研究P123引入对其孔结构和电化学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

四氯化钛(TiCl_4),阿拉丁试剂公司;乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$),天津市永大化学试剂有限公司;P123($\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$),Sigma-Aldrich试剂公司;二氯甲烷(CH_2Cl_2),国药集团化学试剂有限公司;氰胺,上海萨恩化学技术有限公司。上述试剂均为分析纯。氨气(纯度为99.999%)和氮气(纯度为99.99%),唐山市路北区万嘉气体经销处。

1.2 实验过程

将9.3mL无水乙醇与8.8mL四氯化钛先后加入广口瓶中,不添加模板剂P123或者加入1.0g模板剂P123,再加入30mL二氯甲烷,磁力搅拌10min使其完全溶解。将该混合溶液移入反应容弹中,置于 110°C 烘箱中保温38h引发凝胶化反应。得到的凝胶用二氯甲烷洗涤3次,然后真空干燥24h得到 TiO_2 干凝胶,再经 400°C 预煅烧保温30min,升温速率为 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,随炉冷却制得多孔 TiO_2 粉体。将0.95g氰胺和1.2g制备的多孔 TiO_2 粉体先后加入50mL无水乙醇中,磁力搅拌2h,然后于 80°C 烘箱中干燥24h。将干燥后的粉体放入管式炉中,在流动的 NH_3 气氛中经 900°C 还原氮化得到多孔TiN粉体,升温速率为 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保温2h,其余还原氮化过程操作见文献^[14]。

1.3 扣式电容的制备

将制备的多孔TiN粉体作为活性物质,与乙炔炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比16:3:1混合均匀后涂在泡沫镍上,于 80°C 干燥24h,利用压片机于10MPa下压制成型。利用两个相同的TiN电极片组装成LIR2032纽扣式对称型超级电容器,电解液为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液,采用水系隔膜,并测试其电化学性能。

1.4 样品的表征

采用D/MAX2500PC型X射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成;采用S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测粉体的形貌;利用JEM-2010型透射电子显微镜(TEM)观测粉体的形貌,并进行选区电子衍射分析(SAED);采用NOVA2200e型全自动比表面积分析仪(BET)测定粉体的吸附脱附曲线;采用Bede 1 system小角度X射线衍射仪(SAXD)测定粉体中孔的有序度;采用CHI604E电化学工作站和CT2001A蓝电电池测试系统利用循环伏安(CV)法、恒流充放电(CGD)法和交流阻抗(EIS)法对所合成多孔TiN粉体进行电化学性能表征。

2 结果与分析

2.1 多孔TiN粉体的物相组成与微观结构

以无水乙醇为氧供体,未引入以及引入1.0g模板剂P123制备的多孔 TiO_2 粉体在 900°C 还原氮化2h后得到两种多孔TiN粉体,其XRD图谱如图1所示。

由图1可知,未引入P123时还原氮化得到多孔粉体的XRD图谱中在 $2\theta = 36.618^\circ, 42.611^\circ, 61.840^\circ, 74.103^\circ$ 和 78.001° 处均出现了特征衍射峰,与PDF卡

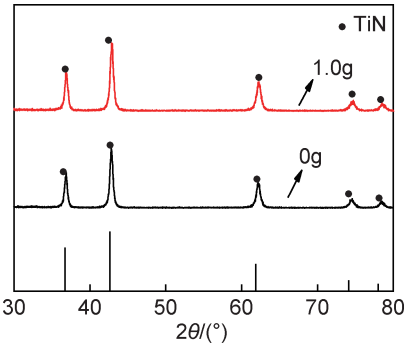


图 1 多孔 TiN 粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of porous TiN powders

片(No. 65-0715)对比,发现这些衍射峰归属于 NaCl 型立方 TiN 晶体,无杂质峰存在。根据谢乐公式(见式(1))计算得出样品的晶粒尺寸,发现 TiN 粉体的晶粒尺寸为 22nm。引入 P123 后制备多孔粉体中 TiN 晶体的特征衍射峰峰型尖锐,无其他杂质峰存在,表明产物为纯度较高的 TiN 粉体,按式(1)计算粉体的晶粒尺寸为 20nm,这说明引入 P123 对 TiN 粉体的物相纯度和晶粒尺寸基本没有影响。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

(1)

式中: K 为 Scherrer 常数, $K=0.89$; β 为衍射峰半高宽度; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, $\lambda=0.154056\text{nm}$ 。

为进一步观察未加入及加入 1.0g 模板剂 P123 所合成的多孔 TiN 粉体的微观结构,图 2 给出了上述两种多孔 TiN 粉体的 SEM 照片。如图 2(a)所示,不添加 P123 时所合成的 TiN 粉体多为细小近球形颗粒,团聚较为明显。由图 2(b)可以看出,加入 P123 时所合成的 TiN 粉体颗粒尺寸增加,形貌更接近球形,颗粒中存在较为明显的孔结构。这种多孔球形形貌的形成得益于软模板剂 P123 的引入,其具有亲水分子 EO 链段和疏水的 PO 链段,可以在溶胶体系中自组装成以疏水的 PO 链段为内核,以亲水的 EO 链段为外壳的球形胶束结构,进而得到近似球形的凝胶颗粒,经进一步热处理后形成了 TiN 球形颗粒。引入的 P123 还起到了造孔剂的作用,促进了 TiN 粉体中纳米孔结构的形成。这样的孔结构有利于电解液进入到粉体颗粒内部,从而增加电化学反应活性,提高电化学性能。

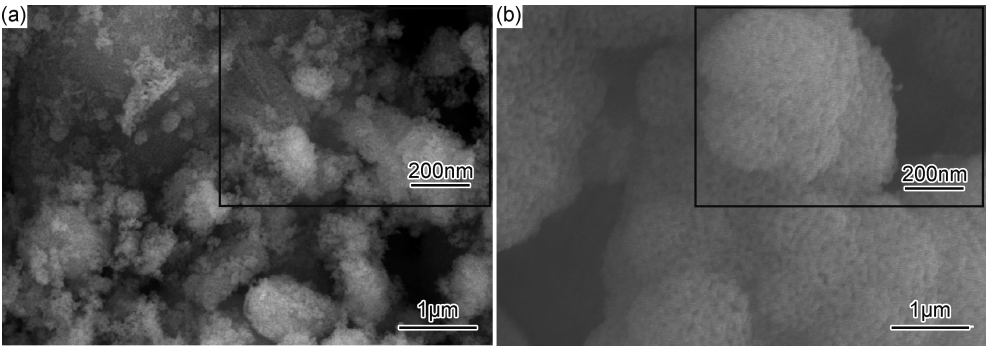


图 2 未添加 P123 (a) 与加入 P123 (b) 的多孔 TiN 粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of porous TiN powders without P123 adding (a) and with P123 adding (b)

为更好表征引入 P123 时所合成 TiN 粉体的形貌及孔结构特征,图 3 给出了其 TEM 照片及选区电子

衍射图。由图 3 可以看出,引入 P123 时所合成 TiN 晶粒发育良好,平均粒径为 28nm,同时存在较多由晶

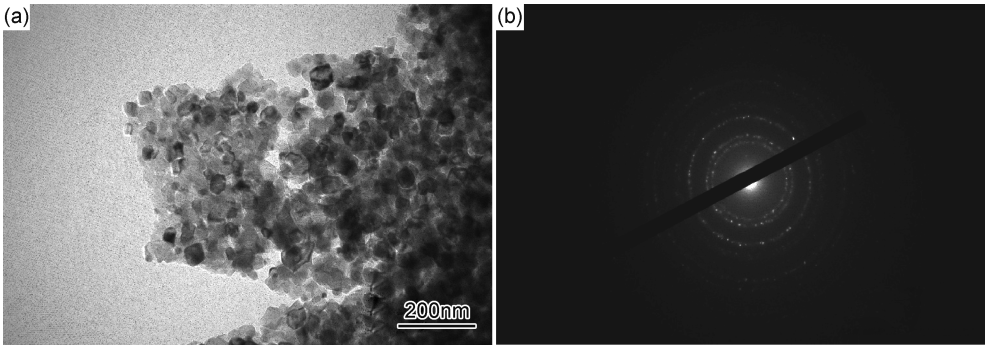


图 3 加入 P123 后多孔 TiN 粉体的 TEM 照片(a)及电子衍射图(b)
Fig. 3 TEM image(a) and electron diffraction pattern(b) of porous TiN powders with P123 adding

粒堆积而形成的纳米孔结构。此外,在样品的选区电子衍射图谱观察到明显的多晶衍射环,其对应于立方 TiN 晶体的特征衍射,这表明所合成粉体晶体发育较好。

此外,为了防止还原氮化过程中引入 P123 所形成的孔道结构的坍塌,在实验中使用了氰胺作为结构

稳定剂。液态氰胺分子较小能够通过孔道进入多孔 TiO₂ 粉体内部,在氨气还原氮化过程中,逐渐转变成氮化碳,然后氮化碳分解为具有约束矩阵形状的碳,起到支撑粉体孔道结构的作用,从而获得了多孔 TiN 粉体^[14],其作用过程示意图如图 4 所示。

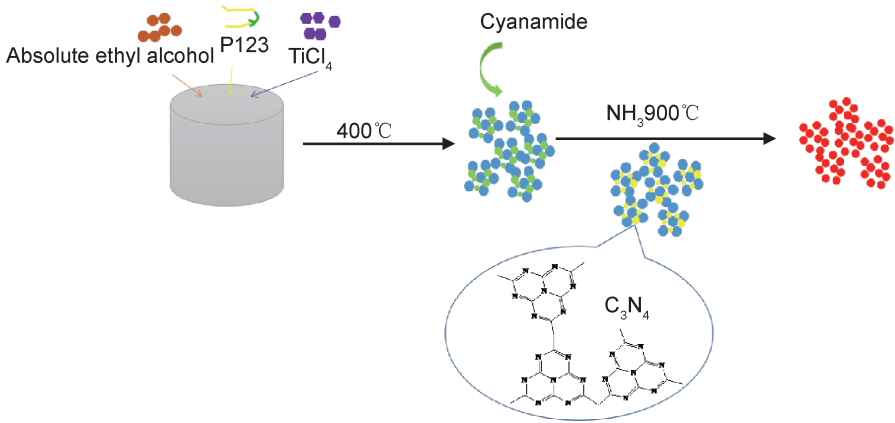


图 4 多孔 TiN 粉体形成过程
Fig. 4 Formation process of porous TiN powder

为了进一步表征引入 P123 对多孔 TiN 粉体孔结构的影响,图 5 给出了未引入及引入 P123 后所制得的

多孔 TiN 粉体的 N₂ 吸附脱附曲线和孔径分布图。由图 5(a)可知,未引入模板剂 P123 时合成的 TiN

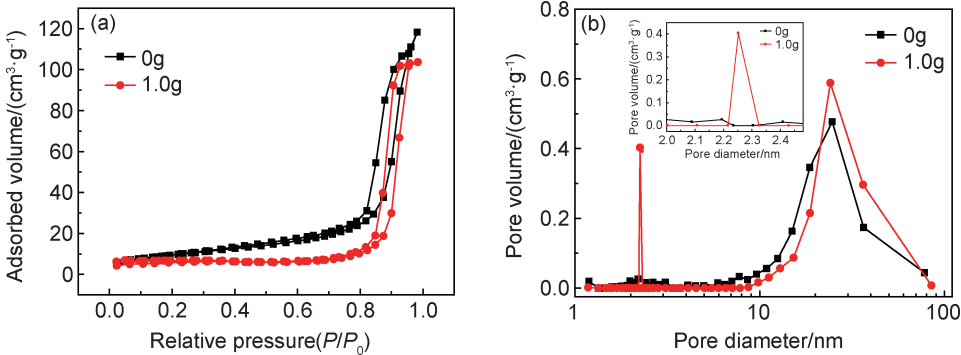


图 5 多孔 TiN 粉体的 N₂ 吸附脱附等温线(a) 及 BJH 孔径分布曲线(b)
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption curves (a) and BJH pore size distribution (b) of porous TiN powders

粉体 N₂ 吸附-脱附等温曲线中,随着相对压力增加,低压区的吸附量逐渐增加,在相对压力为 0.8~1.0 的高压区,等温线出现明显的“突跃”现象,曲线形状属于 Langmuir IV 型等温曲线,回滞环形状为 H4 型,说明粉体具有夹缝状介孔孔道结构,形成的回滞环较窄说明孔径分布相对较窄。引入 1.0g P123 时合成的 TiN 粉体 N₂ 吸附脱附等温线中,在相对压力 P/P_0 较低

区,等温曲线为 I 型,且曲线斜率很小,这说明加入 P123 后合成的 TiN 粉体中存在孔径较小的孔结构。在相对压力 P/P_0 为 0.8 处均有“突跃”现象发生,此时吸附脱附等温线为 Langmuir IV 型,这说明制得的多孔 TiN 粉体中存在较多介孔。表 1 列出了上述两种多孔粉体的比表面积及孔结构参数。

由表 1 可知,加入 P123 合成的 TiN 粉体的比表

表 1 TiN 粉体的比表面积及孔结构特征参数

Table 1 Specific area and pore structure characteristics of porous TiN powders

P123/g	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{mes}}+V_{\text{mac}})/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	R_{ave}/nm
0	34	0.183	0.010	0.173	22
1.0	27	0.172	0.011	0.161	24

面积略有降低,为 $27\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是,加入 P123 后所制得的 TiN 粉体中孔径尺寸为 $10\sim 50\text{nm}$ 介孔明显增多,同时存在较多孔径为 $2\sim 3\text{nm}$ 的微小孔结构,并具有较高的微孔孔容。粉体中介孔结构可为电解质离子提供快速扩散的通道,微孔结构可以起到双电层电化作用,所以,电解质离子在整个多级孔道中可较快地传输并发生电化学反应,这种复合结构更有利于电量存储^[15-16]。因此,引入 1.0g P123 有利于改善多孔 TiN 粉体的孔结构特性,从而提高其电化学性能。

为了进一步研究引入 P123 对多孔 TiN 粉体孔道有序度的影响,对上述两种多孔 TiN 粉体进行小角度 X 射线衍射(SAXD)测试,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,未引入 P123 制得粉体的小角 X 射线衍射图谱中无明显衍射峰,表明孔道形状复杂不规则,表明未形成有序的孔结构。而引入模板剂 P123 合成的 TiN 粉体,其小角 X 射线衍射图谱中在 $2\theta=0.3^\circ$ 处存在明显的小角衍射峰,峰型较尖锐,并在 $2\theta=0.39^\circ$ 附近存在肩峰,表明加入 P123 模板剂所制得的 TiN 粉体内部孔道发达且结构较为规则有序。因此,

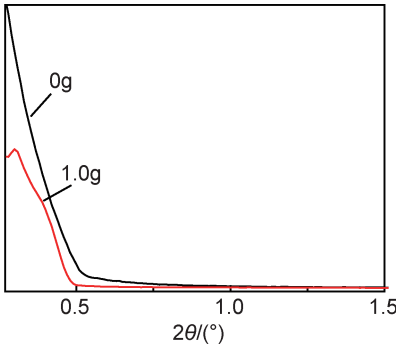


图 6 多孔 TiN 粉体的小角 X 射线衍射图谱
Fig. 6 SAXD patterns of porous TiN powders

引入 P123 有助于形成孔结构更为有序的多孔 TiN 粉体^[17]。

2.2 多孔 TiN 粉体的电化学性能

为进一步研究上述多孔 TiN 粉体的电化学性能,将其制备成扣式电池测试电化学性能,图 7 为制得的电池在电压范围为 $0\sim 0.8\text{V}$,扫描速率范围为 $10\sim 500\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。

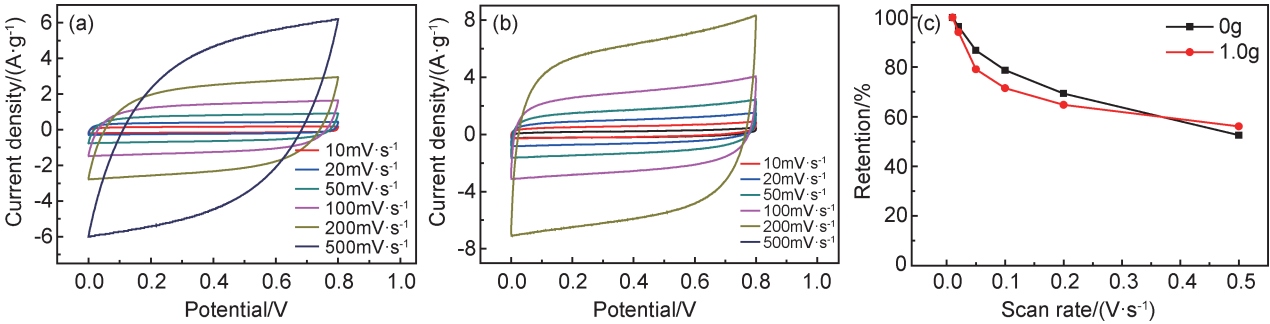
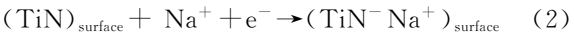


图 7 多孔 TiN 粉体的循环伏安及倍率曲线 (a)0g P123 循环伏安曲线;(b)1.0g P123 循环伏安曲线;(c)倍率性曲线
Fig. 7 CV and rate capability curves of porous TiN powders (a)CV curves of 0g P123;(b)CV curves of 1.0g P123;(c)rate capability curves

由图 7(a)可知,在扫描速率较低时, CV 曲线没有出现峰值,表明没有发生氧化还原反应,这是双电层电容器的特征。但是, TiN 作为过渡金属氮化物不同于没有价态的转变碳基材料,其表面较易发生极化反应,在电极/电解液表面对离子会表现出强大的亲和性。可能是因为在这个窗口电压范围内电极的电离状态是相对稳定的,为此, CV 曲线上没有明显的氧化还原峰^[18]。不过,阴离子/阳离子也可能通过式(2)所示的化学吸附脱附反应过程来完成电荷的存储,这说明该电容器可能是由双电层电容和赝电容共同组成的^[17]。随着扫描速率的增大,平台电流都随之变大,关于零电流处对称,出现了不同程度地偏移矩形的现象。这是由于在扫描速率增大后影响电解液中离子的扩散速率,使得参加反应的面积变小造成的。



由图 7(b)可以看出,当引入 P123 后,样品的 CV 曲线接近矩形,而且在相同的扫描速率之下,其平台电流变大。这是由于加入 P123 后制得的多孔 TiN 粉体具有孔径为 $2\sim 3\text{nm}$ 和 $10\sim 50\text{nm}$ 的孔道结构,这种复合孔结构使得带电离子在孔中的迁移阻力减小,离子转移电荷能力提升,有助于离子的运输和电量的存储,因此其电化学性能得以提高^[19]。

图 7(c)为多孔 TiN 粉体通过 CV 测试的结果按照式(3)计算出其比电容而得到的倍率性曲线。

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} IdV}{m \cdot v \cdot (V_2 - V_1)} \quad (3)$$

式中: m 为活性物质的质量; v 为扫描速率; V_1 和 V_2 分别是测试过程中的电势窗口低压和高压值; I 为测

试过程中的电流^[20]。

可以发现,引入模板剂 P123 对于样品的倍率性影响不大。这可能是由于倍率性主要取决于材料本身的电导率,从 XRD 数据可以看出,引入 P123 对产物的物相基本没有影响,均为立方 TiN 相,因此模板剂 P123 的加入对于样品的倍率性影响很小。

图 8 为采用多孔 TiN 粉体所制备电池的恒电流充放电(GCD)曲线。充放电电压范围为 0~1V,电流密度从 20mA·g⁻¹增加到 1000mA·g⁻¹,GCD 曲线上时间跨度与电流密度均成反比且曲线形状呈现出高度的对称性,这说明该样品具有很好的化学可逆性。

根据 GCD 曲线可以通过式(4)计算多孔 TiN 粉体的比电容。

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

(4)

式中: I 为电流; Δt 为放电时间; ΔU 为对应放电时间下的电势差; m 为活性物质的质量^[19]。

如图 8 所示,随着电流密度增大,样品的比电容减小,当电流密度为 20mA·g⁻¹时,样品的比电容值最大。其中,未引入模板剂 P123 制备多孔 TiN 粉体的比电容为 81F·g⁻¹,加入模板剂 P123 后制备多孔 TiN 粉体的比电容增大为 95F·g⁻¹。这是因为后者存在有序多级孔结构,有利于 TiN 电极材料与电解液的充分接触发生电化学反应,促进充放电反应进行。因此,引入模板剂 P123 后制备的多孔 TiN 粉体具有较高的比电容和良好的充放电性能。

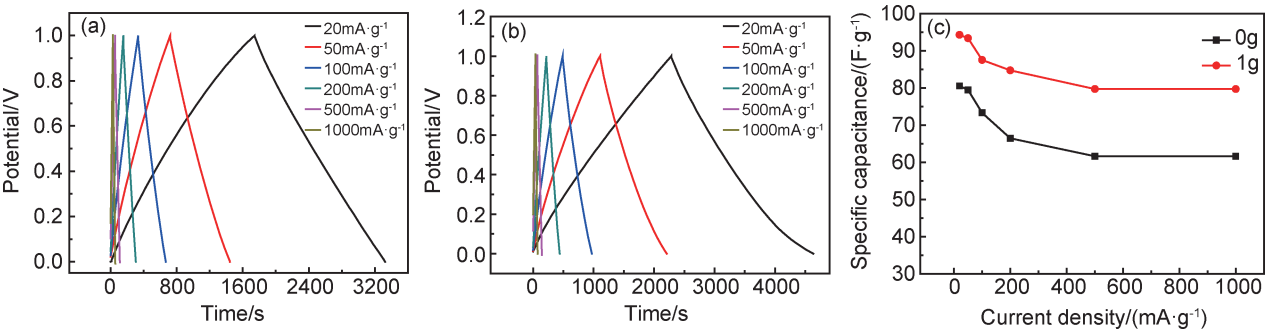


图 8 多孔 TiN 粉体的恒流充放电及比电容与电流密度关系曲线 (a)0g P123 恒流充放电曲线;
(b)1.0g P12 恒流充放电曲线;(c)比电容与电流密度关系曲线

Fig. 8 GCD curves and relation curves of specific capacitance and current density of porous TiN powders
(a)GCD curves of 0g P123;(b)GCD curves of 1.0g P123;(c)relation curves of specific capacitance and current density

图 9 给出了采用两种多孔 TiN 粉体为电极扣式电池在 0.01~100kHz 的交流阻抗图谱。两个样品的 EIS 曲线均由高频区的半圆和低频区的斜直线组成,其中曲线在实轴上的截距代表着内在阻抗(R_1),半圆直径代表着电极/电解液界面上发生电化学反应中电荷转移阻抗(R_2),而直线代表着电极活性物质孔道中的电解液中离子扩散阻抗 W_1 ^[21-22]。图中不同曲线中半圆的直径和直线的斜率很相近,经拟合计算发现,未

引入 P123 时,样品的内在阻抗 R_1 为 1.1Ω, R_2 为 0.34Ω, W_1 为 2.5Ω;当引入 1.0g P123 时,样品的内在阻抗 R_1 减小为 0.9Ω, R_2 为 0.40Ω, W_1 为 0.06Ω。这可能是由于引入 P123 时粉体具有多级介孔结构,孔道结构相对合理有序,为在多孔电极中进行化学吸附反应提供了场所,电解液离子更易浸润到电极内部,利于电解液扩散和化学反应进行,进而减小内在阻抗与离子扩散阻抗。

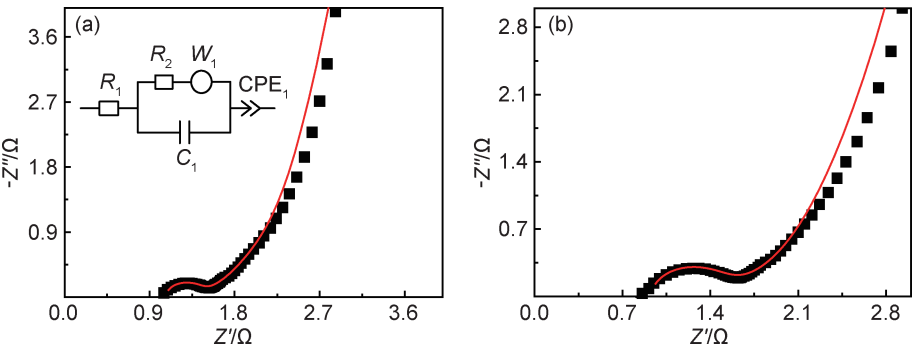


图 9 多孔 TiN 粉体的交流阻抗谱 (a)0g P123;(b)1.0g P123

Fig. 9 Nyquist plot of EIS of porous TiN powders (a)0g P123;(b)1.0g P123

将采用本方法制得的 TiN 粉体的电化学性能与文献报道的 TiN 材料进行比较,如表 2 所示。由表 2 可以

看出,相比之下,采用本方法多孔 TiN 的粉体具有较好电化学性能,表明其有作为电容器的电极材料的潜力。

表 2 氮化钛材料的电化学性能对比

Table 2 Comparison of electrochemical properties of TiN materials

Sample	Electrolyte	Electrochemical property	Reference
TiN nanoarray	1mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄	99.7mF · cm ⁻² at the current density of 2mA · cm ⁻²	[7]
TiN film	0.5mol · L ⁻¹ K ₂ SO ₄	12mF · cm ⁻² at the scan rate of 2mV · s ⁻¹	[9]
TiN microsphere	1mol · L ⁻¹ LiPF ₆	133F · g ⁻¹ at the scan rate of 2mV · s ⁻¹	[23]
TiN nanorod	2mol · L ⁻¹ KOH	38.5F · g ⁻¹ at the current density of 40mA · g ⁻¹	[24]
Porous TiN powder	1mol · L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	95F · g ⁻¹ at the current density of 20mA · g ⁻¹	This research

能量密度与功率密度是表征超级电容器性能的重要参数,根据式(5)和式(6)计算出两种多孔 TiN 粉体的能量密度和功率密度,绘制出的能量密度曲线如图 10 所示。

$$E = \frac{1}{2}C(\Delta U)^2 \tag{5}$$

$$P = \frac{E}{t} \tag{6}$$

式中: E 和 P 分别为能量密度和功率密度; C 为比电容; ΔU 为 GCD 测试时对应放电时间下的电势差; t 为放电时间。

多孔 TiN 粉体。引入模板剂 P123 对多孔 TiN 粉体物相和晶粒尺寸基本没有影响。引入 P123 后 TiN 粉体中孔径尺寸为 10~50nm 孔结构增多,存在孔径大小为 2~3nm 的孔结构,同时多孔 TiN 粉体内部孔道规则有序。

(2)未引入 P123 样品在电流密度为 20mA · g⁻¹ 时比电容为 81F · g⁻¹,内在阻抗 R_i 为 1.1Ω,离子扩散阻抗 W_i 为 2.5Ω。引入 P123 后样品的比电容提升到 95F · g⁻¹,内在阻抗 R_i 和离子扩散阻抗 W_i 减小,分别为 0.9Ω 和 0.06Ω。这说明多孔 TiN 粉体中具有有序多级介孔结构,有助于提高 TiN 粉体电化学性能。

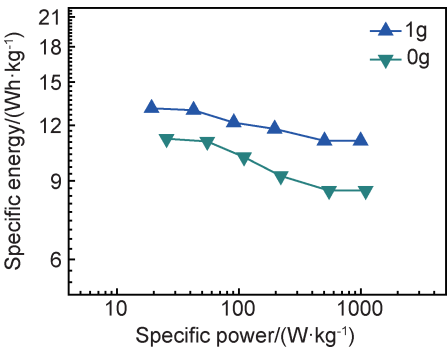


图 10 多孔 TiN 粉体的能量密度曲线

Fig. 10 Ragone curves of porous TiN powders

由图 10 可以看出,随着功率密度增加能量密度缓慢减小,其中,对于未引入 P123 合成的样品,当功率密度由 25.5W · kg⁻¹增加到 1100W · kg⁻¹时,能量密度由 11.2Wh · kg⁻¹降低到 8.6Wh · kg⁻¹。而对于引入 P123 合成的样品,其功率密度由 19.2W · kg⁻¹增大到 1000W · kg⁻¹时,而能量密度由 13.1Wh · kg⁻¹减小到 11.1Wh · kg⁻¹。可以看出,引入 P123 后合成多孔 TiN 粉体的能量密度与功率密度均有提高。

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法结合氨气还原氮化可以合成

参考文献

[1] 金英华. 超级电容器的性能研究与状态分析[D]. 大连:大连理工大学, 2013.
JIN Y H. Performance research and state analysis of supercapacitor[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

[2] LU X F, LI G R, TONG Y X. A review of negative electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Science China Technological Sciences, 2015, 58(11):1799-1808.

[3] LEE S W, YABUUCHI N, GALLANT B M, et al. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(7):531-537.

[4] 常月琪,董杉木,周新红,等. 纳米结构过渡金属氮化物用于电化学储能器件[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8):1248-1258.
CHANG Y Q, DONG S M, ZHOU X H, et al. Nano-structured transition metal nitrides for electrochemical energy storage devices [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2016, 44(8):1248-1258.

[5] MOON G D, JI B J, DAHL M, et al. Nitridation and layered assembly of hollow TiO₂, shells for electrochemical energy storage[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(6):848-856.

[6] LU X H, WANG G M, ZHAI T, et al. Stabilized TiN nanowire arrays for high-performance and flexible supercapacitors [J]. Nano Letters, 2012, 12(10):5376.

- [7] XIE Y B, WANG Y, DU H X. Electrochemical capacitance performance of titanium nitride nanoarray[J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2013, 178(20):1443-1451.
- [8] ZHU D Z, WANG Y W, GAN L H, et al. Nitrogen-containing carbon microspheres for supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 158:166-174.
- [9] ACHOUR A, PORTO R L, SOUSSOU M A, et al. Titanium nitride films for micro-supercapacitors; effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300:525-532.
- [10] 张荣国,熊洪超,雷家珩,等. 介孔材料的应用前景及其研究进展[J]. *无机盐工业*, 2005, 3(6):5-7.
ZHANG R G, XIONG H C, LEI J H, et al. The latest research development of mesoporous materials and their application prospect[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2005, 3(6):5-7.
- [11] 秦勇,储富强,陶永新,等. 一种球形金属氮化物材料及其制备方法与应用: CN103021672A[P]. 2013-04-03.
QIN Y, CHU F Q, TAO Y X, et al. A spherical metal nitride material and its preparation and application; CN 103021672A [P]. 2013-04-03.
- [12] JUN Y S, HONG W H, ANTONIETTI M, et al. Mesoporous, 2D hexagonal carbon nitride and titanium nitride/carbon composites[J]. *Advanced Materials*, 2010, 21(42):4270-4274.
- [13] RAMASAMY E, JO C, ANTHONYSAMY A, et al. Soft-template simple synthesis of ordered mesoporous titanium nitride-carbon nanocomposite for high performance dye-sensitized solar cell counter electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(9):1575-1582.
- [14] 刘会兴. 氮气还原氮化法制备介孔 TiN 粉体的研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016.
LIU H X. Synthesis of mesoporous TiN powder via ammonia reduction nitridation reaction [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2016.
- [15] 黄丛聪. 掺杂微/介孔碳材料用于超级电容器的性能研究[D]. 沈阳:东北大学, 2014.
HUANG C C. Research on the performance of the doped micro/mesoporous carbons for supercapacitors [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [16] 商超群,杨海燕,周新红,等. 同轴静电纺丝法制备 TiN@MnO 纤维及其电化学性能研究[J]. *电化学*, 2012, 18(3):257-263.
SHAN C Q, YANG H Y, ZHOU X H, et al. Preparation and electrochemical performance of TiN@MnO fibers by coaxial electrospinning[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(3):257-263.
- [17] MADHUGIRI S, SUN B, SMIRNIOTIS P G, et al. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2004, 69(1):77-83.
- [18] CHOI D, KUMTA P N. Nanocrystalline TiN derived by a two-step halide approach for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12):A2298-A2303.
- [19] WANG D W, LI F, LIU M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(2):373.
- [20] 米娟,李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算[J]. *电源技术*, 2014, 38(7):1394-1398.
MI J, LI W C. Capacitance calculation of supercapacitors based on different test technologies [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, 38(7):1394-1398.
- [21] ZHOU K, ZHOU W J, YANG L J, et al. Ultrahigh-performance pseudocapacitor electrodes based on transition metal phosphide nanosheets array via phosphorization: a general and effective approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(48):7530-7538.
- [22] SUN G H, LI K X, SUN C G. Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010, 128(1/3):56-61.
- [23] DONG S M, CHEN X, GU L, et al. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(1):93-98.
- [24] SUN D F, LANG J W, YAN X B, et al. Fabrication of TiN nanorods by electrospinning and their electrochemical properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184:1333-1338.
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51272066,51472072);河北省自然科学基金资助项目(E2013209183);华北理工大学青年科学研究基金资助项目(Z201413)
- 收稿日期:**2018-05-10;**修订日期:**2018-08-27
- 通讯作者:**魏恒勇(1981—),男,博士,教授,主要从事氮化物材料合成及应用研究,联系地址:河北省唐山市曹妃甸新城渤海大道21号华北理工大学(063210),E-mail:why_why2000@163.com

(本文责编:杨雪)