

静电纺丝结合还原氮化法制备多孔 TiN 纤维及其电化学性能

吕东风^{1,2}, 卜景龙^{1,2}, 魏恒勇^{1,2}, 崔 燧^{1,2}, 倪 洁^{1,2}, 刘 盼^{1,2}
刘会兴^{1,2}, 魏颖娜^{1,2}, 张利芳^{1,2}

(1. 华北理工大学, 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)

摘 要: 采用静电纺丝结合还原氮化法制备多孔 TiN 纤维, 利用 XRD、SEM、TEM 和 N₂ 吸脱附等分析其结构, 使用循环伏安和充放电测试其电化学性能。结果表明, 纤维为立方 TiN 相, 纤维连续, 存在较为丰富的介孔结构, 其比表面积为 21.55 m²/g。样品在不同扫率下的 CV 曲线均呈类矩形, 由电流密度为 20 mA/g 时 GCD 曲线计算其比电容为 24.03 F/g, 在电流密度为 50 mA/g 时, 经 4500 次充放电循环后样品的比电容仍能保持 90% 以上, 当功率密度为 20 W/kg 时, 样品的能量密度为 3.3 Wh/kg。因此, 采用本方法制备的多孔 TiN 纤维在超级电容器领域具有应用潜力。

关键词: 多孔 TiN 纤维; 静电纺丝; 还原氮化; 电化学性能

中图分类号: O614.41⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3135-06

一维纳米材料由于具有较高的比表面积, 易于与电解液形成较大接触面积, 有利于离子的扩散, 在电化学能源存储、电池电极和电解液隔膜方面具有较深厚的应用潜力^[1]。其中, 多孔纤维材料不仅具有高的比表面积, 而且其具备的量子限制效应还可以限制电子平均自由程, 使得电子在多孔纤维结构中的传输速度进一步得到提高^[2-4]。为此, 制备具有优异电化学性能并适用于新能源领域的多孔纤维研究成为当前热点之一。

过渡金属氮化物因其优异的性能而被广泛地研究。作为其中的典型, 氮化钛 (TiN) 具有高熔点 (2950 °C)、高硬度 (20 GPa) 和高电导率 (5×10⁴ Ω⁻¹ cm⁻¹)^[5], 以及优异的电化学性能和耐腐蚀性^[6], 具有作为超级电容器电极材料的应用潜力^[7-9]。

然而, 目前人们对于多孔 TiN 纤维的研究还不甚全面, 对于多孔 TiN 纤维在电化学方面的应用还有待进一步开发与研究。例如, 采用静电纺丝法制备出的 TiN 纤维多为实心, 缺乏孔道结构^[10]。李和平^[11]以钛酸四丁酯为原料, 采用静电纺丝法制备出 TiO₂ 纤维, 然后经氨气还原氮化制备出长度可达几百微米并且表面连续光滑的纤维。孙东飞^[12]通过静电纺丝技术结合

高温氮化技术制备了 TiN 纳米纤维, 制备出的氮化钛纤维直径最大为 170 nm, 长度较之 TiO₂ 纤维有所增加, 表面没有出现明显孔洞结构; 同时在 40 mA/g 的电流密度下测试表明, 800 °C 氮化制备的 TiN 电极的电容为 24.0 F/g, 随着还原氮化温度升高比电容显著降低。又如 Xihong Lu 等^[13]采用两步法先在碳布上面生长出 TiO₂ 纳米线, 然后经氨气还原氮化制备出 TiN 纳米线, 进行电化学测试发现: 采用 TiN 纳米线制备出的柔性全固态超级电容器具有优异的体积比电容 0.33 F/cm³、较高的体积能量密度 0.05 mWh/cm³ 和良好的循环稳定性。

在静电纺丝法的基础上, 通过选择合适的前驱体原料或者利用分相原理可以制备多孔纤维, 例如, Xia 等^[14]基于静电纺丝技术成功合成了 TiO₂ 多孔纤维。为此, 本实验以钛酸正四丁酯为钛源, 制备出前驱体溶液, 采用静电纺丝法制备出多孔 TiO₂ 前驱体纤维, 然后经 900 °C 还原氮化制备出多孔 TiN 纤维, 并采用一系列的测试方法对其微观结构和电化学性能进行表征。

1 实 验

收稿日期: 2016-10-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51272066, 51302064); 河北省自然科学基金 (E2013209183); 华北理工大学科学研究基金 (Z201413)

作者简介: 吕东风, 男, 1990 年生, 硕士生, 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063009, 电话: 0315-2592355, E-mail: 18232596467@163.com

实验原料为钛酸正四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti, Ti(OBU)₄)、无水乙醇 (EtOH)、乙酸 (C₂H₄O₂, HAC)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP, M_w=1 300 000, K 值为 88~96)。以上药品均为分析纯。氮气纯度 99.999%、氦气纯度 99.999%。

实验过程为先量取 10 mL 无水乙醇于 A 烧杯中, 然后加入 1 g PVP 和 1.8 mL DMF 搅拌均匀。在 B 烧杯中加入 7.5 mL 钛酸正四丁酯、15 mL 乙酸和 15 mL 无水乙醇, 并搅拌均匀。然后将 B 烧杯溶液倒入 A 烧杯中, 再加入 2 g PVP 以增加纺丝液粘度, 将混合溶液搅拌均匀得到前驱体纺丝液。

通过单轴静电纺丝法制备 TiO₂ 纤维前驱体。纺丝参数为固化距离 20 cm, 进料速度 1.0 mL/h, 纺丝电压 10 kV。将制备的 TiO₂ 纤维前驱体在 600 °C 下进行预煅烧处理, 升温速率为 3 °C/min, 保温 30 min, 从而得到多孔 TiO₂ 纤维。将制备的 TiO₂ 纤维在氨气气氛下 900 °C 还原氮化 2 h 得到多孔 TiN 纤维。加热前抽真空并通入氮气以排除管内空气, 加热到 300 °C 时通入 400 mL/min 的氨气, 并停止通入氮气; 当升温至 500 °C 时, 将氨气流量调为 800 mL/min。待保温结束之后, 温度降至 500 °C 时, 将氨气流量调节为 400 mL/min。当温度降至 300 °C 时, 通入 80 mL/min 的氮气, 并停止通入氨气。

利用日本理学株式会社生产的 X 射线衍射仪 (型号: D/MAX2500 PC) 分析所得产物的物相组成。采用带有 Noran 7X 型能谱仪 (EDS) 的日本日立公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测所合成纤维的形貌并且进行微区成分分析。采用日本电子株式会社生产的 JEM-2010 型透射电子显微镜观测纤维的形貌, 并进行选区电子衍射分析。采用美国麦克 Micromeritics ASAP 2460 型比表面和孔径分布测定仪, 测定多孔纤维的氮气吸附/脱附等温线, 并采用 BET 法计算样品的比表面积, 用 BJH 法计算样品的孔径分布。以氮气为吸附质, 在液氮温度下进行测试。测定前样品于 150 °C 下脱气 4 h。

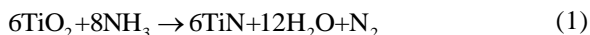
将 TiN 纤维材料制备成两个相同电极, 然后组装成纽扣电容, 采用上海辰华 CHI604E 型电化学工作站和蓝电电池测试系统 CT2001A, 利用 CV (循环伏安) 法和 GCD (恒流充放电) 法对制备的纤维进行电化学性能表征测试。

纽扣式电容制备过程如下: 将制备的 TiN 纤维作为活性物质与乙炔炭黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 16:3:5 混合均匀后涂在泡沫镍上, 于 80 °C 下干燥 24 h, 利用压片机于 10 MPa 下压制成型。采用两个相

同的 TiN 电极片组装为 LIR2032 型纽扣式超级电容器, 电解液为 1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液, 隔膜为聚丙烯。

2 结果与讨论

采用静电纺丝法制备 TiO₂ 前驱体纤维 900 °C 氮化后, 纤维宏观表现为黑色。为了探明其物相组成, 用 XRD 进行物相分析, 测试结果如图 1 所示。可以看出, 产物的 XRD 图谱中存在一系列较为尖锐的特征衍射峰。与 PDF 卡片 38-1420 对照发现, 这些衍射峰分别对应立方 TiN 晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。说明 TiO₂ 纤维与 NH₃ 发生如式 (1) 所示的还原氮化反应, 得到了结晶性良好的 TiN 纤维^[15]:



经计算其晶胞常数为 0.4217 nm, 与 TiN 的标准值 0.4238 nm 相差不大。

图 2 为采用静电纺丝法制备的 TiO₂ 前驱体纤维经 900 °C 氨气还原氮化后得到的 TiN 纤维的 SEM 照片。可以看出, 制备的 TiN 纤维呈连续的一维结构, 纤维之间没有发生粘连现象, 且相互独立。纤维直径较为均匀, 平均直径约为 230 nm。纤维表面粗糙不平, 纤维中出现了较为丰富的孔洞, 平均孔径约为 50 nm。在预煅烧过程中随着 PVP 的氧化, 纤维变细, 然后经过还原氮化后 TiO₂ 逐渐被还原生成 TiN 晶粒, 并随着其晶粒生长、堆积, 进而出现孔洞结构^[16], 孔洞的存在有助于电解液中离子传输和吸附^[17]。

为进一步观察制备出的 TiN 纤维的结构, 利用 TEM 对纤维进行形貌和结构的表征, 同时对样品进行电子衍射测试, 并采用 EDS 能谱对纤维进行元素组成分析, 其结果如图 3 所示。

从 TEM 照片可以看出, TiN 纤维的一维结构明显, 纤维由细小的晶粒堆积而成, 因此在纤维内部产生孔洞结构, 孔隙分布较为均匀, 其平均孔径大约为 17 nm, 孔结构的存在有利于离子的传输和阴阳离子的附

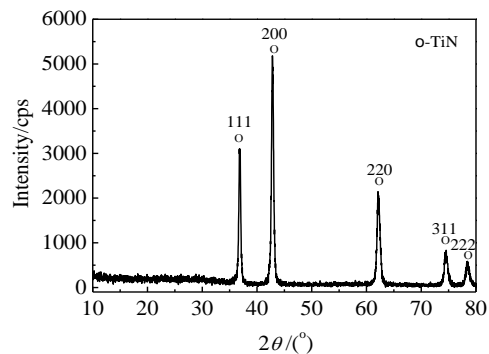


图 1 TiN 纤维的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of TiN fibers

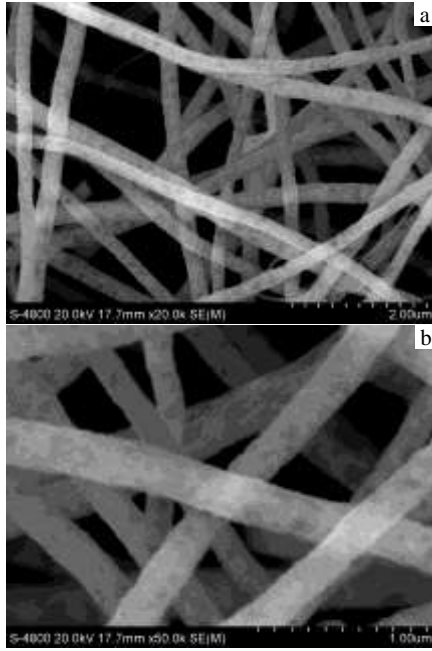


图 2 TiN 纤维的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of TiN fibers

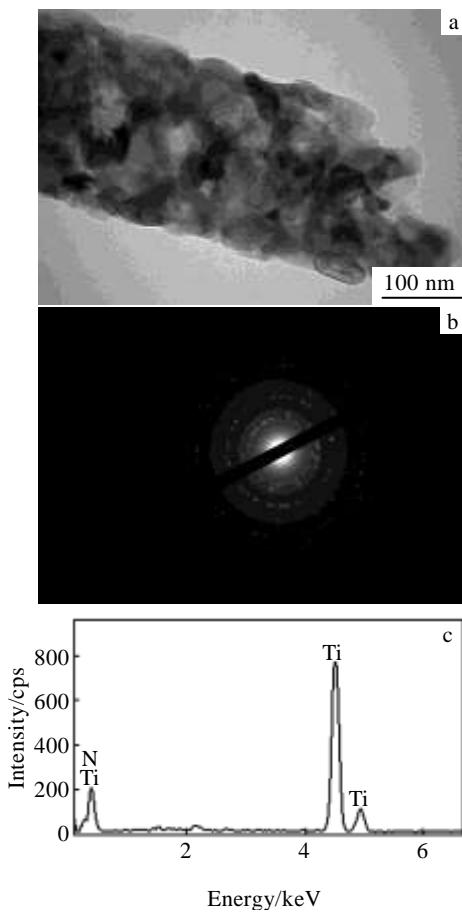


图 3 TiN 纤维的 TEM 照片、SAED 花样和 EDS 能谱
Fig.3 TEM image (a), SAED pattern (b), and EDS result (c) of TiN fibers

着, 有助于增大比电容^[18]。从电子衍射分析表明, 纤维呈现明显的结晶态, 电子衍射花样由许多衍射斑点组成不连续的同心圆环, 因此纤维是多晶结构, 对应于立方 TiN 晶型^[16]。在 EDS 能谱中只观测到 Ti 元素和 N 元素, 而没有出现 O 元素。这表明 TiO₂ 被氨气完全还原, 经组分分析, Ti:N 的原子比为 57:43, 与纯相的 TiN 的 XRD 数据吻合, 比值接近 TiN 的化学计量比 1:1, 说明制备的产物为 TiN 纤维。

图 4 为制备的 TiN 纤维的 N₂ 吸附脱附曲线和 BJH 脱附孔径分布曲线。由吸附脱附曲线可以看出, 曲线呈 IV 型平缓等温线, 在 P/P₀ 为 0.1~0.7 时, TiN 纤维表现出明显的 N₂ 吸附量增加。在 P/P₀ 为 0.7~0.9 时为介孔吸附, 对应于 H4 型回滞环, 表明 TiN 纤维孔类型是一些类似由层状结构形成的尺寸均匀的狭缝孔^[19]。由 BJH 孔径分布曲线图可以计算出纤维的 BET 比表面积为 21.55 m²/g, 总孔容为 0.06589 cm³/g, 孔径分布范围在 4~50 nm 之间, 平均孔径为 13.2 nm。这种结构更有利于电量存储和离子传输, 同时更加有利于电解液和电极材料的充分接触, 从而提高其作为超级电容器电极材料的电化学性能^[20]。

图 5a 是 TiN || TiN 在不同扫描速率下的 CV 曲线。从图中可以看出, 在 0.0~0.8 V 电压范围内, CV 曲线在 2~200 mV/s 的扫速下, 都能保持较好的类矩形形

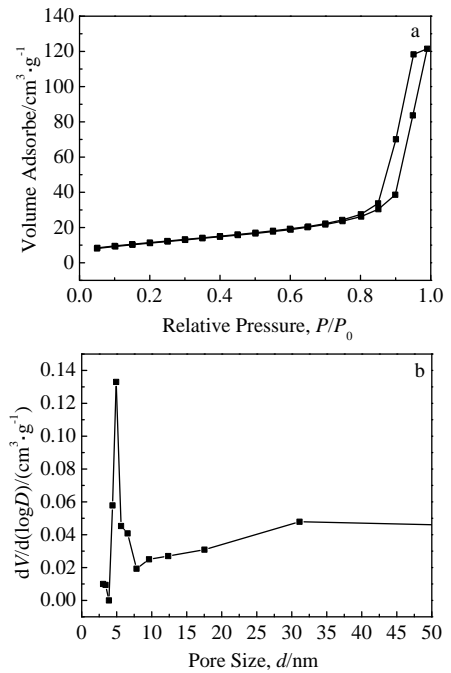


图 4 TiN 纤维的 N₂ 吸附脱附曲线和孔径分布曲线
Fig.4 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of TiN fibers (a) and their pore-size distribution (b)

状，没有明显的氧化还原峰。在较低的扫速下，CV 曲线中没有出现峰值。表明此时没有发生氧化还原反应，这说明该器件具有双电层电容性能^[12]。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，其表面容易发生极化反应，在电极/电解液表面对离子会表现出强大的亲和性。在这个窗口电压范围内，电极的电离状态是相对稳定的，因此，CV 曲线上没有明显的氧化还原峰。但 TiN 作为过渡金属氮化物其表面容易发生化学吸附反应，使其具有赝电容性能，其过程如下：



说明该器件可能由双电层电容和赝电容共同组成^[21]，而 TiN 纤维具有的孔结构能够促进电解液中 Na⁺ 的化学吸附反应，从而赋予该器件具有优异的电化学可逆性和倍率性能，如图 5b 所示，TiN || TiN 在 200 mV/s 的扫描速率下其比电容保有率仍大于为 85%。通过图 5c 中的 TiN || TiN 在不同电流密度下的恒流充放电曲线计算可得，该器件在电流密度为 20、50、100 和 200 mA/g 时的比电容分别为 24.03、22.43、21.35 和 20.58 F/g。这表明多孔 TiN 纤维的比电容略高于实心 TiN 纤维^[12]。这主要得益于多孔 TiN 纤维自身较高电导率和

较多的孔洞结构可以为粒子的传输提供快捷的通道，使有效电荷传输和电解液的扩散速率提高^[13,22]。由图 5d 可知，在功率密度为 20 W/kg 时能量密度为 3.3 Wh/kg，而在功率密度为 200 W/kg 时能量密度仍能保持 2.9 Wh/kg，图中曲线斜率基本不变，说明该器件电容器性能很好。综合考虑各方面因素 TiN 具有优异的超级电容器性能。

内阻和循环稳定性是电容器的一个指标参数，图 6 为组装好的器件的交流阻抗谱和循环稳定性分析。从图 6a 中可以看出，整个器件的电阻较小，约为 1.75 Ω，正是因为这样使得该器件具有非常高的功率密度。从图 6b 中可以看出，在电流密度为 50 mA/g 下，器件经历 4500 次充放电循环后，比电容仍在 90 % 以上，比电容几乎没有衰减，其循环稳定性优于实心 TiN 纤维^[12]。这进一步说明组装的器件循环稳定性良好，同时也是由于多孔 TiN 具有很好的物理化学以及结构稳定性，在充放电循环过程中几乎不发生电化学溶解和结构坍塌，这一点从循环充放电 4500 次后，样品的阻抗谱（图 6c）中得到证实，其内电阻仅为 2.5 Ω。这表明多孔 TiN 纤维作为电极材料适合于组装成长寿命超级电容器。

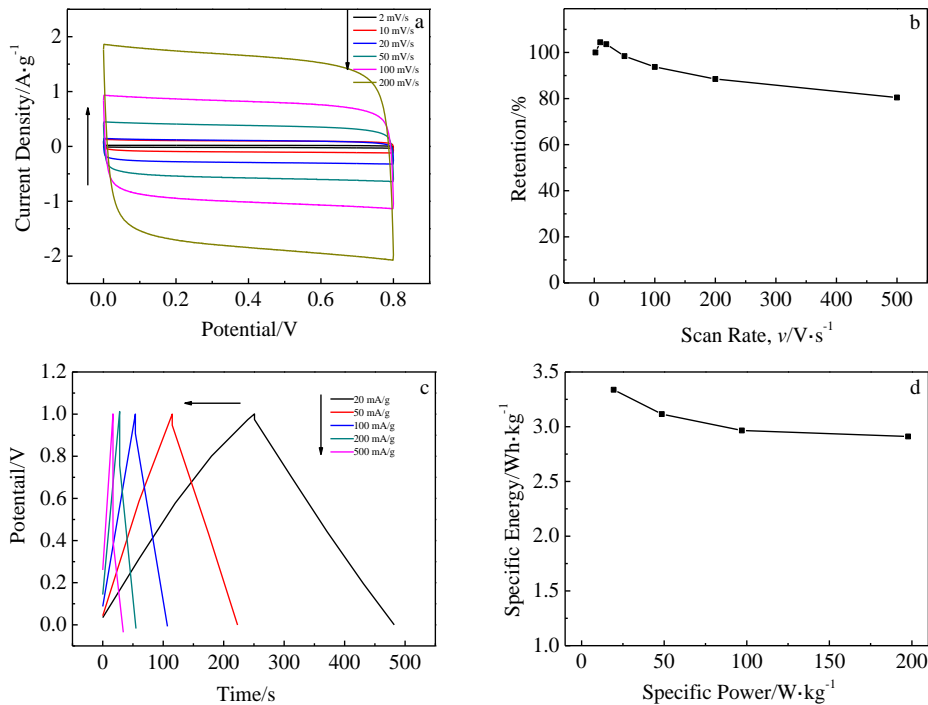


图 5 TiN||TiN 不同扫描速率下循环伏安曲线，TiN||TiN 倍率曲线，TiN||TiN 不同电流密度下充放电曲线，TiN||TiN 的 E-P 曲线
Fig.5 CV curves collected at different scan rate for the TiN||TiN devices (a), capacitance retention of TiN || TiN devices with increasing the scan rate (b), galvanostatic charge/discharge curves of TiN||TiN devices (c), and ragone plot of TiN || TiN devices (d)

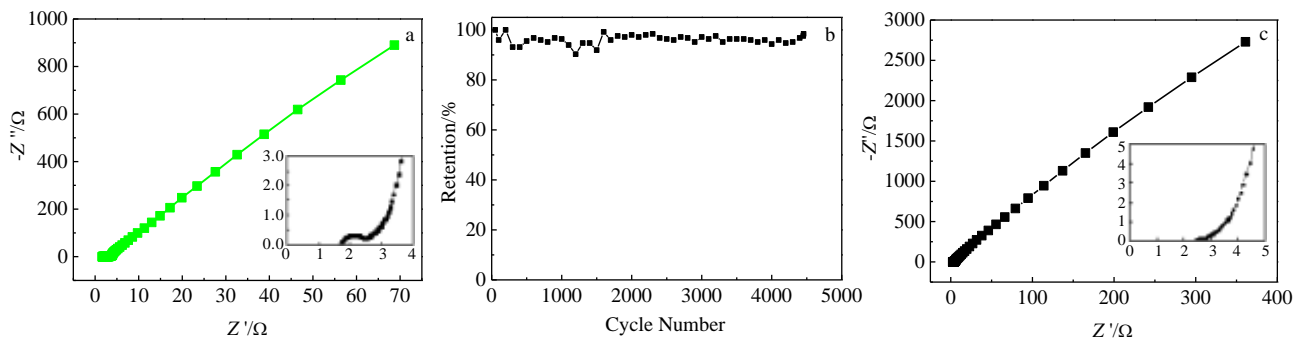


图 6 TiN||TiN 交流阻抗谱分析, TiN||TiN 循环稳定性分析, 和 TiN||TiN 测循环寿命后交流阻抗谱分析

Fig.6 Impedance spectra of TiN || TiN devices (Inset shows the zoom-in view of the impedance spectra in the high frequency region) (a), cycling performance of TiN || TiN devices at a current density of 50 mA/g for 4500 cycles (b), and impedance spectra of TiN || TiN devices (Inset shows the zoom-in view of the impedance spectra in the high frequency region after 4500 times cycles) (c)

3 结 论

1) 制备纤维为立方 TiN 晶相, 纤维连续性好, 呈现多孔结构, BET 比表面积为 $21.55 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 13.2 nm 。

2) 当扫描速率为 200 mV/s 时样品的 CV 曲线仍呈现类矩形形状。由电流密度为 20 mA/g 下的 GCD 曲线计算其比电容为 24.03 F/g , 而且内阻仅为 1.75Ω , 功率密度很大。经 4500 次循环充放电后比电容保有率在 90% 以上, 说明其稳定性较好。

参考文献 References

- [1] Sundaramurthy Jayaraman, Vanchiappan Aravindan, Palaniswamy Suresh Kumar *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6: 8660
- [2] Gu Y, Kuskovsky Igor L, Yin M *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(17): 3833
- [3] Gasparotto A, Barreca D, Maccato C *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(9): 2813
- [4] Yin Y, Talapin D. *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(7): 2484
- [5] Fischer A, Müller J O, Antonietti M *et al.* *Acs Nano*[J], 2008, 2(12): 2489
- [6] Han Pengxian, Yue Yanhua, Wang Xiaogang *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(22): 24 918
- [7] Olowolafe J O, Li Jian, Mayer J W *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1991, 58(5): 469
- [8] Hu J, Lu Q, Tang K *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(2): 430
- [9] Anna Fischer, Jens Oliver Muller, Markus Antonietti *et al.* *American Chemical Society*[J], 2008, 2(12): 2489
- [10] Cui Qizheng(崔启征), Dong Xiangting(董相廷), Yu Weili(于伟利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(7): 1167
- [11] Li Heping(李和平). *Studies on Electrospinning Preparation and Properties of Ti-based ceramic nanofibers*(Ti 基功能陶瓷纳米纤维的电纺丝法制备与性能)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013: 40
- [12] Sun Dongfei(孙东飞). *Fabrication of One-Dimensional Nanomaterials and Their Electrochemistry Properties Based on Electrospinning*(基于静电纺丝技术构筑一维纳米材料及其电化学性能研究)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2011: 27
- [13] Lu Xihong, Wang Gongming, Zhai Teng *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(10): 5376
- [14] Li Dan, Xia Younan. *Nano Letters*[J], 2003,3(4): 555
- [15] Kamiya K, Yoko T, Bessho M. *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22(3): 937
- [16] Shang Chaoqun(商超群). *Core-Shell Fibers Prepare by Coaxial Electrospinning for High-Performance Capacitors*(同轴静电纺丝制备芯壳结构高能电容器电极材料及研究)[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2012: 19
- [17] Oyama S T, Santhanam A T, Sr T C W *et al.* *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*[M]. London: Blackie Academic and Professional, 1996
- [18] Jiang Hongbo(姜洪波), Gao Lian(高 濂), Li Jingguo(李景国). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003(02): 495
- [19] Liu Yurong (刘玉荣). *Synthesis and Application of*

- Mesoporous Carbon Materials*(介孔碳材料的合成及应用)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012
- [20] Zhou Xinhong, Shang Chaoqun, Gu Lin *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2011, 3(8): 3058
- [21] Choi D, Kumta P N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 153(12): 2298
- [22] Moon G D, Ji B J, Dahl M *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(6): 848

Synthesis of Porous TiN Fiber via Reduction-nitridation Based on Electrospinning and Its Electrochemical Performance

Lv Dongfeng^{1,2}, Bu Jinglong^{1,2}, Wei Hengyong^{1,2}, Cui Yi^{1,2}, Ni Jie^{1,2}, Liu Pan^{1,2}
Liu Huixing^{1,2}, Wei Yingna^{1,2}, Zhang Lifang^{1,2}

(1. North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

(2. Hebei Province Key Laboratory of Inorganic Non-metallic Materials, Tangshan 063009, China)

Abstract: The porous titanium nitride fibers were prepared by electrospinning combined with reduction-nitride process. The structure of the prepared fibers was characterized by XRD, SEM, TEM and BET. And the electrochemical property was tested by cyclic voltammetry and charge-discharge measurements. The results show that the synthesized TiN continuous fiber is cubic TiN phase, and there exists abundant mesoporous structure. The specific surface area of the fiber is 21.55 m²/g. The CV curves at different scan rates are similar to a rectangle. The specific capacitance is 24.03 F/g when the current density is 20 mA/g. When the current density is 50 mA/g, the specific capacitance remains above 90 % after charge-discharge measurement for 4500 times. Moreover, when the power density is 20 W/kg, the energy density is 3.3 Wh/kg. In summary, the porous TiN fibers have great potential application in the field of super capacitor.

Key words: porous TiN fiber; electrospinning; reduction nitridation; electrochemical performance

Corresponding author: Lv Dongfeng, Candidate for Master, College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, P. R. China, Tel: 0086-315-2592355, E-mail: 18232596467@163.com